Étude de la diffusion et de la solubilité de l'hydrogène en surface et subsurface du nickel monocristallin : approches numériques et expérimentales

Caroline Traisnel

▶ **To cite this version:**

Caroline Traisnel. Étude de la diffusion et de la solubilité de l'hydrogène en surface et subsurface du nickel monocristallin : approches numériques et expérimentales. Matériaux. Université de La Rochelle, 2022. Français. NNT : 2022LAROS033 . tel-04121848

HAL Id: tel-04121848
https://theses.hal.science/tel-04121848

Submitted on 8 Jun 2023

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

La Rochelle Université

Ecole doctorale EUCLIDE

THESE DE DOCTORAT

présentée par **Caroline TRAISNEL**

Soutenance prévue le 18 juillet 2022

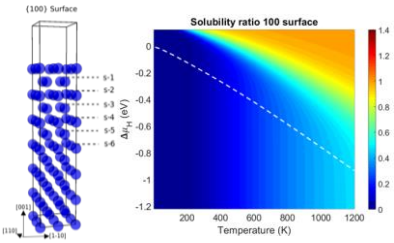
pour le titre de Docteure de l'Université de La Rochelle

Discipline : **Génie des Matériaux**

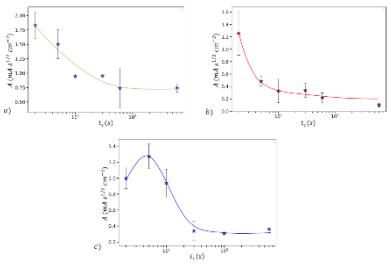
Etude de la diffusion et de la solubilité de l'hydrogène en surface et subsurface du nickel monocristallin : approches numériques et expérimentales

Hydrogen diffusivity and solubility at the surface and subsurface of nickel single crystals, confronting numerical and experimental approaches

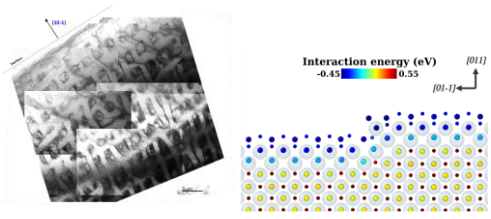
---



Atomistic approach on perfect surfaces



Electrochemical approach on real surfaces



Hydrogen-surface-plasticity interactions

Composition du Jury :

Rapporteur.e.s :	
Sandrine BROCHARD	Professeure, Institut Pprime, Université de Poitiers
Vincent MAURICE	Directeur de Recherche CNRS, IRCP, Chimie ParisTech
Examinateur.rices :	
Olivier DEVOS	Professeur, I2M, Université de Bordeaux
Poulumi DEY	Assistant Professor, Delft University of Technology
Mira TODOROVA	Head of research group, Max-Planck Institut Dusseldörf
Céline VARVENNE	Chargée de recherche CNRS, CINaM, Aix Marseille Université
Directeur.rice.s de thèse :	
Arnaud METSUE	Maître de conférence, LaSIE, La Rochelle Université
Xavier FEAUGAS	Professeur, LaSIE, La Rochelle Université
Jamaa BOUHATTATE	Maîtresse de conférence HDR, LaSIE, La Rochelle Université
Encadrant.e.s invité.e.s :	
Abdelali OUDRISS	Maître de conférence, LaSIE, La Rochelle Université
Marie LANDEIRO DOS REIS	Maîtresse de conférence, LaSIE, La Rochelle Université

A Arnaud

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier vivement Sandrine Brochard et Vincent Maurice d'avoir accepté d'être rapporteur.e.s de ce manuscrit. Vos retours minutieux et pertinents ont assurément contribué à son enrichissement. Je remercie également les examinateur.rice.s Céline Varvenne, Poulumi Dey, Mira Todorova, et Olivier Devos, président du jury. Je suis très honorée que vous ayez accepté d'évaluer ces travaux. Les questions que vous avez soulevées ont permis des échanges passionnants lors de la soutenance et d'élargir les perspectives de ce sujet.

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du projet ANR CRACKHinit dont Arnaud Metsue était le porteur. A cette occasion, je remercie l'Agence Nationale de Recherche d'avoir financé ce projet, ainsi que l'Ecole Doctorale Euclide pour le support financier en fin de thèse suite à la pandémie.

Faire cette thèse au LaSIE fut une vraie chance, autant du point de vue du cadre de vie qu'offre La Rochelle, que de la qualité du cadre de travail au laboratoire permis par l'implication de nombreuses personnes. A ce titre, je tiens à remercier sincèrement l'ensemble de l'équipe technique : Cyril, Christelle, Bruno, Mathieu, Rémy, Guillaume et Stéphane ; ainsi que les équipes administratives du labo et de l'ED: Jennifer, Isabelle, Nadine, Camille, Karine, Samira et Jérémy. Vous avez toujours été présent.e.s pour la moindre de mes questions, merci pour votre aide au quotidien et votre sympathie.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire pour leur accueil et les échanges que l'on a pu avoir qui ont permis de réaliser cette thèse dans une atmosphère agréable et stimulante. J'adresse ici des remerciements tout particuliers à Patrick Girault, Antoine Falaize et Catherine Savall pour leur aide précieuse sur la théorie des phonons, la gestion des ressources de calcul scientifique et la formation en microscopie à force atomique, ce fut un plaisir de travailler avec vous. J'ai également pris grand plaisir à participer aux activités d'enseignement pendant ces années, et pour cela j'exprime ma reconnaissance à Josseline Balmain qui m'a encouragée et accompagnée sur ce chemin.

Cette thèse n'aurait pas eu la même saveur sans vous, et je pense ici aux (plus ou moins) jeunes collègues du LaSIE, du LIENSs, du L3I et du PELAGIS avec qui je garde de belles amitiés et des souvenirs mémorables : Walid, Julia et Louis (les galériens de 4e année !), Romain, Clara, Marie, Margot, Germain, Rachid, Guillaume, Hugo, Malo, BenBen, Livia, Dany, Lucas, Pierre, Dewis, Alexandre, Anaïs, Clémence, Magali, Yann, Etienne, Thomas, Julien, Mohcin, Ismaïl, Nadjib, Siva, Alice, Coco, Shadi, Rym, Kahina, Salah, tant d'autres… et toute la belle relève à qui je souhaite le meilleur! Merci d'avoir pavé cette thèse de vos sourires, de bières et de sorties surf sur l'île de Ré. Merci à l'ADocs et à l'ED d'avoir permis la plupart de ces belles rencontres.

J'exprime une profonde gratitude à ma famille et à mes proches amis qui m'ont accompagnée pendant ces années et jusqu'à la soutenance en y amenant les jolies couleurs du Nord, de Marseille et de Londres. Votre présence et vos mots ont été une ressource essentielle pour parcourir ce chemin. Merci à mes parents et à ma sœur pour leur soutien tout au long de mes études. Votre accueil m'a été d'un grand réconfort lors du premier confinement et pour la rédaction de ce manuscrit. J'adresse aussi mes remerciements à Romain, pour sa présence au quotidien, et d'avoir eu l'idée un jour de proposer une journée pull de Noël moche au LaSIE …!

« Last but not least », je tiens enfin à remercier chaleureusement l'équipe de direction et d'encadrement de ma thèse, à savoir Arnaud Metsue, Xavier Feaugas, Jamaa Bouhattate, Abdelali Oudriss et Marie Landeiro Dos Reis. Je vous remercie de votre exigence, de votre disponibilité et de votre soutien, aussi bien scientifique qu'humain. Votre confiance m'a donnée des ailes et permis de garder le cap malgré toutes les péripéties et le décès d'Arnaud. Merci pour les discussions passionnantes et passionnées qui ont largement contribué au bon avancement de ces travaux, et pour tout ce que vous m'avez transmis.

Mes dernières pensées vont à Arnaud, et sa famille dont la présence m'a beaucoup touchée en ce lundi 18 juillet …

Content

Introduction ... *1*

General introduction ... 1

Manuscript construction ... 4

General introduction (English version) ... 6

Manuscript construction (English version) ... 9

I. State of the art: on the flip side of hydrogen embrittlement ... *12*

I.1. Hydrogen state in nickel ... 15

I.2. Surfaces structure ... 28

I.3. Hydrogen-surface interactions ... 35

I.4. Hydrogen-subsurface interactions ... 51

I.5. Nickel behavior under cyclic solicitation ... 62

I.6. Conclusion ... 73

I.7. Conclusion (English version) ... 74

II. Methodology ... *76*

II.1. Numerical methods ... 79

II.2. Experimental methods ... 91

II.3. Approach graphic summary ... 109

III. Atomistic approach of the crystallographic orientation influence on the solubility and diffusion of hydrogen close to nickel surfaces ... *111*

III.1. Oriented supercells and hydrogen coverage ... 114

III.2. Hydrogen diffusion from the surface to the bulk ... 117

III.3. Surface impact on local hydrogen solubility ... 126

III.4. Finite temperature correction ... 140

III.5. Conclusions ... 154

III.6. Conclusions (English version) ... 155

IV. Electrochemical exploration of the surface crystallographic orientation impact on the hydrogen subsurface diffusivity 157

IV.1. Cathodic pre-treatment identification 160

IV.2. REH kinetic on oriented and oxide-free surfaces 165

IV.3. Surface preparation and pulsed technique final protocol 168

IV.4. Pulsed technique experimental curves 170

IV.5. Orientation effect on hydrogen apparent subsurface diffusivity 173

IV.6. Deepening H-{110} subsurface behavior 182

IV.7. Opening: coverage effect on H-subsurface diffusive behavior 190

IV.8. Conclusions 192

IV.9. Conclusions (English version) 194

V. Hydrogen-surface-plasticity interactions: on the impact of cyclic pre-deformation on hydrogen subsurface diffusivity 197

V.1. Deformation state characterization 200

V.2. Pre-deformation influence on H-{110} subsurface behavior 209

V.3. Hydrogen impact on deformation structures 219

V.4. Early stages of deformation exploration: a numerical opening 223

V.5. Conclusions 231

V.6. Conclusions (English version) 233

Conclusion and perspectives 236

General conclusion 236

Perspectives 239

General Conclusion (English version) 242

Perspectives (English version) 245

Annex 248

References 291

Introduction

General introduction

Le *Big Bang* a créé la matière et l'énergie qui constituent notre Univers. A l'origine de tous les autres éléments du tableau périodique par fusions successives, l'hydrogène est le premier élément à être apparu avec l'hélium. Il représente encore près de 71% de la masse de notre système solaire [1] et la matière principale des étoiles (Figure 0-1). La Terre présentant une composition différente, c'est l'oxygène qui y prédomine en quantité. Pour autant, combiné à d'autres éléments, l'hydrogène demeure très présent et essentiel : au travers de l'eau, dans son rôle dans les équilibres acidobasiques des organismes par le pH, ou encore dans la structure de l'ADN des organismes vivants.

Figure 0-1: Starry Night from Vincent Van Gogh 1889.

Aujourd'hui, l'hydrogène présente pour nous un nouvel intérêt d'une toute autre nature. Avec son potentiel énergétique et de stockage, il offre une belle opportunité d'alternative aux énergies fossiles en proposant par ailleurs une solution à l'intermittence des énergies renouvelables. Cependant, malgré ses promesses, l'hydrogène est également un élément fragilisant pour les structures métalliques à même de le stocker, étant à l'origine de la rupture prématurée par fissuration de certaines pièces. Ce phénomène appelé fragilisation par l'hydrogène (FPH) impacte déjà un grand nombre de secteurs industriels allant de l'aéronautique au nucléaire en passant par tout le secteur de la chimie. Depuis sa découverte au cours du XIXe siècle [2,3], plusieurs modèles explicatifs de la FPH ont émergé [4–7], mettant en exergue le rôle

central des interactions entre l'hydrogène et les défauts cristallins (intrinsèques et extrinsèques)[1]. Plus récemment, Kirchheim a proposé une vision thermodynamique qui unifie les mécanismes en jeu [8,9]. Il démontra que la présence du soluté diminue l'énergie de formation, de mobilité, d'interaction ou d'émission de ces défauts, allant des lacunes aux joints de grains en passant par les dislocations. Nonobstant, cette approche n'est pas suffisante pour expliquer la dynamique d'évolution des défauts (multiplication, propagation) amenant à la ruine du matériau. Les débats sur le caractère tantôt adoucissant, tantôt durcissant, ou d'autres effets *a priori* antagonistes de l'hydrogène, en sont une illustration [10]. De plus, au vu de l'amplitude des facteurs pouvant influer sur la fragilisation par l'hydrogène (illustrés en Figure 0-2), il demeure aujourd'hui difficile de l'expliquer de manière synthétique.

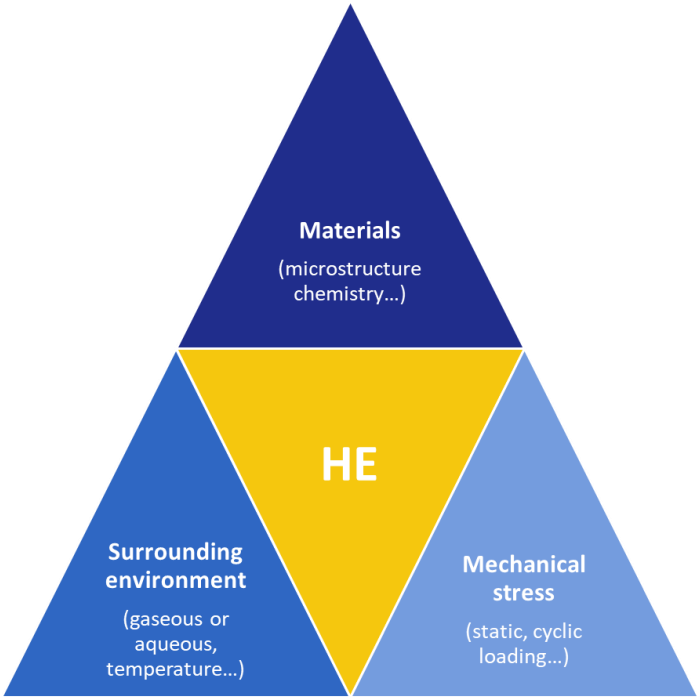


Figure 0-2 : Hydrogen Embrittlement (HE) interaction factors.

Depuis quelques années, une approche multi échelle de la compréhension de la FPH recouvrant de larges échelles d'espace et de temps est entreprise afin d'élucider les questions qui persistent. En alliant techniques numériques et expérimentales à différentes échelles (Figure 0-3), l'objectif est d'affiner les connaissances sur les interactions hydrogène-défauts-plasticité depuis l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle atomique. Toutefois, cette philosophie d'analyse reste complexe car les phénomènes en jeu à chaque échelle sont interdépendants voire même synergiques. En considérant les stades précoces de la FPH, cette approche se rationalise alors par l'étude de deux propriétés clefs que sont la solubilité et la diffusivité apparentes* du soluté

[1] Nous invitons le lecteur à se référer aux revues de Lynch [8], Nagumo [9], Fukai [10] et Roberston [11] pour une description détaillée et plus récente des mécanismes de FPH.

(*intégrant la notion de piégeage). Au niveau expérimental, l'étude de matériaux modèles s'avère également essentielle pour clarifier, parmi toute la zoologie de défauts présents dans les matériaux réels, leur impact propre sur l'hydrogène [11]. De plus, grâce aux puissances de calcul actuelles, ces systèmes modèles peuvent être en parallèle modélisés et analysés à l'échelle de plusieurs centaines (DFT) ou milliers d'atomes (statique ou dynamique moléculaire) selon la complexité du système étudié. Les outils numériques s'avèrent précieux dans l'interprétation des résultats expérimentaux donnant en particulier accès à des échelles difficilement questionnables par des expériences.

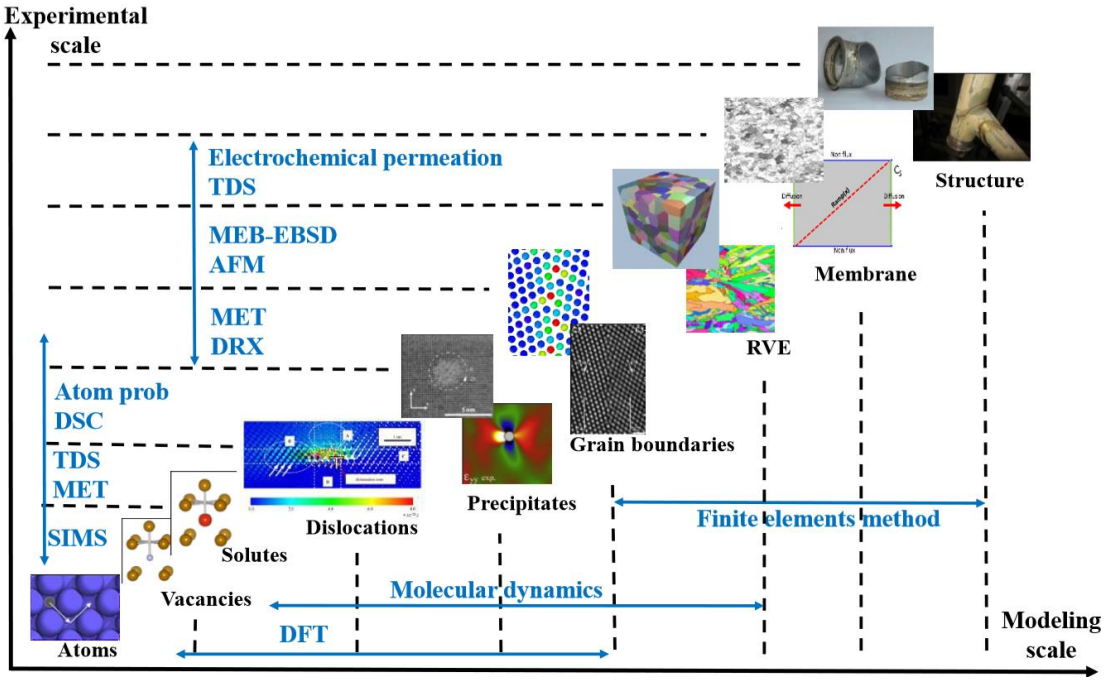


Figure 0-3 : Experimental and numerical approaches involved at different scales, from [12].

Sous leur apparente simplicité, les surfaces métalliques sont des défauts bidimensionnels qui nous laissent de nombreuses questions en suspens. Marquant la frontière physique entre les métaux et leur environnement, elles agissent en porte d'entrée des solutés vers le cœur du matériau. En plus de leurs propriétés mécaniques spécifiques et de leur grande réactivité, elles sont également lieu principal de l'endommagement par fissuration notamment en fatigue. Le projet ANR JCJC CrackHinit (2018-2022) dans lequel s'inscrit cette thèse vise à étudier les mécanismes physiques élémentaires impliqués dans la première étape des processus de fatigue en présence de l'hydrogène. L'objectif est d'évaluer l'effet des défauts de surface générés par une sollicitation mécanique cyclique (dislocations, des lacunes, bandes de glissement) sur la solubilité et la diffusivité de l'hydrogène en proche surface du nickel. Le nickel a été choisi dans cette étude du fait de sa large utilisation dans l'industrie comme matériau de base d'alliages. De plus, avec sa structure cristalline cubique à face centrée, les résultats obtenus ici pourraient être transposés aux éléments de même structure, notamment d'un point de vue mécanique (aciers austénitiques).

La première étape de ce projet, et principal sujet de cette thèse, requiert d'identifier l'effet de l'orientation cristallographique des surfaces sur nos propriétés d'intérêt. Pour cela nous étudions les surfaces modèles monocristallines {100}, {110} et {111} du nickel. Dans cette étude, approches numériques et expérimentales sont impliquées et confrontées, chacune correspondant à une échelle d'analyse. L'approche expérimentale consiste en un chargement en hydrogène par voie électrochimique pulsé proposé par Mc Kibben et Pound dans les années 80 [13,14]. Cette technique, peu utilisée d'après la littérature, sera une source d'informations à une échelle plutôt macroscopique voire microscopique (à l'aide d'approches modèles) tandis que l'approche numérique par calculs *ab initio* se réfèrera au comportement à l'échelle atomique de l'hydrogène en proche surface. La confrontation de ces deux échelles nous permettra de montrer les limites de descriptions trop réductrices de notre système et en particulier l'importance dans de futures études de considérer la dynamique d'un système soluté/défauts.

Manuscript construction

Ce manuscrit est construit en cinq chapitres. Le **chapitre I** débute par une synthèse des connaissances actuelles sur la diffusivité et la solubilité de l'hydrogène au cœur du nickel, mettant en avant l'impact des défauts cristallins sur ces grandeurs. Notre objet d'étude étant ici les surfaces monocristallines, nous apportons les éléments nécessaires à la compréhension de leur réactivité en milieu liquide ou gazeux en présentant la structure des surfaces et leurs défauts intrinsèques. Les interactions hydrogène-surface puis hydrogène-subsurface au travers des processus d'adsorption et d'absorption du soluté sont alors détaillées sous environnement gazeux et aqueux. Le dernier volet se concentre sur le comportement en chargement cyclique du nickel et les défauts émergeant notamment en surface ainsi que leur synergie avec le soluté.

Une fois les questions en suspens présentées dans l'état de l'art et le périmètre de notre étude défini, nous abordons dans le **chapitre II** la méthodologie mise en œuvre afin d'y apporter des éléments de réponses. Nous présentons les outils numériques mobilisés pour l'investigation des interactions H-surface à l'échelle atomique à 0 Kelvin puis en température. Les méthodes expérimentales de préparation et de caractérisation des échantillons sont présentées sommairement. Nous nous consacrons ensuite à la description des techniques électrochimiques, à savoir la polarisation dynamique et le chargement en hydrogène pulsé, détaillant les hypothèses formulées et notre méthode d'analyse. Notons qu'un certain nombre de renvois à des annexes sont proposés lorsque les développements analytiques le nécessitent.

Le **chapitre III** porte exclusivement sur les résultats numériques. En commençant par la construction de nos trois systèmes modèles, nous abordons la solubilité et la diffusivité de

l'hydrogène à proximité des surfaces monocristallines du nickel. La solubilité calculée par DFT est dans un premier temps reliée à l'énergie élastique interne des sites interstitiels du fait de la relaxation de surface. Elle est ensuite comparée à sa prédiction par la théorie élastique par calcul du tenseur dipôle élastique. D'abord identifiée à 0 Kelvin, l'anisotropie de nos deux propriétés d'intérêt sera ensuite questionnée en température par calculs de phonons. Nous terminons cette partie numérique en mettant en exergue les limites des résultats présentés, notamment en termes de concentration en hydrogène, et les travaux amorcés en perspective.

Le **chapitre IV** se concentre sur la caractérisation électrochimique de la mobilité de l'hydrogène en proche surface des monocristaux de nickel {100}, {110} et {111} non déformés. Ce chapitre débute par la caractérisation de l'activité électrochimique des trois orientations. Au travers de polarisations dynamiques, nous déterminons l'évolution du taux de recouvrement en hydrogène des surfaces avant et après réduction de leur oxyde respectif. Cette étape nous permet d'expliquer le protocole expérimental de chargement pulsé choisi, la comparabilité entre orientations étant essentielle pour toute confrontation. Enfin, nous discutons des résultats du chargement pulsé au travers de l'étape de désorption de l'hydrogène en identifiant l'évolution du coefficient de diffusion apparent à proximité de chaque surface, et les constantes de piégeage associées. Des recommandations sur les paramètres de contrôle essentiels à la technique pulsée sont présentées ainsi qu'une première confrontation avec les résultats numériques à l'échelle atomique.

Le **chapitre V** est en une ouverture sur l'étude de l'émergence de défauts liés à une sollicitation en fatigue des monocristaux et leur effet sur la mobilité locale de l'hydrogène. Nous nous sommes concentrés sur l'étude de la surface {011} sollicitée selon l'axe <100>. Différents niveaux de caractérisation des éprouvettes pré-déformées sont mis en œuvre, de l'échelle macroscopique à l'échelle nanoscopique (MO, AFM, MEB, MET), et les structures de dislocations en proche surface sont comparées avant et après chargement pulsé. L'impact des structures de dislocations réparties de manière homogène en surface sur la diffusivité de l'hydrogène et son piégeage est étudié. Une discussion générale sur les interactions hydrogène-surface-plasticité issue des résultats obtenus sera alors proposée, tout en évoquant les pistes à explorer afin de pouvoir répondre aux questions demeurant en suspens. Enfin, une ouverture par approche numérique de l'impact de l'émergence d'une marche, assimilable aux premiers stades de déformation, sur le paysage énergétique de l'hydrogène et ses barrières de diffusion est réalisée par calculs à potentiels empiriques.

La **conclusion** de ce manuscrit reprend les questions posées par ce sujet auxquelles nous résumons les éléments de réponse qui ont émergé de ce travail, en ouvrant ainsi sur les **perspectives** quant à la suite de l'étude.

General introduction (English version)

The *Big Bang* created the matter and the energy that make up our Universe. At the origin of all the other elements of the periodic table by successive fusions, hydrogen was the first element to appear with helium. It still represents nearly 71% of the mass of our solar system [1] and the stars main component (Figure 0-4). The Earth having a different composition, oxygen predominates there in quantity. However, combined with other elements, hydrogen remains omnipresent and essential: through water, its role in the acid-base balances of organisms with the pH, or in the DNA structure of living organisms.

Figure 0-4: Starry Night from Vincent Van Gogh 1889.

Today, our interest for hydrogen is of a different nature. With its high energy and storage potential, hydrogen offers a solution to the intermittency of renewable energies as well as an alternative to fossil fuels. However, despite these promises, hydrogen is also an embrittling element for metal structures capable of its storage, being the cause of their premature rupture by cracking. This phenomenon, called hydrogen embrittlement (HE), already affects a large number of industrial sectors ranging from aeronautics to nuclear and the chemical sector. Since its discovery during the 19th century [2,3], several models to explain HE have emerged [4–7], highlighting the central role of interactions between hydrogen and crystal defects (intrinsic and extrinsic). More recently, Kirchheim proposed a thermodynamic vision that unifies the mechanisms involved [8,9]. He demonstrated that the presence of the solute decreases the energy of formation, interaction or emission of these defects, starting from vacancies to grain boundaries through dislocations. Nonetheless, this approach is not sufficient to explain the evolution dynamics of such defects (multiplication, propagation) that leads to the ruin of the material. The debates on the character either softening, either hardening, or other *a priori* antagonistic effects

of hydrogen, are an illustration [10]. Moreover, given the multitude of factors that can influence hydrogen embrittlement (illustrated in Figure 0-5), it remains difficult today to explain it in a synthetic way.

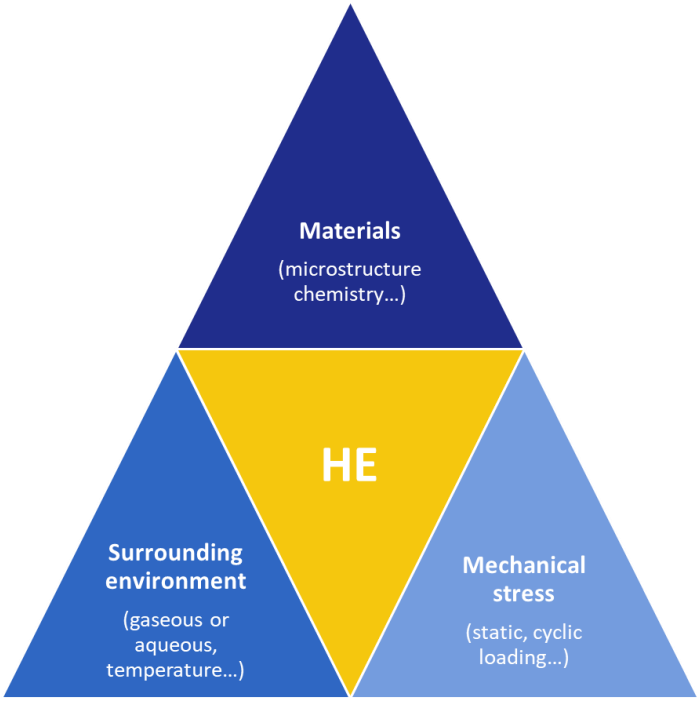


Figure 0-5 : Hydrogen Embrittlement (HE) interaction factors.

In recent years, a multi-scale approach to the understanding of HE, covering large scales of space and time, has been undertaken in order to elucidate the questions that persist. By combining numerical and experimental techniques at different scales (Figure 0-6), the objective is to refine our knowledge on hydrogen-defects-plasticity interactions from the macroscopic scale to the atomic scale. However, this analytical philosophy remains complex since the involved phenomena at each scale are interdependent, even synergistic. By considering the early stages of HE, this approach is then rationalized by the investigation of two key properties, which are the apparent* solubility and diffusivity of the solute (*integrating the notion of trapping). At the experimental level, studying model materials is also essential to clarify, among all the zoology of defects present in real materials, their own impact on hydrogen [11]. In addition, thanks to current computing capacities, these model systems can be modeled and analyzed in parallel at the scale of several hundred (DFT) or thousands of atoms (static or molecular dynamics) depending on the complexity of the studied system. Numerical tools are valuable in the interpretation of experimental results, in particular giving access to scales difficult to question experimentally.

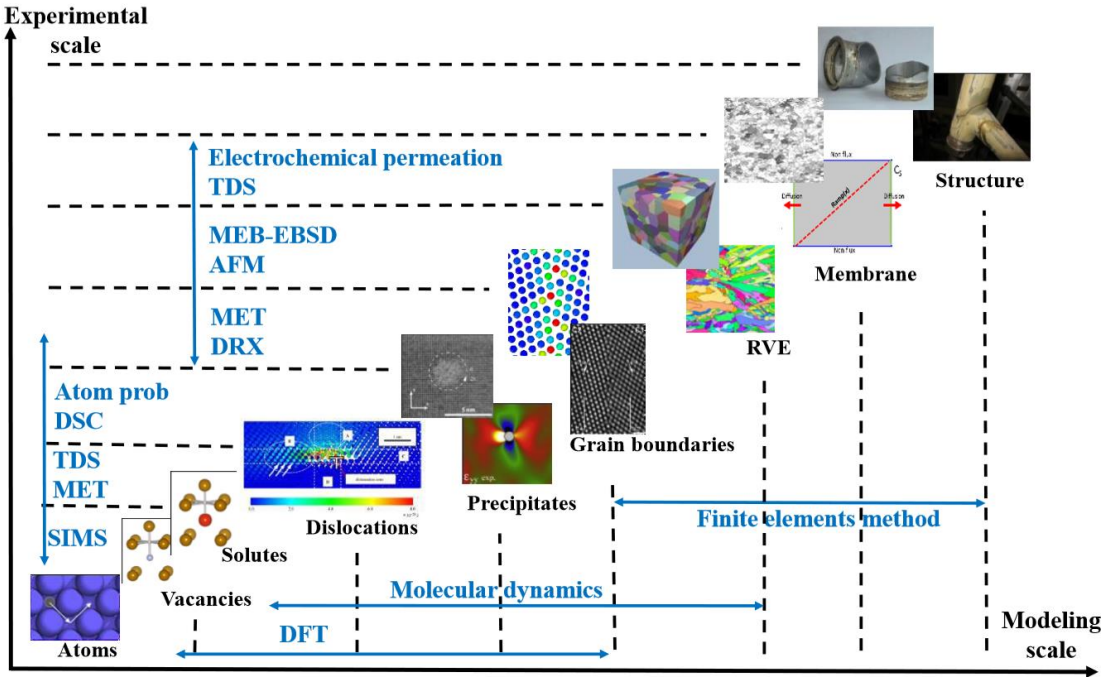


Figure 0-6 : Experimental and numerical approaches involved at different scales, from [12].

Beneath their apparent simplicity, metallic surfaces are two-dimensional defects that leave us with many unanswered questions. Marking the physical boundary between metals and their environment, they act as a front door for solutes towards the core of the material. In addition to their specific mechanical properties and their high reactivity, surfaces are also the main place of damage initiation by cracking, particularly under fatigue conditions. The ANR JCJC CrackHinit project (2018-2022), of which this thesis is a part, aims at studying the elementary physical mechanisms involved at the first stage of fatigue processes in the presence of hydrogen. The objective is to evaluate the effect of surface defects generated by cyclic mechanical stress (dislocations, vacancies, slip bands) on the solubility and diffusivity of hydrogen near the surface of nickel. Nickel was chosen in this project because of its wide use in the industry as a base material for alloys. Moreover, with its face-centered cubic crystalline structure, the results obtained here could be transposed, in particular from a mechanical point of view, to elements of the same structure (eg. austenitic steels). The first step of this project, and main subject of this thesis, requires to identify the effect of the crystallographic orientation of the surfaces on our properties of interest. For this, we focused on the monocrystalline model surfaces {100}, {110} and {111} of nickel. In this investigation, numerical and experimental approaches are involved and confronted, each corresponding to a scale of analysis. The experimental approach consists of a pulsed electrochemical hydrogen charging proposed by Mc Kibben and Pound in the 1980s [13,14]. This technique, little used according to the literature, will be a source of information on a rather macroscopic or even microscopic scale (using model approaches) while the numerical

approach by *ab initio* calculations will refer to the behavior of near-surface hydrogen at the atomic scale. The confrontation of these two scales will allow us to show the limits of a too simplistic description of our system and, in particular, the importance for future studies to consider solute-defects dynamics.

Manuscript construction (English version)

This manuscript is structured in five chapters. **Chapter I** begins with a synthesis of current knowledge on the hydrogen diffusivity and solubility in bulk nickel, highlighting the impact of crystalline defects on these quantities. Our object of interest being monocrystalline surfaces, we then provide the necessary elements to understand their reactivity, both in liquid or gaseous media, by presenting the structure of the surfaces and their intrinsic defects. Thereafter, hydrogen-surface and hydrogen-subsurface interactions, through the processes of solute adsorption and absorption, are detailed under gaseous and aqueous environment. The last part focuses on the cyclic loading behavior of nickel and the defects that emerge from it, in particular at the surface, as well as their synergy with the solute.

Once the outstanding questions presented in the state of the art and the scope of our study defined, we discuss, in **Chapter II**, the methodology implemented to provide some answers. The numerical tools mobilized for the investigation of H-surface/subsurface interactions at the atomic scale at 0 Kelvin, and in temperature, are presented as well as the experimental methods for sample preparation and characterization. We then devote ourselves to the description of the electrochemical techniques, namely dynamic polarization and pulsed technique, detailing the hypotheses formulated and our method of analysis. It should be noted that a certain number of references to appendices are proposed when the analytical developments require it.

Chapter III deals exclusively with the numerical results. Starting with the construction of our three model systems, we address the solubility and diffusivity of hydrogen near single crystal surfaces of nickel. The solubility calculated by DFT is initially related to the internal elastic energy of the interstitial sites due to surface relaxation. It is then compared to its prediction by the elastic theory by calculating the elastic dipole tensor. First identified at 0 Kelvin, the anisotropy of our two properties of interest will then be questioned in temperature by phonon calculations. We end this numerical part by highlighting the limits of the results presented, particularly in terms of hydrogen concentration, and the work started in perspective.

Chapter IV focuses on the electrochemical characterization of near-surface hydrogen mobility of undeformed {100}, {110} and {111} nickel single crystals. This chapter begins with the characterization of the electrochemical activity of the three orientations. Through dynamic polarizations, we determine the evolution of the surfaces hydrogen coverage rate before and after oxide removal. This step allows us to identify the experimental protocol of the hydrogen pulsed charging, the comparability between orientations being essential for any confrontation. Finally, we discuss the results of the pulsed technique through the hydrogen desorption step by identifying the evolution of the apparent diffusion coefficient near each surface and the associated trapping constant. Recommendations on the control parameters essential to the pulsed technique are presented, as well as a first comparison with the numerical results at the atomic scale.

Chapter V is an opening on the study of surface and subsurface defects emergence, related to fatigue loading of single crystals, and their effect on hydrogen local mobility. We focused on the the {011} surface solicited along the <100> direction. Different levels of characterization of the pre-deformed specimens are implemented, from the macroscopic scale to the nanoscopic one (OM, AFM, TEM, SEM), and the near-surface dislocation structures are compared before and after hydrogen charging. The impact of homogeneously distributed dislocation structures on the diffusivity of hydrogen and its trapping is discussed. A general discussion on the hydrogen-surface-plasticity interactions resulting from the results obtained will also be proposed, while evoking the avenues to be explored to answer the outstanding issues. Finally, a numerical opening is exposed through empirical potentials calculations, questioning the presence of surface steps, comparable to the first stages of deformation, on the energy landscape of hydrogen and its diffusion barriers.

The **conclusion** of this manuscript takes up the questions posed by this subject to which we summarize the answers that have arisen from this work, thus opening up the **prospects** for the continuation of the study.

I. State of the art: on the flip side of hydrogen embrittlement

I. State of the art: on the flip side of hydrogen embrittlement 12

I.1. Hydrogen state in nickel 15

I.1.1. Solubility 15

I.1.2. Diffusivity 21

I.2. Surfaces structure 28

I.2.1. Low and high Miller index surfaces 28

I.2.2. Surface energies 30

I.2.3. Relaxation and reconstruction 31

I.2.4. Surface defects 32

I.3. Hydrogen-surface interactions 35

I.3.1. Adsorption sites description 36

I.3.2. H-surface in gaseous phase 37

I.3.3. H-surface in aqueous phase 41

I.4. Hydrogen-subsurface interactions 51

I.4.1. Subsurface sites description 51

I.4.2. Hydrogen absorption and stability 54

I.4.3. Subsurface hydrogen diffusivity and trapping 58

I.5. Nickel behavior under cyclic solicitation 62

I.5.1. Generalities 62

I.5.2. FCC metals deformation mechanisms 64

I.5.3. Synergy between hydrogen and the strained matrix 71

I.6. Conclusion 73

I.7. Conclusion (English version) 74

Cette étude bibliographique a pour objectif d'apporter à la fois les notions essentielles à la compréhension de ce sujet, tout en faisant la synthèse de l'avancement des connaissances les concernant à ce jour. Cette partie débute avec la définition de la solubilité et de la diffusivité de l'hydrogène au cœur du nickel, mettant en avant l'impact des défauts cristallins sur ces grandeurs. Notre objet d'étude étant ici les surfaces monocristallines, nous apportons ensuite les éléments nécessaires à la compréhension de leur réactivité en milieu liquide ou gazeux en présentant la structure des surfaces et leurs défauts intrinsèques. Les interactions hydrogène-surface puis hydrogène-subsurface au travers des processus d'adsorption et d'absorption du soluté sont alors détaillées sous environnement gazeux et aqueux. Le dernier volet se concentre sur le comportement en chargement cyclique du nickel et les défauts émergeant notamment en surface ainsi que leur synergie avec le soluté.

This bibliographic review aims at providing the essential concepts for the full understanding of this subject, while summarizing the knowledge advancement to date. This part begins with the definition of the solubility and the diffusivity of hydrogen in the core of nickel, highlighting the defects influence on such properties. Our object of interest being monocrystalline surfaces, we then provide the necessary elements to understand their reactivity, both in liquid or gaseous media, by presenting their structure and their intrinsic defects. Thereafter, hydrogen-surface and hydrogen-subsurface interactions, through the processes of solute adsorption and absorption, are detailed under gaseous and aqueous environment. The last part focuses on the cyclic loading behavior of nickel and the defects that emerge from it, in particular at the surface, as well as their synergy with the solute.

I.1. Hydrogen state in nickel

I.1.1. Solubility

La solubilité s de l'hydrogène dans un métal correspond à la concentration limite C_{H_L} d'hydrogène atomique en solution solide, à une température et une pression d'hydrogène données. Si l'on suppose un équilibre thermodynamique entre l'hydrogène en solution solide et l'hydrogène gazeux environnant, cela se traduit par l'égalité des potentiels chimiques correspondants [15–17] :

$$\frac{1}{2}\mu_{H_{2(g)}} = \mu_{H_L} \qquad \textit{Equation I-1}$$

Où μ_{H_L} est le potentiel chimique de l'hydrogène en site interstitiel et $\mu_{H_{2(g)}}$ est le potentiel chimique de la molécule de dihydrogène. Cette égalité amène alors à la suivante [16,18] :

$$\frac{1}{2}\left(\mu^o_{H_{2(g)}} + RT\ln\left(\frac{f_{H_2}}{P_{o_{H_2}}}\right)\right) = \mu^o_{H_L} + RT\ln\left(C_{H_L}\right) \qquad \textit{Equation I-2}$$

Avec $\mu^o_{H_L}$ le potentiel standard de l'hydrogène en solution solide diluée, $\mu^o_{H_{2(g)}}$ et $P_{o_{H_2}}$ le potentiel chimique et la pression de l'$H_{2(g)}$ à l'état standard (gaz diatomique parfait) et à la température du gaz réel. R est la constante des gaz parfaits. Dans les conditions standard $P_{o_{H_2}}$ = 1atm, mais son expression complète est explicitée en Equation I-3 [19–21]. Celle-ci comprend les degrés de liberté de translation et de rotation d'un gaz parfait diatomique (où m_H est la masse de l'atome d'hydrogène, I_R le moment d'inertie, h la constante de Planck et k_B la constant de Boltzmann).

$$P_{o_{H_2}}(T) = \frac{(2\times 2\pi m_H)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \times \frac{8\pi^2 I_R}{2h^2} \times (k_B T)^{\frac{7}{2}} \qquad \textit{Equation I-3}$$

f_{H_2} est la fugacité du gaz réel $H_{2(g)}$, reliée à sa pression par la relation suivante où b=15.84 $\frac{cm^3}{mol}$ [16]

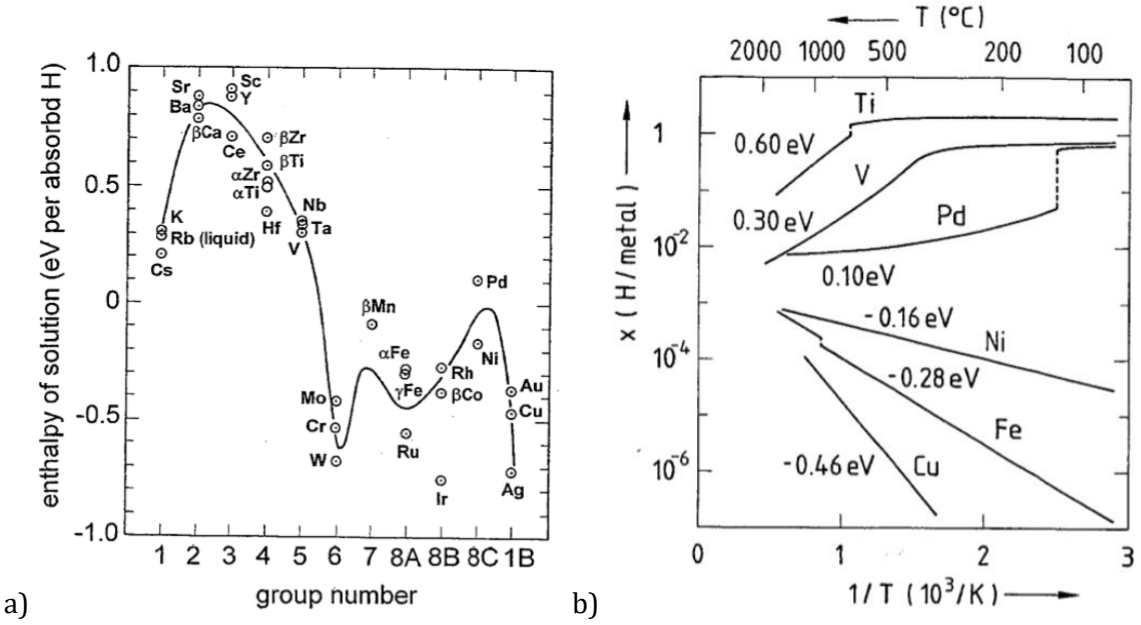
$$f_{H_2} = P_{H_2} e^{\frac{Pb}{RT}} \qquad \textit{Equation I-4}$$

La fugacité du dihydrogène f_{H_2} commence ainsi à s'écarter légèrement de la pression P_{H_2} à partir de 400 atm [12,16]. Au-delà de 0.1 GPa il ne peut plus être considéré comme un gaz parfait, mais en deçà l'approximation $f_{H_2} \approx P_{H_2}$ demeure acceptable [19,22]. En réexprimant l'Equation I-2, il apparaît que pour de faibles concentrations en hydrogène la solubilité suivrait une loi de Sieverts :

$$s = C_{H_L} = \left(\frac{P_{H_2}}{P_{o_{H_2}}}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-\Delta G^o_{sol}}{RT}} \qquad \textit{Equation I-5}$$

où l'enthalpie libre standard de mise en solution de l'hydrogène ΔG^o_{sol} peut être décomposée en une contribution enthalpique ΔH_{sol}, et entropique non-configurationnelle ΔS^{nc}_{sol} [15,17,19] :

$$\Delta G^o_{sol} = -\left(\frac{1}{2}\mu^o_{H_{2(g)}} - \mu^o_{H_L}\right) = \Delta H_{sol} - \mathrm{T}\Delta S^{nc}_{sol} \qquad \textit{Equation I-6}$$



a) b)

Figure I-1 : From [15] a) Enthalpy of solution ($-\Delta H_{sol}$ in our convention) for hydrogen in various metals according to [23]. ΔH_{sol} holds in the limit of small hydrogen concentrations and for hydrogen gas pressures for which it can be considered an ideal gas. b) Hydrogen-to-metal ratio "x" (C_H in our study) in the six indicated metals under equilibrium conditions as a function of the reciprocal temperature T under an H_2 pressure of 1 atm (according to [24]). The figure shows also the enthalpy of solution for the respective metals ($-\Delta H^{\circ}_{sol}$ in our convention) in the limit of low hydrogen concentrations. The vertical changes in the data for Ti, Pd and Fe are caused by phase transitions.

Pour de nombreux métaux, il a été montré expérimentalement que la solubilité de l'hydrogène suit cette loi de Sieverts [16,19,25–30], prouvant alors l'absorption dissociative de l'hydrogène par la puissance ½ qui en découle en Equation I-5 [15]. Relativement faible dans le cas des métaux de transition [19,29,31], la solubilité de l'hydrogène dépend néanmoins fortement de la structure électronique du métal [17], tout comme de sa structure cristalline [31] dont il occupe les sites interstitiels. En outre, la Figure I-1 issue des travaux de Wipf *et al.* [15,24] et de Völkl *et al.* [23] atteste du rôle central de l'enthalpie de mise en solution ΔH_{sol} dans la description de la solubilité de l'hydrogène dans un métal [2]. Fukai *et al.* ont à cet effet réalisé une compilation des résultats existants dans la littérature pour différents métaux [30] permettant d'extraire ces grandeurs thermodynamiques. Celles-ci peuvent également être déterminées par approches atomistiques où l'enthalpie de mise en solution est calculée à 0K selon l'Equation I-7 [17] :

$$\Delta H_{sol} = H_{MH} - H_M - \frac{1}{2} H_{H_2} \qquad \textit{Equation I-7}$$

avec H_{MH} est l'enthalpie du système métal-hydrogène, H_M l'enthalpie du métal seul et H_{H_2} l'enthalpie de la molécule de dihydrogène. Ces outils atomistiques ont permis de clarifier le rôle

[2] Notons que sur les graphes de la Figure I-1 une autre convention a été utilisée et les signes sont opposés à ceux présentés dans notre développement (se basant sur les valeurs en Figure I-1b, ici ΔH_{sol}(Ni)=+0.16 eV.

de certaines propriétés sur l'enthalpie de mise en solution. Les travaux de Aydin *et al.* en sont une belle illustration [17]. En considérant les mailles cristallines parfaites des métaux de transition, les auteurs ont démontré qu'il existe un lien intrinsèque et universel entre ΔH_{sol} et le paramètre de maille a_{lat}. La solubilité résulte donc d'une compétition entre un volume interstitiel suffisant (l'hydrogène s'insère préférentiellement dans les métaux où a_{lat} est élevé) et la formation de liaisons H-métal fortes (favorisées pour des distances interatomiques courtes). Une solubilité optimale apparaît en site octaédrique pour a_{lat}= 4.6 Å (Figure I-2). En déconvoluant les contributions élastiques et chimiques de ΔH_{sol}, Aydin et *al.* ont estimé que la distorsion du réseau n'est responsable que de 10% de l'enthalpie de mise en solution, la majorité étant largement attribuable à la partie chimique représentant l'énergie de formation des liaisons [17].

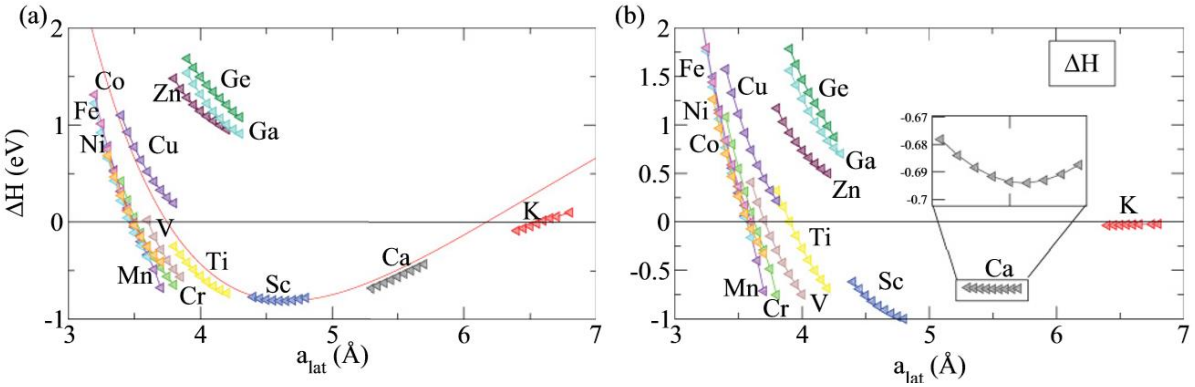


Figure I-2: Solution enthalpy for hydrogen in O-site (a) and T-site (b) depending on the lattice parameter a_{lat} . O-sites appear to be the most stable for a_{lat}=4.6 Å, offering an optimal spherical radius for interstitial H ($r_{H_{octa}}$) of approximately 0.7 Å, while T-sites offer a minimum solution enthalpy for a_{lat}=5.5 Å (i.e. $r_{H_{tetra}}$=0.4 Å), [17].

Dans le cas du nickel, la loi de Sieverts s'applique relativement bien jusqu'à des pressions de 0,1 GPa (987 atm) et pour des températures allant jusqu'à 1300K [29], avec une faible solubilité autour de 3.10^{-5} H/Ni (0,97 wppm) dans les conditions standard de température et de pression [29,32,33]. C. Lekbir a par ailleurs effectué un travail de synthèse regroupant plusieurs de ces études expérimentales [25], illustré en Figure I-3 pour une pression gazeuse de 1 atm. ΔS_{sol}^{nc} et $P_{O_{H_2}}$ y sont englobés dans un terme préexponentiel s^0 (Equation I-8). Les grandeurs thermodynamiques extraites de ces études converties en eV sont rapportées en Annexe 1.

$$s = s^0 \sqrt{P_{H_2}}\, e^{\frac{-\Delta H_{sol}}{RT}} \qquad \textit{Equation I-8}$$

Avec une enthalpie de mise en solution moyenne de 0.15 eV, ces études confirment l'occupation des sites octaédriques par l'hydrogène, position également identifiée par diffraction de neutrons [34] et en accord avec les prédictions atomistiques [17,22,35]. Les enthalpies de mise en solution en sites tétraédriques étant autour de 0.4 eV, ces sites sont toutefois impliqués dans les processus de diffusion [35].

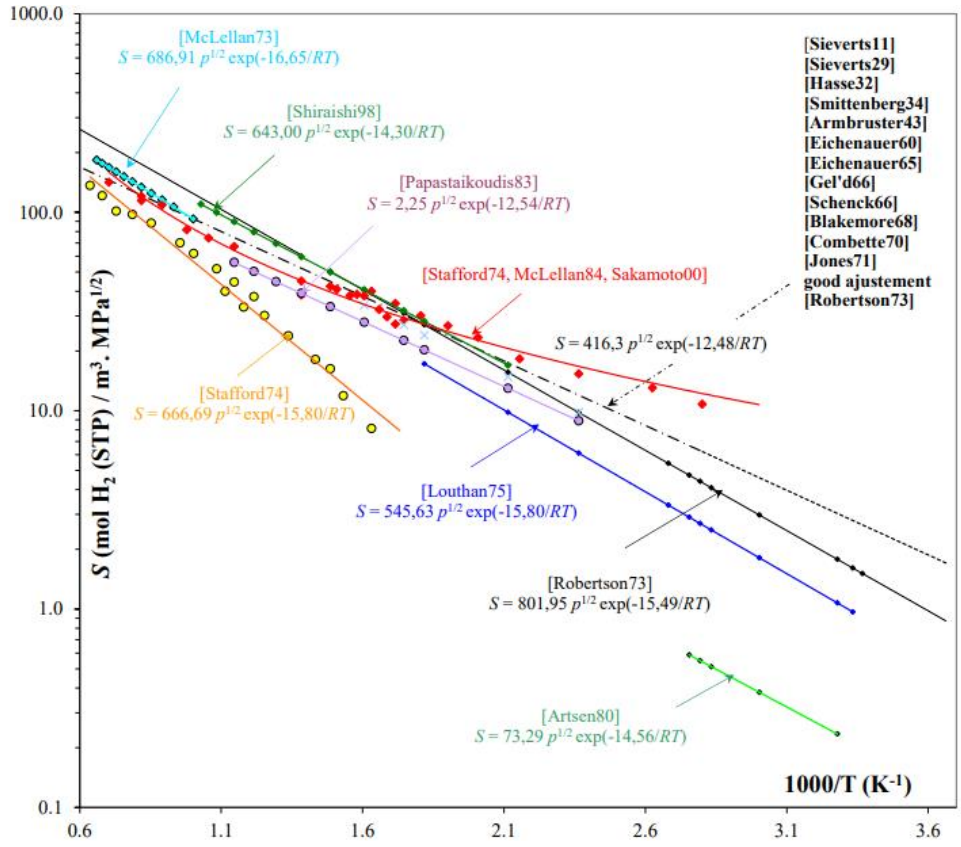


Figure I-3 : Lekbir's compilation data of the hydrogen solubility s in nickel against 1000/T for p_{H_2} = 1 atm [12,25]. ΔH_{sol} (expressed here in kJ/mol) and ΔS_{sol}^{nc} (J/mol/K) respective average values correspond to +0.15 eV and -0.53 meV/K. Data obtained by permeation techniques (gaseous and electrochemical) or by equillibrate-quench-analyse. The corresponding references are indicated in Annex 1.

D'après la Figure I-3 des écarts au comportement d'Arrhenius supposé par la Loi de Sieverts sont néanmoins identifiables, en plus d'une certaine dispersion à basses températures. Plusieurs interprétations complémentaires sont offertes dans la littérature :

- Premièrement, les grandeurs ΔS_{sol}^{nc} et ΔH_{sol} ne sont pas indépendantes de la température [24,33], la linéarité stricte ne peut par conséquent être obtenue.
- De plus, la représentation $\ln(s) \propto 1/T$ ne prend pas en compte les degrés de liberté de la molécule d'$H_{2(g)}$ de référence (Equation I-3) [20,33]. Une représentation $\ln\left(sT^{\frac{7}{4}}\right) \propto 1/T$ permet alors d'extraire l'impact de la phase gazeuse [20]. Néanmoins, si les monocristaux de nickel se rapprochent d'un comportement linéaire [20], ce n'est pas le cas des polycristaux qui présentent à basse température une solubilité plus importante. Notons que ceux-ci sont également plus largement représentés dans la littérature (Annexe 1).
- En ce sens, il a été montré que les défauts cristallins peuvent agir en sites de piégeages profonds et irréversibles de l'hydrogène (notamment les cœurs de dislocations et lacunes) [30,36–43] (Table I-1). Ces derniers sont davantage présents dans le nickel polycristallin que monocristallin [32,44]. Comme le représente la Figure I-4, ils offrent à l'hydrogène des sites

d'insertion plus stables que les sites interstitiels, augmentant alors la solubilité apparente de l'hydrogène dans le métal [18,45,46]. L'Equation I-9 en est une expression simplifiée :

$$s = C_{H_L} + C_{H_T} = f(N_T, N_L)\, C_{H_L}\, e^{\frac{-\Delta G^o_{LT}}{RT}} \qquad \textit{Equation I-9}$$

Avec ΔG^o_{LT} l'enthalpie libre standard de mise en solution dans un site de piégeage par rapport à une site interstitiel[3], N_T la densité de pièges et N_L la densité de sites interstitiels. Le terme $f(N_T, N_L)$ variant selon les études en fonction des hypothèses formulées [18,20,41,47–51].

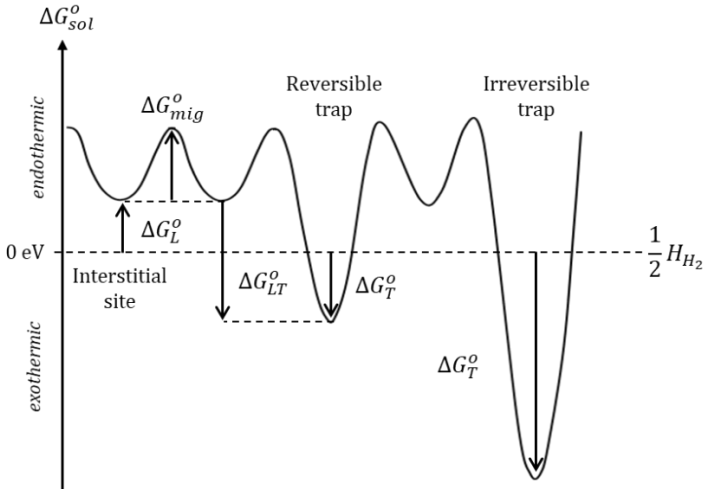


Figure I-4 : Illustration of standard solution enthalpies involved in hydrogen diffusion and trapping, inspired by [52] .

Table I-1 : Trapping sites classification depending on their free lattice-trap enthalpy $|\Delta G^o_{LT}|$ in absolute value, adapted from [25,31,43]. D : dislocations, GB : grain boundaries, P : precipitaties, HD-GB : highly disoriented grain boundaries.

	Reversible traps			Irreversible traps			
Site	*D-fields*	*GB*	*Coherent P*	*D-core*	*Vacancies*	*Incoherent P*	*HD-GB*
$\|\Delta G^o_{LT}\|$ (eV)	0.2-0.3	0.1-0.3	0.3-0.4	0.5-0.6	0.4-0.7	0.7-1.4	0.6
Refs.	[36,52]	[12,31,53]	[54,55]	[40,56,57]	[53,58,59]	[55,60]	[61]

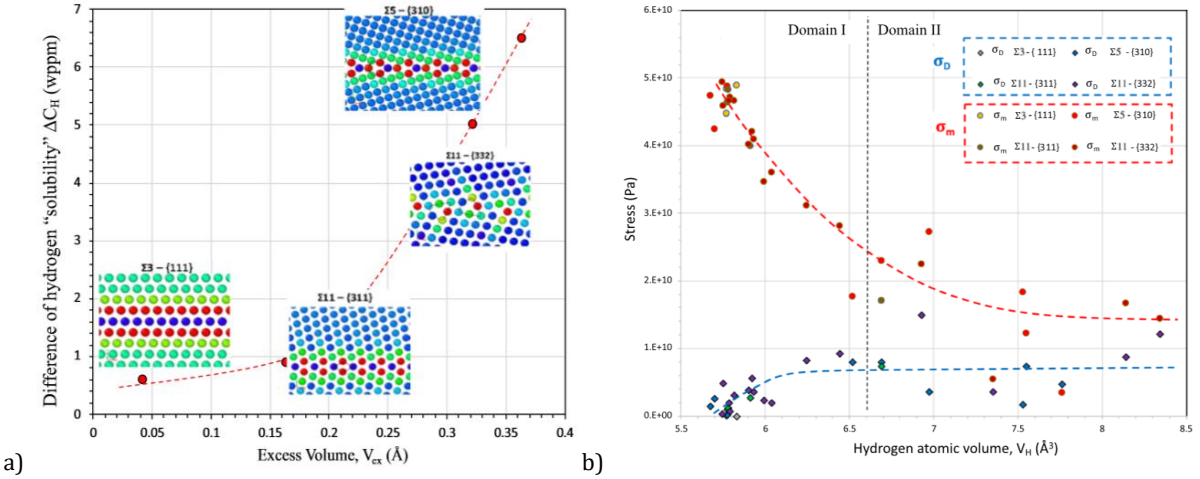
- Mais encore, par le champ de déformation élastique à longues et courtes distances qu'ils provoquent sur le réseau cristallin [11,49,51,62], il a été démontré que ces défauts impactent également l'expression du potentiel chimique de l'hydrogène en solution [58,63–65]. Sous l'action d'un champ de contraintes σ au niveau du site interstitiel occupé, son expression devient [44,66,67]:

$$\mu^{\sigma}_{H_L}(C_{H_L}) = \mu^{\sigma=0}_{H_L}(C_{H_L}) - \Omega\sigma_{ij}\epsilon_{ij} + \frac{1}{2}\Omega\left(S_{ijkl}\sigma_{ij}\sigma_{kl} + \frac{\partial S_{ijkl}}{\partial C_{H_L}}\sigma_{ij}\sigma_{kl}\right) \qquad \textit{Equation I-10}$$

[3] ΔG^o_{LT} est également appelée énergie de ségrégation dans la littérature. La différence par rapport à l'énergie de mise en solution simple (ΔG^o_T) réside dans la référence choisie qui est justement l'énergie de mise en solution dans le site interstitiel le plus stable (ΔG^o_L) tel que : $\Delta G^o_{LT} = \Delta G^o_{seg} = \Delta G^o_T - \Delta G^o_L$. Le terme d'énergie de piégeage est également utilisé dans la littérature. Mais selon l'étude ce terme peut aussi faire référence à la barrière d'énergie de migration à franchir pour le piégeage $\Delta G^o_{mig_T}$ qui est mise en vis-à-vis de l'énergie de dépiégeage $\Delta G^o_{mig_DT}$ qui est par essence une énergie de migration.

ϵ_{ij} correspondant au champ de déformation associé à l'insertion du soluté, S_{ijkl} le tenseur d'élasticité et Ω au volume atomique des atomes de la matrice.

Ainsi, il émerge de ces différents points que si la loi de Sieverts peut être une très bonne estimation globale de la dissolution de l'hydrogène dans le nickel, la description purement « interstitielle » est insuffisante d'autant qu'elle est relativement faible. La solubilité apparente dépend de manière non négligeable des défauts présents dans la matrice métallique (lacunes, précipités, joints de grains, dislocations…), aussi bien du point de vue des sites de piégeages qu'ils offrent que de la distorsion du réseau qu'ils provoquent. La réelle expression de la solubilité dépend alors rigoureusement de la connaissance de la microstructure, ainsi que des effets de synergie de ces défauts avec l'hydrogène. Des études fondamentales sur les matériaux modèles (mono/bicristaux) sont nécessaires à cet éclaircissement, tout comme les approches numériques, partant des calculs *ab initio* à l'instar des travaux de Aydin *et al.* sur les structures cristallines parfaites, vers les échelles supérieures. Or, si certains auteurs proposent d'utiliser des calculs atomistiques pour évaluer la distorsion élastique autour des défauts [68–70], une corrélation spécifique entre l'état de contrainte local et la solubilité de l'hydrogène n'a commencé que récemment à être discutée [11,49,71]. La Figure I-5 illustre l'analyse réalisée aux joints de grains par Li *et al.* [11], montrant que le volume disponible pour l'hydrogène selon les sites de ségrégation ne s'accompagne plus d'une augmentation de solubilité au-delà d'un certain volume seuil du fait de l'apparition de contribution déviatrices aux contraintes locales non négligeables. La réalisation d'études atomistiques de solubilité en température par calculs de phonons comme l'ont abordé A. Metsue *et al*. [22] manque encore aujourd'hui dans la littérature, pourtant nécessaire à la pleine confrontation avec les résultats expérimentaux.



a) b)

Figure I-5 : From [11] a) The difference of hydrogen solubility ΔC_H between single crystal and bi-crystal with the same hydrogen ingress orientation as a function with the grain boundary excess volume V_{ex} . In this representation ΔC_H increase reveals a higher solubility in single crystals than in the considered bicrystal. (ΔC_H were collected experimentally and V_{ex} determined numerically) b) Hydrostatic σ_m and deviatoric stress σ_D as a function of the volume available for H atoms depending on sites location at the surroundings of different types of GB.

Enfin, nous apportons ici quelques précisions à propos de l'hydrogène environnemental lorsqu'il est produit par voie électrochimique. L'expression de sa fugacité dépend directement de la surtension cathodique imposée η et s'exprime sous la forme [72–74] :

$$f_{H_2} = A \exp\left(\frac{\eta F}{ZRT}\right) \qquad \textit{Equation I-11}$$

A et Z sont des constantes liées aux réactions d'évolution de l'hydrogène REH (cf.I.3.3.3) et dépendent de la nature du matériau ainsi que du milieu électrolytique. Cette fugacité peut être convertie en pression équivalente [31,75]. Néanmoins, la pression gazeuse équivalente imposée n'augmente pas linéairement avec la fugacité du fait des réactions de recombinaison d'hydrogène en surface favorisées lorsque $|\eta|$ augmente, ce qui se traduit par l'atteinte d'une solubilité de l'hydrogène C_{H_L}limite. Ce phénomène a notamment été observé récemment par Li. et al [12] pour le Ni{100} en milieu NaOH 0.1M (pH ~ 13) à 25°C (Table I-2). Ce dernier a par ailleurs montré que, à conditions de charge équivalentes, la solubilité de l'hydrogène atteinte était la même pour les monocristaux {100} et {110}, contrairement au coefficient de diffusion apparent [12,44].

Table I-2 : From [12] : The maximum hydrogen solubility values obtained by thermal desorption spectroscopy (TDS) in nickel single crystals {100} at room temperature, and corresponding apparent diffusion coefficient D_{app}.

Current density j (mA/cm²)	*Applied potential E (V/ESH)*	*Maximum C_{H_L} (wppm)*	*Maximum C_{H_L} (H/Ni)*	*Maximum D_{app} (10^{-14} m²/s)*
-0.5	-0.9 to -1.05	1.6	$9.3\ 10^{-5}$	6
-1	-1.05 to 1.1	3.05 ±0.45	$1.8 \pm 0.3\ 10^{-4}$	8
-5	-1.1 to -1.25	7.1 ±1.1	$4.1 \pm 0.6\ 10^{-4}$	10
-10	-1.3 to 1.6	7.5 ±0.5	$4.4 \pm 0.3\ 10^{-4}$	11
-20	-1.5 to 1.7	7.45 ±0.75	$4.3 \pm 0.4\ 10^{-4}$	8

I.1.2. Diffusivity

La diffusion est un processus irréversible qui a pour objectif d'uniformiser spatialement le potentiel chimique de l'hydrogène en solution pour minimiser l'enthalpie libre du système. La diffusion interstitielle constitue le mécanisme principal de diffusion de l'hydrogène dans les matériaux monocristallins non déformés plastiquement [43]. Par sa petite taille et la forte densité des sites interstitiels dans les réseaux cubiques, la mobilité de l'hydrogène est très élevée, tant et si bien qu'il s'agit du seul élément dont la vitesse de diffusion est mesurable à température ambiante [43]. A l'échelle de l'élément de volume, la diffusion peut être décrite comme un flux d'atomes d'hydrogène J en réponse au gradient de son potentiel chimique présent dans le solide $\nabla\mu_{H_L}$. En régime permanent, la diffusion est régie par la première loi de Fick où L est le tenseur des coefficients de transport [16,62,76].

$$\bar{J} = -\bar{\bar{L}}\nabla\mu_{H_L} \qquad \textit{Equation I-12}$$

Dans le cas particulier de la diffusion d'un interstitiel dans une maille cristalline, $\overline{\overline{L}}$ peut être réexprimé sous la forme d'un tenseur de diffusion $\overline{\overline{D}}$ tel que :

$$\overline{\overline{L}} = \frac{\overline{\overline{D}}\, C_{H_L}}{k_B T} \qquad \textit{Equation I-13}$$

Compte tenu des symétries, le tenseur de diffusion des réseaux cfc parfaits est isotrope et noté D : le coefficient de diffusion. Cette constante est caractéristique de la mobilité d'un élément dans la matrice métallique à une température donnée. A l'échelle atomique la diffusion des atomes dépend de la conjonction de deux événements: la proximité d'un site interstitiel adjacent libre et la disponibilité d'une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel entre le site occupé et le site voisin $\Delta G°_{mig}$ représentée par une fréquence de sauts Γ (Figure I-4) [35,77]:

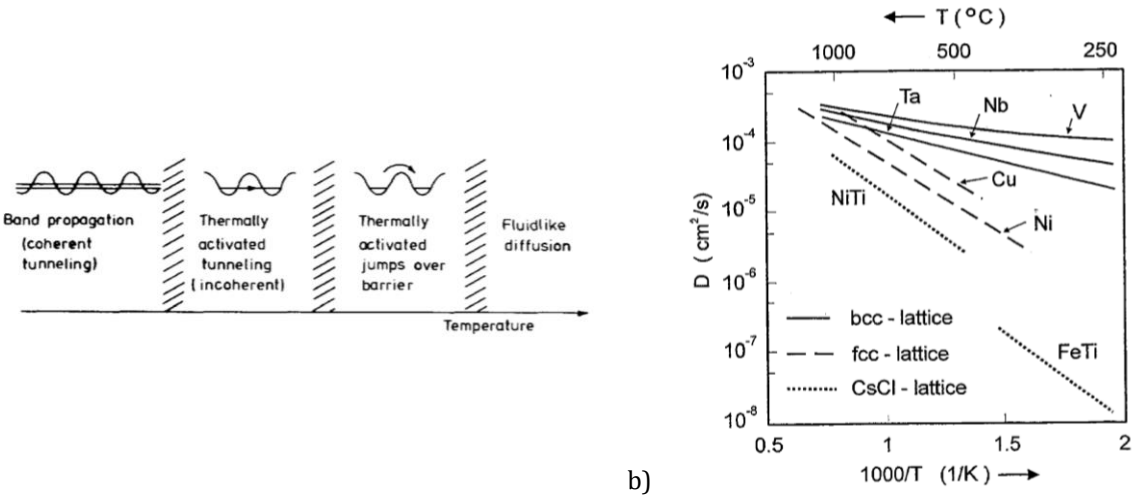
$$\Gamma = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G°_{mig}}{k_B T}} \qquad \textit{Equation I-14}$$

Cette fréquence de saut est égale à l'inverse du temps de séjour moyen de l'hydrogène en une position donnée [78]. Dans le cadre de la théorie de la marche aléatoire, le coefficient de diffusion s'exprime alors [35,78,79]:

$$D = n\beta d^2 \Gamma \qquad \textit{Equation I-15}$$

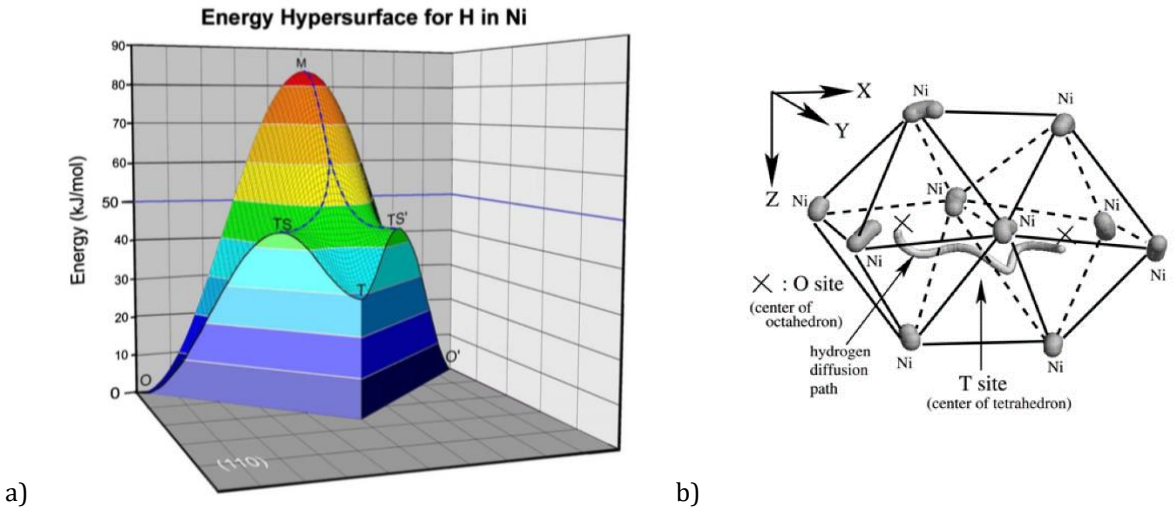
avec n le nombre de sites interstitiels stables premiers voisins, β correspond à la probabilité qu'un saut vers un site octaédrique le plus proche se fasse dans la direction de diffusion considérée, et enfin d est la projection de la distance de saut dans la direction de diffusion. Pour les systèmes cubiques à faces centrées (cfc), $D = {a_{lat}}^2 \Gamma$ [35]. S'agissant d'un processus thermiquement activé à partir de températures proches de l'ambiante (Figure I-6a), il suit une loi d'Arrhenius et peut s'écrire sous la forme :

$$D = D_o e^{\frac{-\Delta G°_{mig}}{k_B T}} \qquad \textit{Equation I-16}$$



a) b)

Figure I-6 : a) Diffusion process of a light interstitial at different temperatures, from [80], b) Arrhenius plot of the diffusion coefficient D of hydrogen in metals with bcc, fcc and CsCl structures for low hydrogen concentrations [81].



a) b)

Figure I-7: a) From [35] Energy hypersurface of H diffusing in Ni between O sites with a local minimum at the T site and two transition states TS and TS' along the path from O to O'. b) Schematic draw of H jumps in Ni matrix [82].

Tout comme la solubilité, le coefficient de diffusion dépend donc de la structure cristalline (Figure I-6b), avec une diffusion manifestement plus rapide pour les structures cubiques centrées (cc), tel que le fer-α (D autour de $7.10^{-9} m^2/s$ à 300K [23,24,30,31]), par rapport aux structures cfc comme le nickel (6.10^{-14} m^2/s à 300K [23,31]). Dans le cas des cfc, la diffusion interstitielle s'effectue de site octaédrique en site octaédrique (O-O') en passant par un site tétraédrique métastable (O-T-O') [35]. Wimmer *et al.* illustrent le diagramme énergétique du système Ni-H dans le plan {110} déterminé par DFT (Figure I-7a). Ce chemin, shématisé au sein de la maille du nickel en Figure I-7b, impose à l'hydrogène de passer par deux états de transition TS et TS' [83], correspondant à une énergie de migration ΔE^o_{mig} de 0.4 eV à 0K (Equation I-7). L'ajout des contributions de vibrations à l'énergie par calculs de phonons $\Delta G^o_{vib\ mig}$ (Equation I-7), la prise en compte de dilatation thermique du réseau $a_{lat}(T)$ et du passage par un équilibre transitoire en site tétraédrique permettent à Wimmer *et al.* d'obtenir une estimation purement calculatoire du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le Ni de 273 à 1000K en très bon accord avec les résultats expérimentaux [30,35,84] (Figure I-8). La surestimation à haute température de la diffusivité est attribuable à l'anharmonicité du comportement vibratoire du système réel [85,86] et la diffusion par effet tunnel n'a pas été prise en compte car mineure au-delà de 200K [23,87–89]. Ces résultats attestent de la fiabilité des approches *ab initio* pour l'analyse de la diffusivité de l'hydrogène dans le Ni sur une gamme de températures raisonnable.

$$\Delta G^o_{mig} = \Delta G^\circ{}_{TS} - \Delta G^\circ{}_{L\ octa} = \Delta E^o_{mig} + \Delta G^o_{vib\ mig} \qquad \textit{Equation I-17}$$

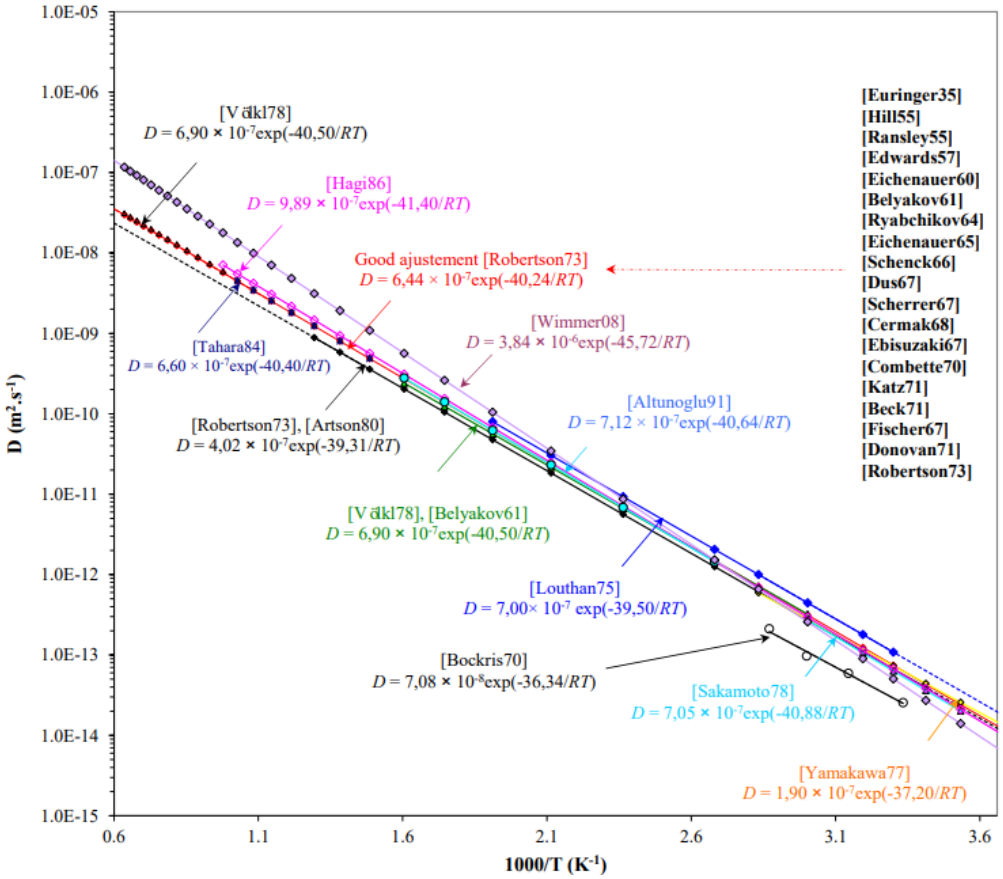


Figure I-8 : Lekbir's data compilation of the hydrogen diffusivity in nickel against 1000/T [12,25]. $\Delta G°_{mig}$ is expressed here in kJ/mol with an average value of 0.41 eV. References and values converted in eV are detailed in Annex 2.

Cependant, si le coefficient de diffusion des systèmes cfc est isotrope, un gradient de potentiel chimique peut amener à l'observation d'un flux d'hydrogène anisotrope (Figure I-9a) [16,44]. En effet, d'après l'Equation I-10, le potentiel chimique μ_{H_L} est aussi bien impacté par les contraintes externes appliquées [90] et/ou induites par les défauts cristallins que par l'insertion de l'hydrogène [66,67,91,92]. En considérant le seul impact de l'insertion du soluté sur le potentiel chimique par le terme $-\Omega\sigma_{ij}\epsilon_{ij}$ (« self-stress »), il a été montré à l'aide des approches d'Eshelby [93] et de Krivoglaz [94] que:

$$\mu_{H_L}^{\sigma}(C_{H_L}) = \mu_{H_L}^{\sigma=0}(C_{H_L}) - \frac{Y}{9}\overline{V_H}^2 \Delta C_{H_L} \qquad \textit{Equation I-18}$$

Menant à l'expression suivante du flux [28,44] faisant émerger la notion d'un coefficient de diffusion apparent D_{app} :

$$\bar{J} = -\bar{\bar{L}}\nabla\mu_{H_L} = -\bar{\bar{L}}\frac{\partial\mu_{H_L}}{\partial C_{H_L}}\nabla C_{H_L} = -D\left[1 + \frac{Y}{9}\overline{V_H}^2\frac{C_{H_L}}{k_B T}\right]\nabla C_{H_L} = -D_{app}\nabla C_{H_L} \qquad \textit{Equation I-19}$$

où, dans le cas d'une élasticité isotrope [28,44,67]:

$$Y = \frac{2E}{1-\nu} \qquad \textit{Equation I-20}$$

et où dans le cas d'une élasticité anisotrope pour les systèmes à symétries cubiques [12,44,67] :

$$Y = (C_{11} + 2C_{12})\{3 - \frac{(C_{11} + 2C_{12})[1 - 2\xi(n_1^2n_2^2 + n_1^2n_3^2 + n_3^2n_2^2) + 3\xi n_1^2n_2^2n_3^2]}{C_{11}(1 + \zeta)}$$ *Equation I-21*

avec $\overline{V_H}$ le volume molaire partiel de l'hydrogène dans le nickel, les coefficients C_{ij} les composantes du tenseur de rigidité (cf. Table I-3 pour le Ni), E le module d'Young, ν est le coefficient de Poisson et ξ, ζ sont deux constantes qui dépendent des constantes élastiques[4] et (n_1, n_2, n_3) les composantes du vecteur représentant la direction du flux (soit la normale à la surface cristallographique des échantillons). De cette formulation ressortent deux implications majeures. La première étant que le coefficient de diffusion apparent d'un cristal parfait dépend de la concentration en hydrogène diffusible [12,16,28,44,47,95]. Expérimentalement, Atrens *et al.* notamment en avaient déjà émis l'hypothèse, mais ces derniers avaient finalement attribué la variabilité de la diffusivité aux prétraitements des échantillons [73]. Les deux phénomènes étant sûrement présents. La deuxième implication dépend du caractère anisotrope du tenseur des constantes élastiques de certains solides amenant à une anisotropie du coefficient de diffusion apparent. J. Li *et al*. l'ont récemment démontré dans le cas du nickel monocristallin tel que $D_{app}(Ni\{111\}) > D_{app}(Ni\{110\}) > D_{app}(Ni\{219\}) > D_{app}(Ni\{100\})$, où D_{app} est directement lié à la valeur du paramètre d'anisotropie élastique Y de l'orientation du monocristal [44] (Figure I-9b). Ces résultats récents viennent ainsi confirmer l'impact de l'orientation du monocristal de Ni sur la diffusivité de l'hydrogène qui était jusqu'alors évoquée dans la littérature [96–98] mais pas encore élucidée voire sujette à débats. D'un point de vue atomistique, Dederisch *et al.* étaient arrivés à la conclusion d'une possible anisotropie de diffusion liée aux champs de contraintes élastiques dans les cristaux cubiques, desquels résulte une anisotropie de configuration aux sites de transition TS [90].

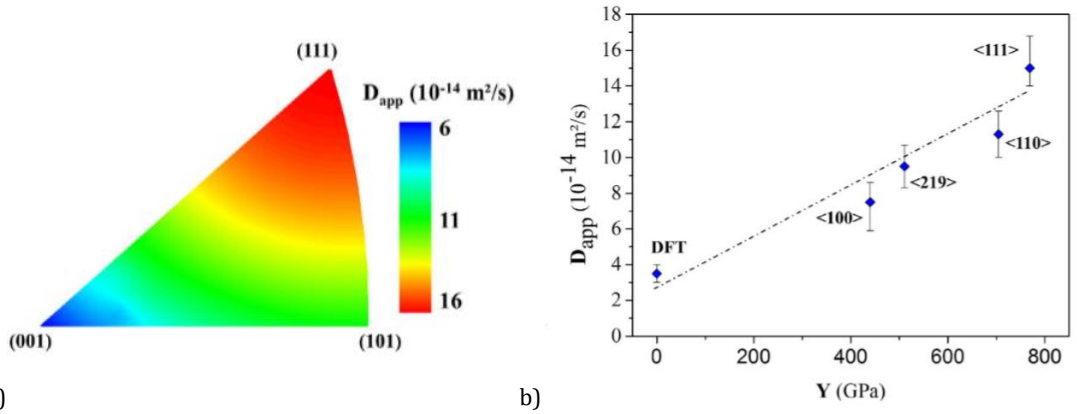


Figure I-9 : From [44] a) Apparent diffusion coefficients as a function of crystallographic orientations extended from the experimentally identified diffusion tensor. b) D_{app} as a function of Y for a hydrogen concentration of 7 wppm.

[4] Avec $\zeta = -\xi\phi(n_1^2n_2^2 + n_1^2n_3^2 + n_3^2n_2^2) + \xi^2\psi n_1^2n_2^2n_3^2$; $\xi = (-C_{11} + C_{12} + 2C_{44})/C_{44}$; $\phi = (C_{11} + C_{12})/C_{11}$
et $\psi = (C_{11} + 2C_{12} + C_{44})/C_{11}$ [12,12,67]. On parle d'isotropie lorsque $2C_{44} = C_{11} - C_{12}$.

Table I-3 : Ni elastic constants.

	Experiments [99,100]	*Atomistic* [101–103]
$C_{11}(GPa)$	*250-260*	*250-280*
$C_{12}(GPa)$	*150-160*	*150-160*
$C_{44}\ (GPa)$	*120-130*	*125-130*

Toutefois, la large surestimation du volume molaire partiel d'hydrogène obtenue dans l'étude de Li *et al.* a mis en évidence que l'accélération de la diffusivité observée avec Y n'était pas uniquement due à la concentration en hydrogène [44]. Son action serait combinée à l'augmentation de la concentration de lacunes dont il favorise la formation [22,30,44–46,51,104]. En ce sens, Metsue *et al.* ont récemment montré par approche numérique que les défauts intrinsèques pauvres en hydrogène sont rapidement sursaturés à 300K, ce qui suggère le développement de contraintes internes à basse température et pouvant être responsable de la formation de lacunes et de clusters observés expérimentalement [59,101]. Ces auteurs notent toutefois que la température tend à limiter ce processus d'auto-entrainement [59]. De la même manière, il a été constaté expérimentalement une dispersion de la diffusivité de l'hydrogène à basse température entre les monocristaux et les polycristaux de nickel [89,99,100]. Celle-ci, apparaissant plus marquée pour les grains de petites tailles [51], prouve que la diffusion de l'hydrogène est fortement influencée par les joints de grains et la densité de jonctions triples [43]. Selon leur nature, et notamment l'excès de volume libre qui les caractérise (Figure I-5), certains joints de grains sont associés aux mécanismes de piégeage et ont pour effet de diminuer la diffusivité tout en augmentant la solubilité apparente [41,48,50], alors que d'autres peuvent être des chemins de haute diffusivité de l'hydrogène en offrant une mobilité supérieure à celle dans la maille cristalline parfaite [11,43,96,106,107]. Les études atomistiques ont ici un rôle essentiel à jouer dans l'identification des contributions chimiques et élastiques associées aux chemins de migration empruntés. De plus, leur correction à température finie est nécessaire pour appréhender les résultats expérimentaux compte tenu de l'impact de la dilatation thermique et des vibrations du réseau sur les énergies de migration [59]. Enfin, notons que les défauts mobiles tels que les lacunes [79] et les dislocations [108] peuvent assurer le transport de l'hydrogène et son coefficient de diffusion apparent [16].

La solubilité et la mobilité apparentes de l'hydrogène au cœur des métaux sont essentielles dans l'étude des mécanismes d'endommagement des matériaux. Ces propriétés traduisent la rapidité avec laquelle l'hydrogène pourrait arriver en pointe de fissure [47]. Leur description purement interstitielle, au travers de la loi de Sieverts par l'occupation des sites octaédriques, et par un mécanisme de diffusion O-T-O, en offrent une première approximation satisfaisante. Mais leur dépendance non négligeable quant aux défauts présents requiert une connaissance fine des états métallurgiques, tout comme de la localisation de l'hydrogène, ce qui constitue encore aujourd'hui un défi. Les processus en jeu en amont, que sont l'adsorption et l'absorption, se produisent au niveau des surfaces métalliques et sont tout aussi fondamentaux pour la compréhension de la FPH. Ces surfaces pouvant être considérées comme des défauts à deux dimensions, nous allons commencer la partie suivante par leur description. Nous ferons ensuite un état des connaissances sur les interactions H-surface et H-subsurface en mettant l'accent sur les orientations {100}, {110} et {111} du nickel qui intéressent notre étude au travers de nos deux propriétés d'intérêt. Les apports de connaissances permis par la DFT seront également mis en avant du fait de la complexité et de la multiplicité des interactions ayant lieu au niveau des surfaces, notamment en milieu aqueux.

The apparent solubility and mobility of hydrogen in the core of metals are essential in the study of the materials damage mechanisms. These properties reflect the speed with which hydrogen could arrive at crack tips [47]. Their purely interstitial description, through Sieverts' law by the occupation of octahedral sites, and by an O-T-O diffusion mechanism, offers a first satisfactory approximation. But their strong dependence on present defects requires a precise knowledge of the metallurgical states and of the hydrogen location, which is still challenging today. The upstream processes of adsorption and absorption, that occur on metal surfaces, are equally fundamental to understand HE. Since these surfaces can be considered as two-dimensional defects, we will start the next part with their description. We will then make a knowledge inventory on the H-surface and H-subsurface interactions, emphasizing on nickel {100}, {110} and {111} orientations which interest our study. The contributions of DFT approaches in this field will also be highlighted because of the complexity and the multiplicity of the interactions taking place on surfaces, in particular in an aqueous medium.

I.2. Surfaces structure

I.2.1. Low and high Miller index surfaces

La réactivité des surfaces vis-à-vis de leur environnement est inhérente à leur orientation cristallographie qui définit leurs sites réactionnels (d'adsorption) ainsi que la densité électronique locale disponible pour créer des liaisons. Comme précédemment mentionné, le nickel est organisé selon une structure cubique à faces centrées dont la maille conventionnelle est représentée en Figure I-10. Son paramètre de maille a_{lat} est de 0,352 nm à température ambiante [109]. Une surface correspond à la coupe de ce réseau cristallin selon un plan (hkl) défini par les indices de Miller [110]. Notre étude se concentre sur le nickel monocristallin orienté selon les trois familles de surfaces à bas indices {100}, {110} et {111}, sachant que les autres surfaces ne sont que la combinaison de ces dernières. Leurs structures à l'échelle atomique sont illustrées sur la Figure I-10 par rapport à leur plan de coupe dans la maille conventionnelle.

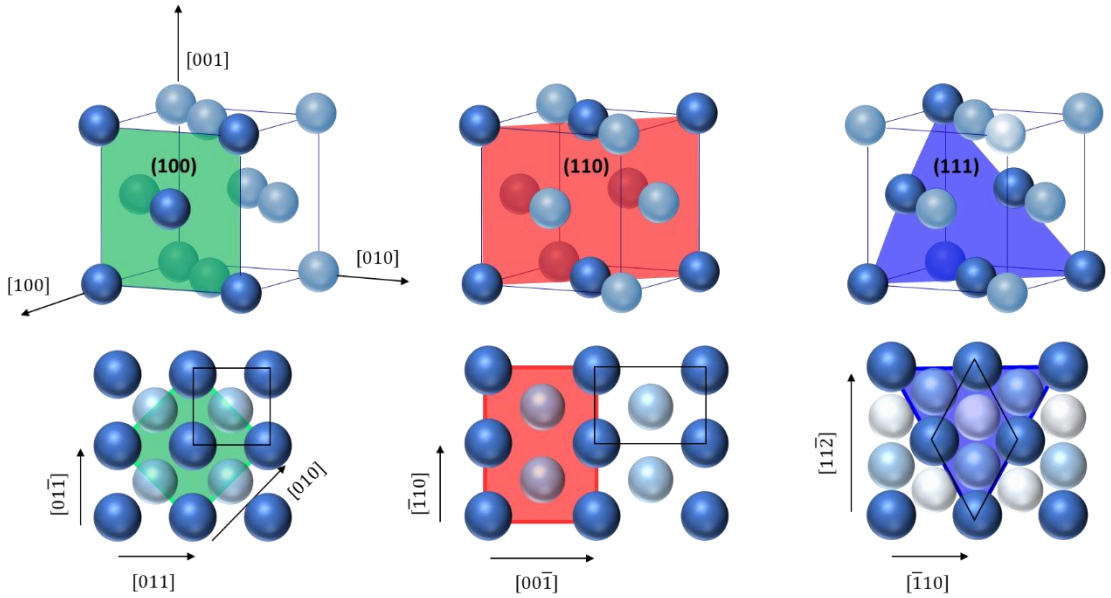


Figure I-10: Atomic scale representation of {100}, {110} and {111} surfaces of face-centered cubic (fcc) systems from conventional cells cut. The darkest atoms belong to the surface, the light ones are the deepest. Surface unit cells are drawn in black.

La rupture de périodicité du cristal en surface implique une diminution de la coordinence (= nombre de premiers voisions) des atomes qui la composent comparativement aux atomes au cœur du métal. Les atomes des surfaces {111} ont une coordinence égale à 9 (vs. 12 pour un atome au cœur du nickel, soit 3 liaisons coupées). Les atomes des surfaces {100} et {110} ont respectivement une coordinence de 8 et 7[5]. Il a été mis en évidence à la fois expérimentalement

[5] En s'aidant de la Figure I-10, on vérifie qu'un atome de surface (bleu foncé) a perdu 5 premiers voisins répartis en 2 plans. Les 4 premiers voisins perdus sont dans le plan {110} juste au-dessus de la

[111] et numériquement [112,113] que le travail d'extraction ϕ des électrons[6] diminue avec la coordinance du fait de l'augmentation de la charge locale, soit $\phi^{111} > \phi^{100} > \phi^{110}$. Ainsi, les surfaces {110} semblent être plus réactives d'après ces considérations géométriques que les surfaces {100}, elles-mêmes plus réactives que les surfaces {111}. La compacité[7] des surfaces diffère également selon l'orientation. Pour un plan (100), on identifie que 2 atomes composent une surface d'aire a^2, soit l'aire d'un atome $A_{at}(100) = a^2/2$. De la même manière, nous avons $A_{at}(110) = a^2/\sqrt{2}$ et $A_{at}(111) = a^2\sqrt{3}/4$. Ainsi les surfaces orientées {100} comptent autour de 16 atomes/nm^2, alors qu'elles comptent respectivement 11 atomes/nm^2 et 19 atomes/nm^2 pour les surfaces d'orientations {110} et {111}[8]. Les surfaces {111} sont donc les plus denses, elles sont considérées comme « lisses » à l'échelle atomique tandis que les surfaces {110} sont les plus rugueuses.

Lorsqu'une surface cristalline présente une désorientation par rapport aux surfaces de bas indices, elle se réorganise en une succession de terrasses et de marches monoatomiques (« steps ») [110,114]. Les terrasses sont de l'orientation de bas indice la plus proche de la surface initiale (Figure I-11a). La densité des marches et la longueur des terrasses dépendent de l'angle de désorientation. Lorsque la marche ne forme pas un plan de bas indices avec la terrasse, celle-ci laisse apparaitre des crans (« kinks »), on parle du modèle TSK (« Terraces Steps Kinks ») des surfaces (Figure I-11b). La notation de Wood permet de les dénommer facilement. Cet arrangement a été notamment observé par microscope à effet tunnel à la surface d'une électrode de cuivre orientée {111} [115] (Figure I-11c).

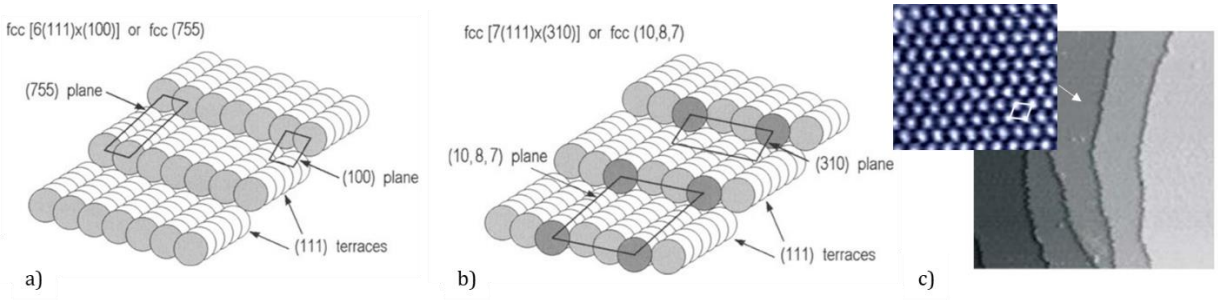


Figure I-11: (a) Stepped (755) and (b) kinked (10 8 7) fcc crystal faces showing {111}-oriented terraces, from [110]. (c) From [115], large-scale in situ STM image (123nm×123nm) of the anion-free Cu(111) electrode surface at very cathodic potentials in dilute sulfuric acid solution with monoatomic steps. Aside, a 3nm×3nm image of the terrace, the unit cell drawn in white.

surface et équivalents aux atomes bleu clair sous la surface. Le 5e atome le surplombait directement dans le 2e plan {110}. Néanmoins, pour cette orientation il y a une 6e liaison de rompue, les atomes sous la surface (en bleu clair) présentant une coordinance de 11 du fait de cette répartition des premiers voisins en 2 plans.

[6] Energie à fournir afin d'arracher un électron du niveau de Fermi.
[7] Nombre d'atomes par unité de surface.
[8] Pour plus de détails sur le calcul, le lecteur peut se référer au Chapitre I de la thèse de C. Lekbir [25].

Dans ses travaux de thèse, H. El Alami a déterminé, pour les surfaces du nickel, la nature et la densité des marches atomiques en fonction de la normale à la surface et représenté celles-ci sur une figure de pôle inverse (Figure I-12) [25,111,116]. Le fait que cette étude se concentre sur les orientations {100}, {110} et {111} se justifie alors compte tenu de la reconstruction des surfaces de plus hauts indices selon ces plans. Il est toutefois à noter que les atomes des marches ayant une coordinance réduite par rapport aux terrasses, et les crans davantage encore, ces sites augmentent donc la réactivité des surfaces.

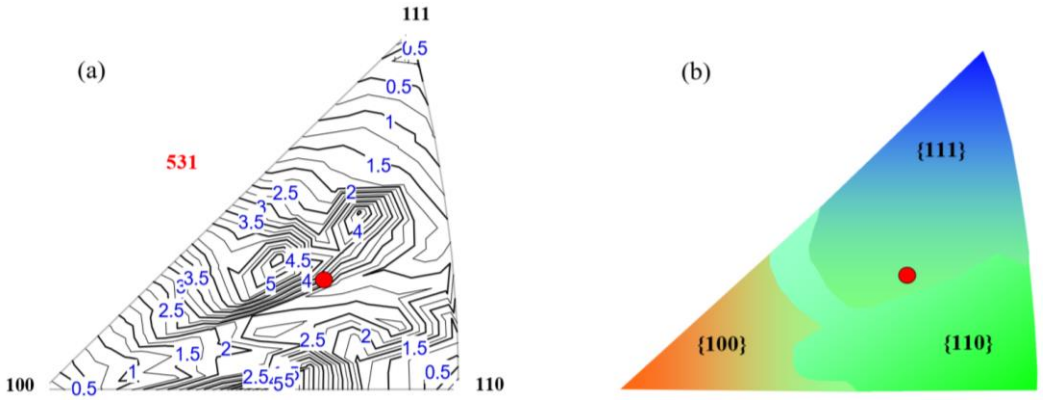


Figure I-12 : (a) Steps densities (nm^{-1}) and (b) corresponding terraces nature depending on the surface orientation [111].

I.2.2. Surface energies

L'énergie des surfaces est une grandeur thermodynamique qui se trouve impactée par la coordinance et la compacité des atomes de surface. Notée γ^{hkl}, elle correspond au travail W par unité d'aire A qu'il faut fournir pour couper les liaisons entre plans atomiques (hkl). L'énergie de surface peut être calculée d'après l'Equation I-22 [114] avec n_c^{hkl} le nombre de liaisons coupées (respectivement 3, 4 et 6 pour les orientations {111}, {100} et {110}), E_{M-M} l'énergie de liaison entre deux atomes métalliques à cœur et $A_{at}(hkl)$ l'aire qu'occupe un atome. Le facteur 2 vient du fait qu'en séparant deux plans, deux surfaces sont alors créées.

$$\gamma^{hkl} = \left(\frac{\partial W}{\partial A}\right)_{T,P} = \frac{n_c^{hkl} E_{M-M}}{2\, A_{at}(hkl)} \qquad \textit{Equation I-22}$$

En utilisant cette expression nous obtenons $\gamma^{111} < \gamma^{100} < \gamma^{110}$ avec $\gamma^{100} \approx 1.15\,\gamma^{111}$ et $\gamma^{110} \approx 1.22\,\gamma^{111}$. D'après les résultats disponibles dans la littérature, ces ratios sont plutôt bien respectés, comme le montre le tableau suivant (Table I-4). Cependant, certains écarts à cette prédiction sont observés, notamment pour l'orientation {110}, car les positions atomiques ont bougé par rapport à leur position d'équilibre : on dit que les surfaces se sont relaxées.

Table I-4 : Computed (DFT) surface energies from literature, adapted from [117].

	{100} surface	{110} surface	{111} surface
γ^{hkl} $(eV/Å^2)$	0.138 [a] , 0.151 [b]	0.143 [a] , 0.148 [b]	0.120 [a] , 0.126 [b]
	0.140 [c], 0.137 [d] , 0.139[e]	0.144 [c] , 0.140 [d]	0.121[c] , 0.120 [d], 0.120[e]

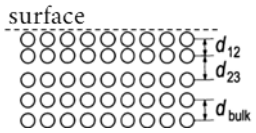
[a] [118] [b] [119] [c] [91] [d] [113] [e][120]

I.2.3. Relaxation and reconstruction

Afin de minimiser leur énergie, les surfaces ont recours à deux processus : la relaxation et la reconstruction [121]. Ces phénomènes sont très dépendants de l'environnement. Ils peuvent se produire sous vide à basse température ou être provoqués et/ou modifiés par l'adsorption d'autres espèces chimiques [115], notamment l'hydrogène [112,122–124] dont nous présenteront l'effet ultérieurement.

La relaxation de surface est définie comme une translation rigide et perpendiculaire au plan de surface des couches atomiques à proximité de la surface [125]. Il en résulte une variation de la distance interplan par rapport à celle du volume. Il a été mis en évidence que généralement [121,126] : les surfaces les plus compactes sont moins relaxées ; les surfaces de même structure ont des taux de relaxation similaires ; la première distance interplan est souvent en contraction ($\Delta d_{12}<0$) avec une alternance en profondeur de dilatation et de contraction. Ces observations sont notamment reportées dans la littérature pour les orientations de bas indices du nickel, expérimentalement et par calculs DFT. Le tableau ci-contre en dresse une revue non exhaustive (Table I-5). En rapprochant les premières couches d'atomes, la relaxation diminue l'énergie des surfaces {100}, et plus particulièrement, {110}, comme constaté dans la section précédente en compensant leur plus faible coordinance [113].

Table I-5 : Lattice spacing changes between the three first Ni layers, with a schematic illustration from [121]. Experimental values come from Low-Energy Electron Diffraction (LEED) or Medium Energy Ion Scattering Spectroscopy (MEISS).



	{100} surface		{110} surface		{111} surface	
	Δd_{12}	Δd_{23}	Δd_{12}	Δd_{23}	Δd_{12}	Δd_{23}
DFT studies	-3.6% [a]	+1.0% [a]	-10.4% [a]	+1.8% [a]	-1.2% [a]	+0.1% [a]
	-3.6% [b]	+1.4% [b]	-10.3% [b]	+3.2% [b]	-0.9% [b]	+0.0 [b]
	-3.74% [d]	+0.55% [d]	-	-	-1.31% [d]	-0.09% [d]
	-2.7% [e]		-6.5% [e]		-1.5% [e]	
Experimental values	-3.2 ±0.5% [f]	-	-8.7±0.5% [c]	+3.0±0.6% [c]	0±1% [g]	-
			-8.4±0.8% [h]	+3.1±1% [h]		
			-9.8±1.8% [i]	+3.8±1.8% [i]		

[a] [112] [b] [113] [c] [122] [d] [120] [e] [127] [f] [128] [g] [129] [h] [130] [i] [131]

Le processus de reconstruction est moins systématique pour les surfaces métalliques. Il suppose le réarrangement des atomes de surface, modifiant les symétries de translation du réseau par la formation d'une nouvelle maille de surface [115,125]. La force motrice de ce phénomène est également la diminution de l'énergie de surface par l'augmentation locale de la densité d'atomes (et donc la coordination). Par exemple, la migration des atomes de surfaces cfc reconstruites {110} fait émerger des facettes plus compactes de type {111} [115,125]. Sous ultra haut vide (UHV) ces phénomènes ont été observés pour les surfaces {100}, {110} et {111} de métaux comme l'or ou le platine [115,132–134] (Figure I-13). Il a été constaté que les mêmes reconstructions ont lieu en milieu aqueux pour ces métaux en l'absence d'adsorbats fortement liés (milieu acide dilué et sous polarisation cathodique) [115,135]. Contrairement aux observations sous ultra haut vide, le retour à des potentiels plus anodiques permet la réversibilité des reconstructions. Toutefois, en l'absence d'adsorbat, ces reconstructions n'ont pas été reportées dans la littérature pour les surfaces de bas indices du nickel qui intéressent notre étude.

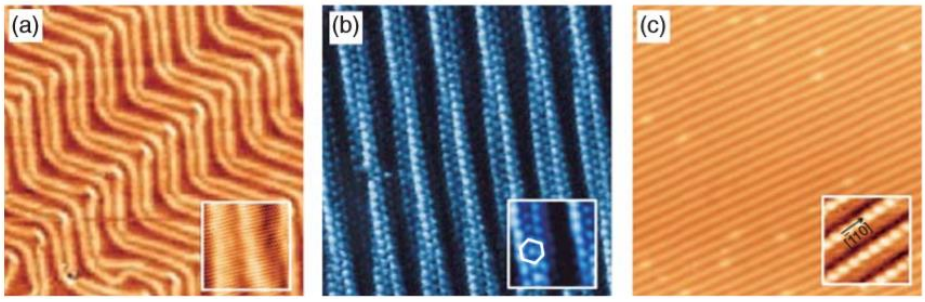


Figure I-13 : STM images of a) $(\sqrt{3} \times 22)$ *"herringbone" structure of Au(111) surface (51 nm × 51 nm) [133], b) "cable-stitch" structure of Pt(111) surface (11 nm × 11 nm) [132], c) the missing-row structure of Au(110)* (2×1) *surface [134], [115].*

I.2.4. Surface defects

En sus des processus précédemment évoqués, il existe toute une zoologie de défauts présents au niveau des surfaces réelles. Tout d'abord, sur les monocristaux {100}, {110} ou {111} la formation de terrasses et marches peut être observée par un léger angle de désorientation suite à l'usinage ou au polissage des échantillons. D'autres défauts comme des lacunes, ad-atomes ou encore des dislocations vis et coins sont également présents comme l'illustre la Figure I-14 [136]. Par ailleurs, le polissage mécanique des échantillons génère une zone d'écrouissage et des contraintes internes en subsurface ainsi qu'une rugosité de surface importante (Figure I-15). Tous ces défauts participent à l'augmentation locale de la réactivité des surfaces vis-à-vis de leur environnement. Cela explique, entre autres, la rapide formation d'oxyde natif en surface des échantillons de nickel dès les premiers instants d'exposition à l'air [25], ce qui est susceptible de bloquer les sites réactionnels de l'hydrogène [137]. Nous terminons cette présentation des défauts de surface en mentionnant les surfaces polycristallines dont la grande variété des joints

de grains et phénomènes de ségrégation associés viennent rendre d'autant plus délicate la compréhension de leur comportement.

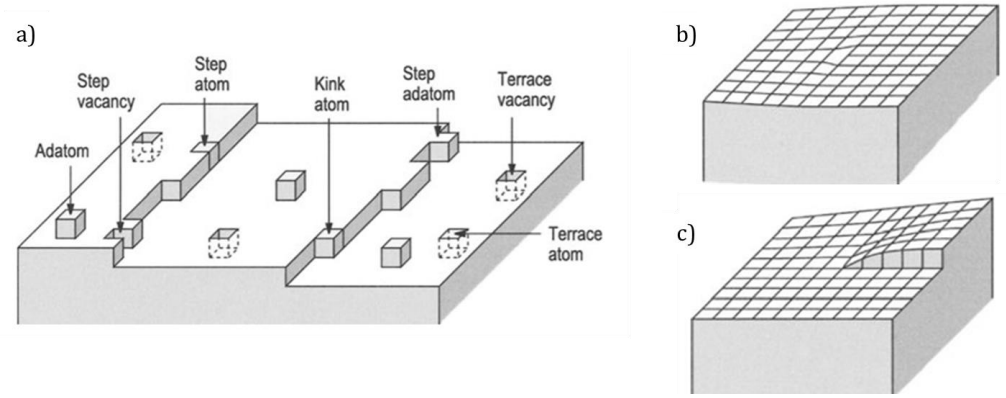


Figure I-14 : TSK model showing typical a) thermodynamically stable defects (adatoms, vacancies, step kinks, step adatoms, step vacancies) and kinetically stable defects like b) an edge dislocation and c) a screw dislocation [136].

La structure et la complexité des surfaces ayant été pleinement présentées, il est à souligner qu'il peut s'avérer difficile d'étudier expérimentalement des surfaces {100} {110} et {111} « parfaites » afin d'en questionner le seul effet de l'orientation sur les interactions avec l'hydrogène. Cela rend d'une part la maîtrise des préparations de surfaces essentielle afin de limiter les défauts présents, et d'autre part l'approche par calculs atomistiques d'autant plus précieuse pour confronter nos résultats.

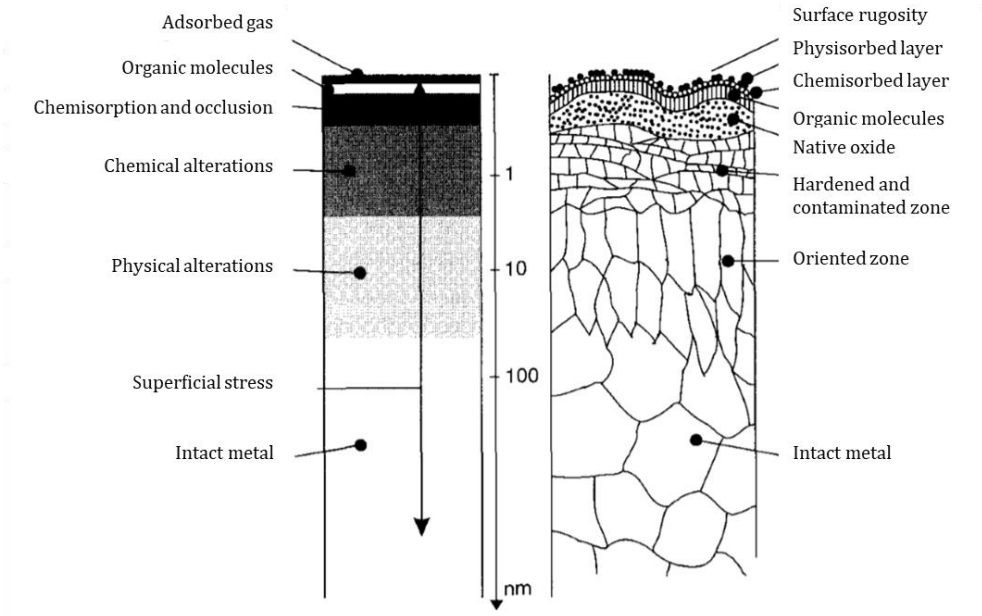


Figure I-15 : Microscopic structure of the real surface of a machined metal, from [125].

The structure and complexity of the surfaces being fully presented now, it should be noted that it may be difficult to study experimentally {100} {110} and {111} "perfect" surfaces in order to solely identify the orientation effect on hydrogen local properties. This makes, on the one hand, the control of surface preparation essential in order to limit the presence of undesired surface defects, and on the other hand the approach by atomistic calculations all the more precious to compare our results.

I.3. Hydrogen-surface interactions

De nombreuses études ont exploré les premières interactions H-surfaces métalliques [63,138–147], et en particulier sur les surfaces de nickel à faible indice Miller [112,148–151]. Parmi les paramètres qui influent sur l'entrée de l'hydrogène nous trouvons les paramètres intrinsèques aux monocristaux qui ont été présentés jusqu'ici, et les paramètres extrinsèques (température, fugacité, milieu aqueux ou gazeux). Dans le cadre de nos expérimentations, l'hydrogène sera produit en milieu aqueux. L'étape d'adsorption y est plus complexe qu'en milieu gazeux ; d'une part en raison de la multiplicité des sources d'hydrogène en solution, et d'autre part du fait des spécificités de l'interface métal-électrolyte [25,152,153]. Toutefois, comme l'illustre la Figure I-16, il existe certaines similitudes de comportement entre l'hydrogène gazeux et aqueux vis-à-vis des surfaces métalliques [16]. De plus, il a été démontré que les calculs DFT de solubilité de l'hydrogène gazeux sont en bon accord avec les expériences électrochimiques pour une fugacité inférieure à 400 atm (Figure I-17), limite au-delà de laquelle le gaz de dihydrogène commence à ne peut plus être décrit comme un gaz parfait [12,16], surtout au-delà de 0,1GPa [12,19,22]. Ce modèle d'équivalence estime que la fugacité limite est atteinte pour un taux de recouvrement en hydrogène $\theta<0.8$ [9], justifiant alors les analogies qui seront faites dans la suite dans ce manuscrit entre résultats expérimentaux et numériques. Nous allons à présent décrire les mécanismes d'adsorption en surface ainsi que les chemins d'absorption possibles pour l'hydrogène dans ces deux milieux.

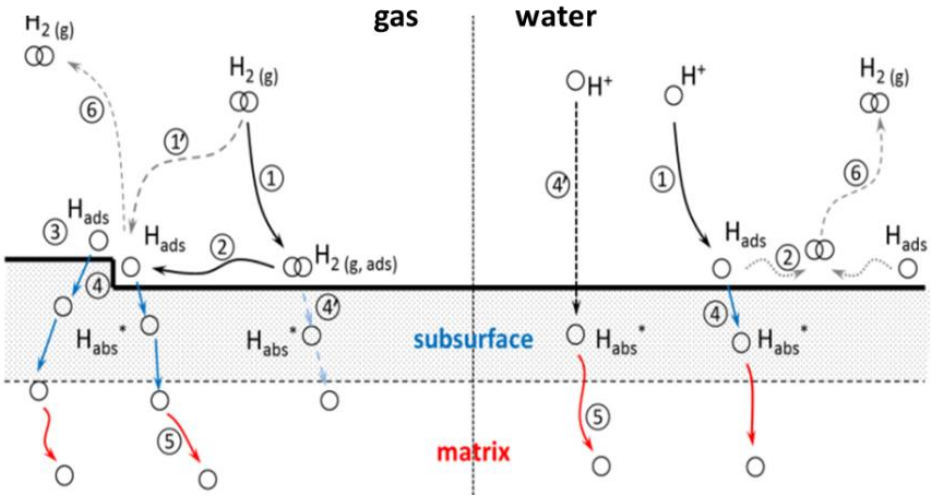


Figure I-16 : From [16], Diagram showing surface-H reactions and possible ways of integrating atomic H into the material depending on the environment nature : (1) adsorption [(1') direct adsorption dissociation], (2) surface migration, (3) dissociation, (4) absorption [(4') direct absorption], (5) core diffusion and trapping, (6) molecular recombination.

[9] Le taux de recouvrement θ est défini comme le rapport entre le nombre de sites d'adsorption occupés (cf. paragraphe suivant) et le nombre de sites disponibles. Il traduit la saturation de la surface en H. Lorsqu'il est supérieur à 1, cela indique le remplissage d'une deuxième couche.

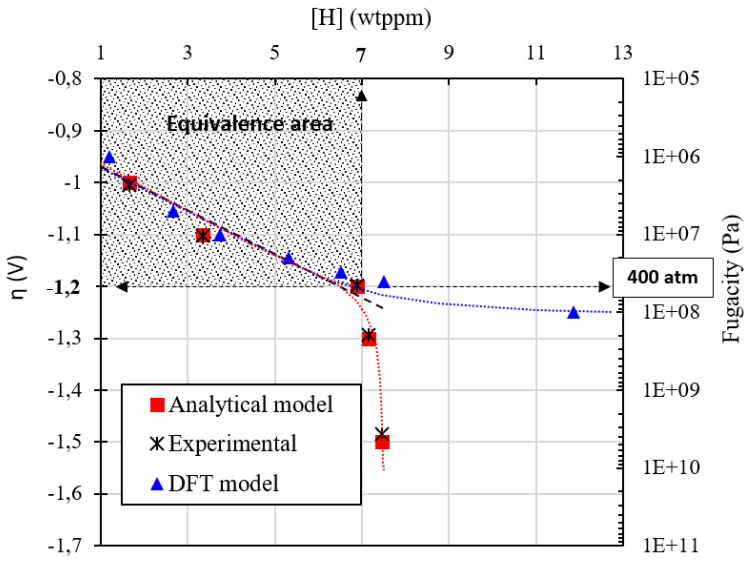


Figure I-17 : Hydrogen solubility vs fugacity / overpotential η from [12]. Experimental data come from electrochemical permeation and thermal desorption spectroscopy measurements. The analytical model, based on an equivalence between fugacity and overpotential as reported in former works [72,74], represents the fugacity vs the solubility.

I.3.1. Adsorption sites description

Chacune des surfaces de bas indices du nickel présente des sites d'adsorption de type Top, Bridge (B, en pont) et Hollow (HL, creux) représentés schématiquement sur la Figure I-18. Ils se distinguent par le nombre de coordinations qu'ils offrent aux adsorbats avec les atomes de surface. Leur nombre et leur nature dépend de l'orientation de la surface. L'adsorption préférentielle sur un type de site particulier s'effectue selon des critères énergétiques et évolue avec le taux de recouvrement. Les sites « on top » (TOP), sont de symétrie d'ordre 1 et donc les moins stables. Surplombant directement les atomes de nickel en surface, ces sites sont les plus nombreux. Les sites de type Bridge sont de symétrie d'ordre 2. Au niveau de la surface {110} il en existe deux types : les LB (long bridge) et SB (short bridge) qui diffèrent par l'éloignement des deux atomes de surface entre lesquels ils se trouvent. Enfin, les sites Hollow peuvent être de symétrie d'ordre 3, notés FCC et HCP sur la surface {111} et PT (pseudo three-fold) sur la surface {110}, ou bien d'ordre 4 (notés HL ou 4F pour four-fold) pour les surfaces {100} et {110}. Ces sites d'adsorption de haute symétrie sont les plus stables. Les sites HCP et FCC des surfaces orientées {111} se différencient par le plan d'appartenance de l'atome de nickel à leur aplomb. Ils se trouvent dans le premier plan sous la surface pour les sites HCP et dans le second plus les sites FCC (Figure I-18). Selon les sites occupés, les modes de vibration accessibles par l'atome d'H adsorbé seront différentes du fait de leurs symétries propres [154]. Ainsi, suivant la description proposée par Hamann [154] dans le cadre d'une approximation harmonique, l'hydrogène en site Bridge présente trois modes de vibrations différents, contre deux en site Hollow ou Top [150,155,156].

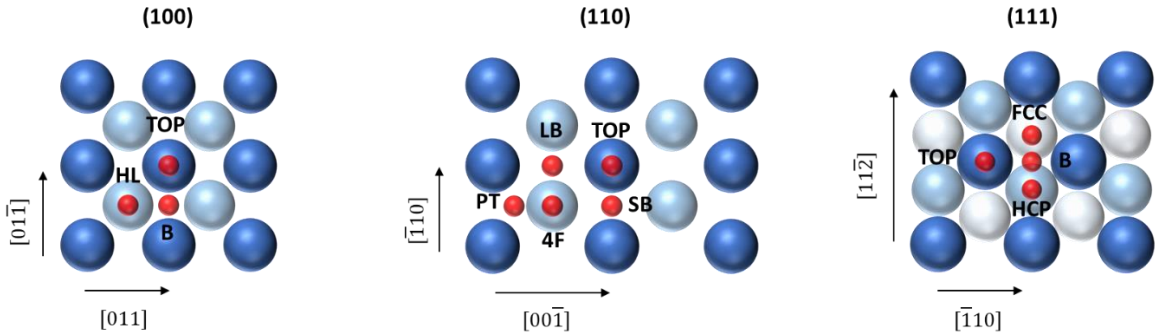


Figure I-18 : Schematic representation of the different adsorption sites available on fcc {100}, {110} and {111} surfaces. The darkest atoms belong to the surface, the light ones are the deepest

I.3.2. H-surface in gaseous phase

I.3.2.1. Dissociation of H_2

En phase gazeuse, l'adsorption de l'hydrogène se produit après une étape de dissociation de la molécule de dihydrogène. L'énergie nécessaire à cette étape de dissociation dépend entre autres : de l'angle d'arrivée de la molécule à la surface, de son énergie cinétique, de la température, de l'orientation de la surface, de sa chimie et des défauts qui y sont présents [16,147]. Deux cas de figure se distinguent alors. Soit la barrière d'énergie à franchir pour la molécule d'H_2 est nulle ou la molécule dispose d'une énergie cinétique suffisante et le processus se produit de manière directe; soit la barrière à franchir est trop élevée et ce processus se fera de manière indirecte par l'intermédiaire d'un précurseur en certains sites de surface [16] (ex : crans ou marches [157]). Généralement, l'adsorption dissociative requiert que plusieurs sites d'adsorption voisins soient libres [158], ou bien la présence d'une ou plusieurs lacunes [141]. Ainsi, un taux de recouvrement élevé sera défavorable à la dissociation. Il est également remarquable que les surfaces de hauts indices de Miller, présentant un certain nombre de crans et de marches, sont plus favorables à la dissociation de l'hydrogène que celles de bas indices [147,157]. En ce sens, la surface {110} étant la plus rugueuse des surfaces de bas indices, elle présente un coefficient de collage[10] initial de l'hydrogène autour de 0,9 [159–161] (très peu dépendant de la température), ce qui traduit une adsorption dissociative de l'H_2 spontanée grâce aux sites Top [161]. Alors que le coefficient de collage initial des surfaces {100} et {111} du nickel est autour de 0,1 [158,162]. Cependant, outre les considérations cristallographiques, les énergies d'activation de dissociation de l'H_2 à proximité du nickel restent très faibles grâce aux états électroniques non remplis au niveau de Fermi [147], expliquant son pouvoir catalytique vis-à-vis de l'hydrogène. Enfin, la présence d'autres espèces en surface (C, S, O...) même en faibles quantités peut grandement défavoriser l'adsorption dissociative de l'hydrogène [163].

[10] Le coefficient de collage est défini comme le rapport entre le nombre d'atomes ou de molécules qui s'absorbent et le nombre total de particules qui percutent la surface dans la même période [147].

I.3.2.2. Adsorption energies

Basées sur la réaction de l'adsorption dissociative du dihydrogène gazeux (Equation I-23), les énergies d'adsorption de l'hydrogène disponibles dans la littérature ont pu notamment être identifiées par calculs *ab initio* à 0K d'après l'Equation I-24 :

$$\frac{1}{2}H_2(g) + M \leftrightarrow MH_{ads} \qquad \textit{Equation I-23}$$

$$\Delta E_{ads} = E_{MH_{ads}} - E_M - \frac{1}{2}E_{H_2} \qquad \textit{Equation I-24}$$

où E_{MH}, E_M et $E_{H_2}/2$ sont respectivement les énergies des systèmes métal-hydrogène adsorbé, métal pur et de la molécule de dihydrogène à l'état fondamental. Nous parlons ici d'énergie et non d'enthalpie car les calculs évoqués ont été réalisés à volume fixe. Une énergie d'adsorption négative indique une adsorption stabilisante de l'hydrogène, tandis qu'une valeur positive signifie une adsorption non stabilisante, rendant alors possible la recombinaison entre atomes d'hydrogène adsorbés pour reformer la molécule de H_2 (chemin 6 d'après la Figure I-16).

Les travaux de Kresse *et al*. [112], Bhatia *et al*. [148] et Greeley *et al*. [58] montrent que les énergies d'adsorption entre orientations {100} et {111} sont plus proches et plus stabilisantes que sur la surface {110}, moins compacte (Table I-6). Ces travaux confirment également que pour un même taux de recouvrement (θ=1/4), les sites Hollow sont les plus favorables avec une énergie d'adsorption proche de la chimisorption, alors que les sites Top offrent une adsorption non stabilisante de l'hydrogène. Ces résultats coïncident avec les observations de spectroscopie de désorption thermique (flash TDS) qui montrent l'adsorption préférentielle de l'hydrogène sur des sites à forte coordinence (β_2) lors du remplissage de la première monocouche d'hydrogène (θ<1) [149,164–166]. Les sites de plus faible coordinance (β_1) sont occupés lors du remplissage des couches suivantes (θ>1). Kresse *et al*. [112] ont réalisé les mêmes calculs théoriques pour un taux de recouvrement θ=1. Les énergies d'adsorption se trouvent modifiées du fait de l'interaction répulsive entre les atomes d'hydrogène adjacents, mais l'ordre énergétique entre les sites ne s'en trouve pas changé. Toutefois, il est important de noter que l'adsorption d'hydrogène entraine la modification de propriétés des surfaces : le travail d'extraction des électrons et la reconstruction.

Table I-6 : Adsorption energies (eV) of atomic H on high-symmetry sites for a coverage θ = ¼, adapted from [117].

	{100} surface		{110} surface		{111} surface
θ = ¼					
Top	0.016 [a] , 0.06[b]		0.086 [a] , 0.11[b]		0.001 [a] , -0.13[b] , -0.01[c]
Hollow	-0.567 [a] , -0.546[b], -0.53[d]	PT	-0.450 [a] , -0.37[b]	FCC	-0.598 [a] , -0.486[b] , -0.61[c] , -0.66 [d]
		4F	-0.226 [a] , -0.24[b]	HCP	-0.587 [a] , -0.486[b], -0.60[c]
Bridge	-0.457 [a] , -0.39[b]	LB	-0.409 [a] , -0.34[b]		-0.456 [a] , -0.37[b], -0.47[c]
		SB	-0.391 [a] , -0.31[b]		

[a] [112][b] [148] [c] [58][d] [167]

I.3.2.3. Electrons work function

Jusqu'à un taux de recouvrement en hydrogène critique θ_c compris entre 0.5 et 1, l'énergie d'extraction des électrons du nickel augmente linéairement [147,149,168]. Ce comportement est représenté en Figure I-19 dans le cas du Ni{100}. Cette observation est commune aux surfaces métalliques, à quelques exceptions près [147]. Cette évolution signifie que les premiers ad-atomes d'H adsorbés forment une barrière dipolaire négative à la surface du métal. Une énergie supplémentaire doit alors être fournie pour déplacer un électron du niveau de Fermi du métal à travers la couche dipolaire, traduisant une moins grande propension du substrat à créer de nouvelles de liaisons [147]. Au-delà de θ_c, une rupture à la linéarité est observée. Elle manifeste l'interaction entre adsorbats qui provoque une dépolarisation. Kresse *et al*. ont obtenu par calculs DFT la même évolution pour la surface du nickel {111} [112]. Il identifie par ailleurs que l'impact de l'adsorption en site Top est supérieur à celui en sites stables, avec pour un taux de recouvrement de 1 : $\phi_{TOP}^{111} = 5.22 < \phi_{TOP}^{100} = 5.51 < \phi_{TOP}^{110} = 5.95\ eV$. Ce résultat montre aussi que l'orientation {110} est davantage impactée, signifiant une désactivation de l'adsorption d'espèces supplémentaires qui augmente quand la compacité diminue.

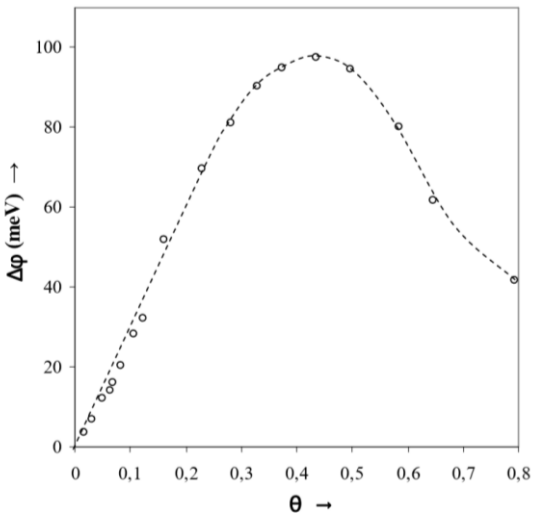


Figure I-19 : Work function change Δϕ for H_2/Ni{100} as a function of the absolute coverage θ [168].

I.3.2.4. H-superstructures and surface reconstruction

Afin de minimiser leurs interactions, les ad-atomes d'hydrogène adsorbés peuvent former des superstructures en surface. Ces structures sont observées en surface du Ni{111} pour un taux de recouvrement atteignant 0.5 et à basses températures (< 250 K) [112,169], la diffusion de surface prenant le dessus pour des températures plus élevées. Sur la surface {110} du nickel se distingue aussi ce type de superstructures lorsque θ =1 [170,171]. Cette orientation présente en sus trois patterns de reconstruction de surface (« row pairing ») métastables à basses températures pour des taux de recouvrement en hydrogène supérieurs à 1 et jusqu'à 1.5 [16]. Pour des températures supérieures à 200 K, ces motifs se réorganisent en une phase

unidimensionnelle (« streak phase » or « missing row ») [112,123]. Enfin, il a été globalement remarqué que l'adsorption d'hydrogène diminue les phénomènes de relaxation de surface [147,150].

I.3.2.5. Surface diffusion

En surface, les molécules d'H_2 physisorbées sont très mobiles et peuvent migrer facilement jusqu'à atteindre un site favorable à leur dissociation [16]. Pour les atomes d'hydrogène chimisorbés, l'énergie d'activation de la diffusion est d'autant plus grande que le site est stable. Généralement, cette énergie correspond à 10-20% de l'énergie d'adsorption [147,172]. Obéissant aux lois de Fick pour des températures supérieures à 100 K [16,173], la diffusion s'effectue d'un site Hollow à un autre en passant par un site de transition intermédiaire (= site Bridge) [112]. Pour les surfaces {100}, {110} et {111} les sites Bridge présentent des énergies d'adsorption similaires, alors que les sites Hollow dépendent nettement de l'orientation (Table I-6). Ainsi, la diffusion d'hydrogène est la plus favorable en surface {110} et la moins favorable en surface {111} [112,147,174]. Néanmoins, quelques résultats opposés entre les orientations {100} et {111} sont rapportés dans la littérature [148,173]. La diffusion au niveau des surfaces rugueuses a également été étudiée. Bhatia *et al*., au sujet de la surface {531} présentant des terrasses {111} et la densité de marches la plus élevée [111,148], montrent que l'énergie d'activation pour la diffusion en bord de marche est très inférieure aux énergies d'absorption pour les surfaces planes. Truong *et al.,* étudiant les surfaces de terrasses {100} de bord de marches [$\bar{1}$00] [155], identifient que l'hydrogène est lié plus fortement au bas d'une marche que sur une terrasse. Ainsi, la diffusion depuis le creux d'une marche s'avère moins favorable que la diffusion pour y tomber ou à travers une terrasse, comme l'illustre la Figure I-20. Cependant, ces derniers ont observé que lorsque le taux de recouvrement en hydrogène augmente, l'effet de la marche devient plus faible. Enfin, nous rappelons que la petite taille de l'atome d'hydrogène le rend sujet aux effets quantiques, tels que l'effet tunnel [80,173,174] (majoritaire à basses températures du fait de la faible barrière d'énergie) ou la délocalisation.

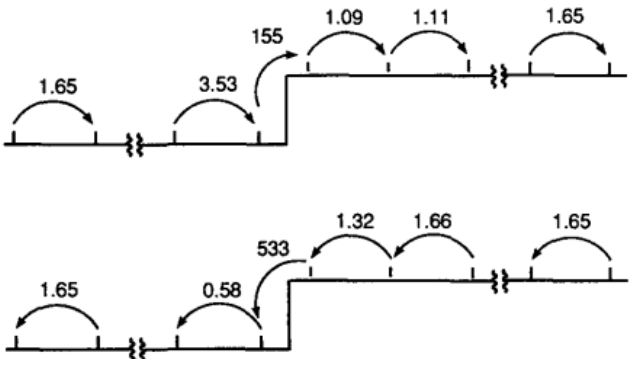


Figure I-20: Diffusion rate coefficients for various hopping processes across a step on the clean, rigid Ni (100) surface, at 300 K. The rate coefficients are obtained by multiplying numerical values in the figure by a factor of 10^{10}, from [155].

I.3.3. H-surface in aqueous phase

Afin de mieux appréhender cette partie nous allons brièvement décrire la double couche électrique qui caractérise l'interface d'un métal immergé en solution. Lorsqu'un potentiel E est imposé à une électrode, une accumulation de charge est observée à sa surface (Figure I-21). Ce qui entraîne en réaction le mouvement des ions de charge opposée ou molécules polaires en solution vers la surface de sorte que la neutralité du système soit assurée, générant une différence de potentiel entre le métal et l'électrolyte ΔE [153,175]. Cette double couche électrique peut être décrite par un condensateur en parallèle d'une résistance de polarisation (le modèle de Helmholtz étant souvent utilisé en électrochimie [175,176]). La concentration de charges beaucoup plus importante du côté métallique et l'encombrement stérique ions solvatés et molécules polaires en solution expliquent que la couche de charge en surface du métal soit bien plus fine que celle dans l'électrolyte. Du fait de la séparation des charges apparaît alors un champ électrique en plus du champ électrostatique. Ce champ électrique est à l'origine du courant mesuré lors des réactions électrochimiques qui vont nous intéresser ici. De la même manière qu'en milieu gazeux, les espèces chargées amenées à proximité de la surface vont pouvoir s'adsorber sur les sites disponibles.

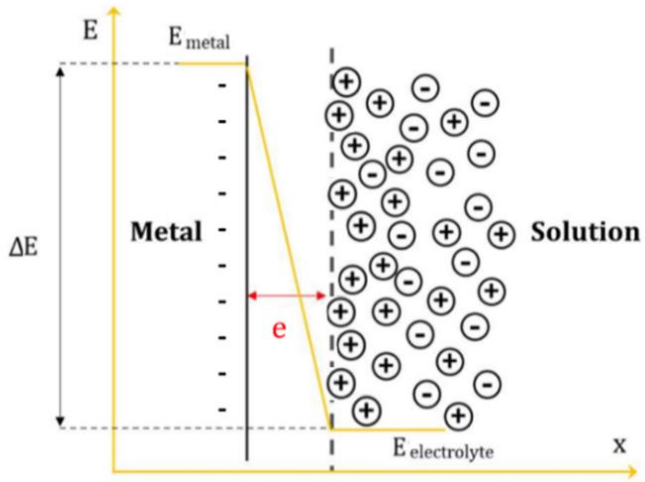


Figure I-21 : Representation of the electric double layer that appears at the interface between a metal and the electrolyte, adapted from [175]. The associated Helmholtz capacitance is: $C_{Hel} = \frac{dq}{d\Delta E} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{e}$.

I.3.3.1. Adsorbed hydrogen nature

La source des atomes d'hydrogènes adsorbés en milieu aqueux est multiple. L'adsorption peut se produire à partir de la dissociation de molécules de dihydrogène dissoutes, par le biais de molécules d'eau ou encore de protons solvatés [152]. Pour autant, de manière analogue à l'adsorption en phase gazeuse, deux types d'hydrogène adsorbés ont été mis en évidence dans la littérature pour des métaux en milieu aqueux. Le premier, l'Under Potential Deposited Hydrogen (UPD-H), correspond à l'hydrogène électro-adsorbé à des potentiels supérieurs au potentiel du

couple H^+/H_2 ; tandis que le second, l'Over Potential Deposited Hydrogen (OPD-H), correspond à l'hydrogène adsorbé à des potentiels plus cathodiques [16,152,177]. La sorption de l'hydrogène selon l'un ou l'autre procédé dépend du métal constituant l'électrode ; plus particulièrement de son énergie de liaison avec l'H et de la densité de courant d'échange mesurée j_o dans le milieu d'étude (*i.e.* densité de courant associée à l'équilibre entre réactions anodiques et cathodiques) [178]. La courbe qui en résulte illustrée en Figure I-22 permet d'identifier les métaux qui tendront à être concernés par l'UPD H. A l'aide de calculs DFT, Nørskov *et al.* ont d'ailleurs pu expliquer par un modèle cinétique simple cette forme de courbe « en volcan » suivant le principe de Sabatier [179,180]. Avec une activité électrochimique plus élevée et une énergie libre d'adsorption pour l'hydrogène proche de 0 eV, il a été montré que seuls les métaux platinoïdes seront sujet à l'UPD-H [177,179,181]. Les autres métaux offrant une adsorption insuffisamment stable, ou au contraire trop stable comme le nickel (qui aura davantage tendance à s'oxyder à potentiel nul [182,183]), ne permettent l'évolution de l'hydrogène que sous polarisation cathodique.

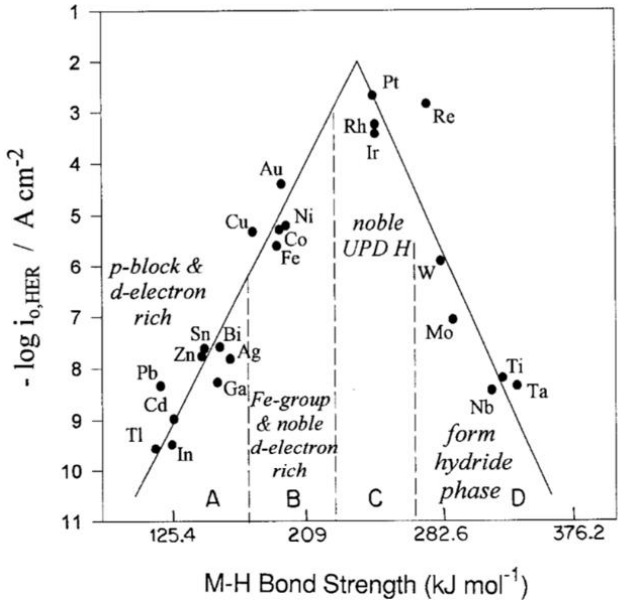


Figure I-22: Volcano plot of HER exchange current densities ($i_{o,HER}$) as a function of M-H bond energy, from [177] and adapted from Trasatti's [180].

Par analyse des isothermes d'équilibre des systèmes métal-hydrogène, Marcus *et al.* ont dressé un parallèle entre pression partielle d'hydrogène gazeux et potentiel imposé à l'électrode en présence d'hydrogène en milieu aqueux, illustré en Figure I-23 [152]. Dans le cas d'un potentiel anodique (ou de fugacité d'H_2 ≤1 atm), il a été identifié que les sites dont l'enthalpie d'adsorption est négative sont susceptibles d'être occupés. Inversement, à des potentiels cathodiques (fortes fugacités d'H_2), les sites correspondant à une enthalpie d'adsorption positive sont occupés. L'UPD-H occuperait alors les sites Bridge ou Hollow, et l'OPD-H occuperait les sites Top. Ces affirmations ont été vérifiées expérimentalement par spectroscopie infrarouge *in situ* [16,140,152,184], prouvant l'existence de ces deux espèces d'hydrogène électro adsorbé.

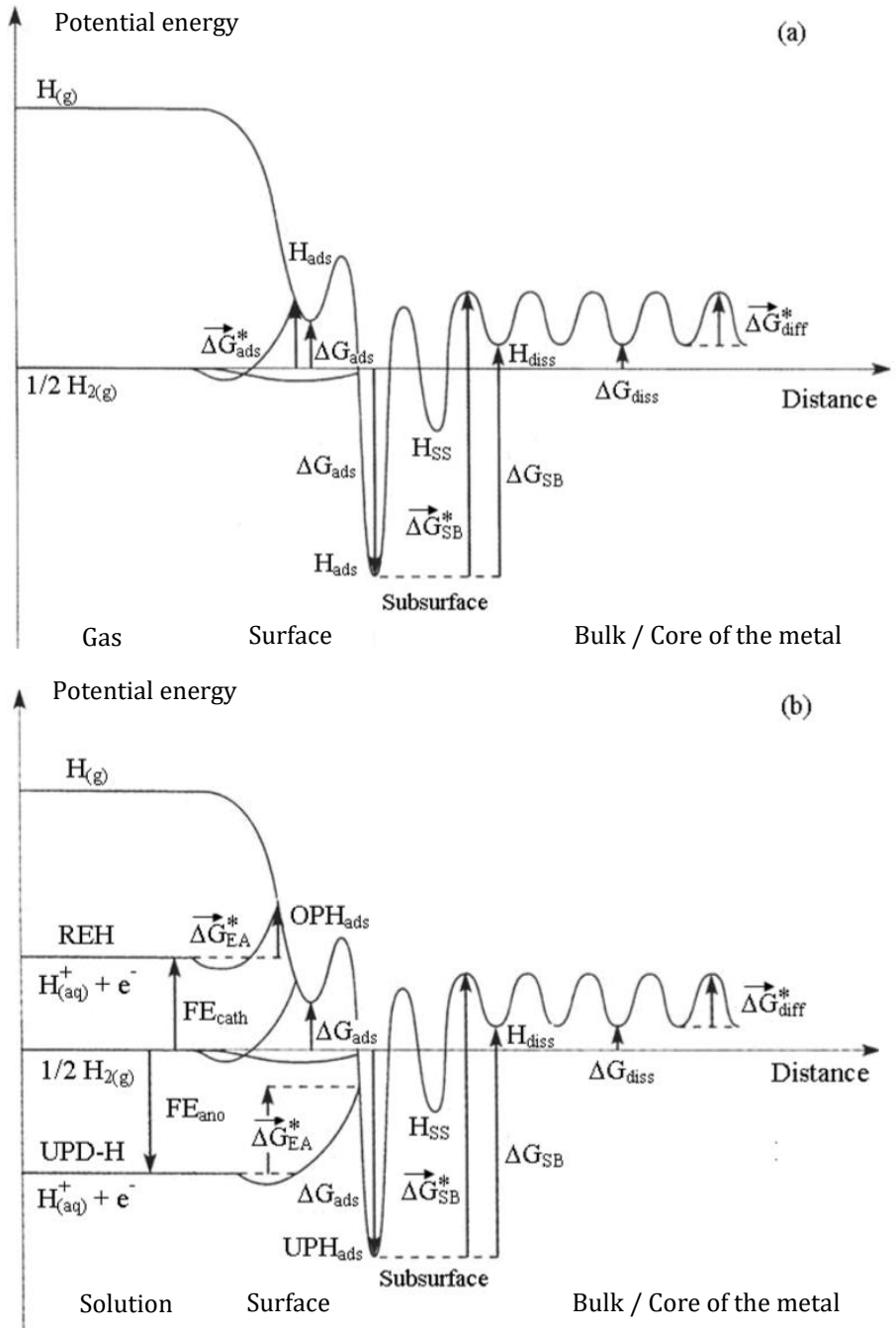


Figure I-23: Schematic diagrams of the potential energies of hydrogen as a function of distance from the surface a) in the case of gaseous hydrogen, b) in the case of aqueous hydrogen, from [152].

Le nickel n'étant pas sujet à l'adsorption d'hydrogène UPD, seuls des hydrogènes OPD seront alors impliqués lors de nos chargements électrochimiques sous polarisation cathodique. Utilisant un milieu de chargement H_2SO_4 1M pour notre étude, nous allons maintenant présenter les interactions entre le nickel et ce milieu en fonction du potentiel imposé afin d'identifier l'ensemble des espèces susceptibles d'être adsorbées en surface, avant de nous concentrer plus précisément sur les réactions en jeu au niveau des surfaces polarisées cathodiquement.

I.3.3.2. Generalities about Ni in H_2SO_4

La répartition des espèces dans l'électrolyte choisi pour notre étude a été réalisée d'après un modèle de Pitzer par H. El Alami [111,185], et illustrée en Figure I-24. La première dissociation de l'H_2SO_4 étant complète, les espèces majoritaires en présence à 18°C sont, dans l'ordre : les ions hydronium H^+, les ions hydrogénosulfates HSO_4^-, les ions sulfates SO_4^- et enfin les molécules d'eau. Le pH de cette solution est inférieur à 0,1, garantissant une source d'H^+ abondante dans le milieu.

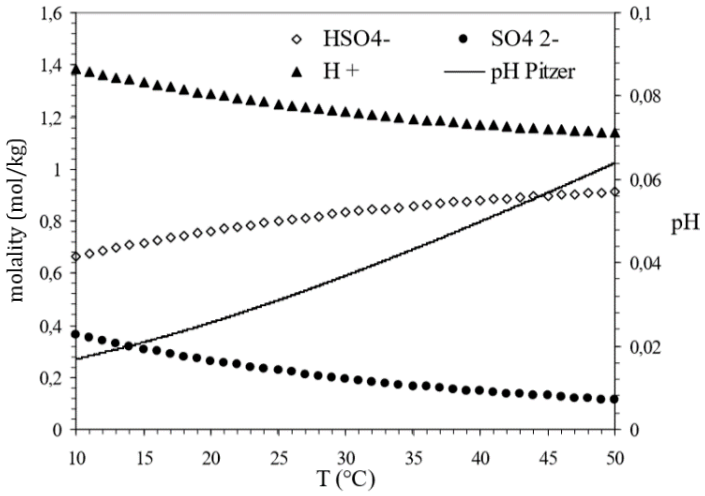
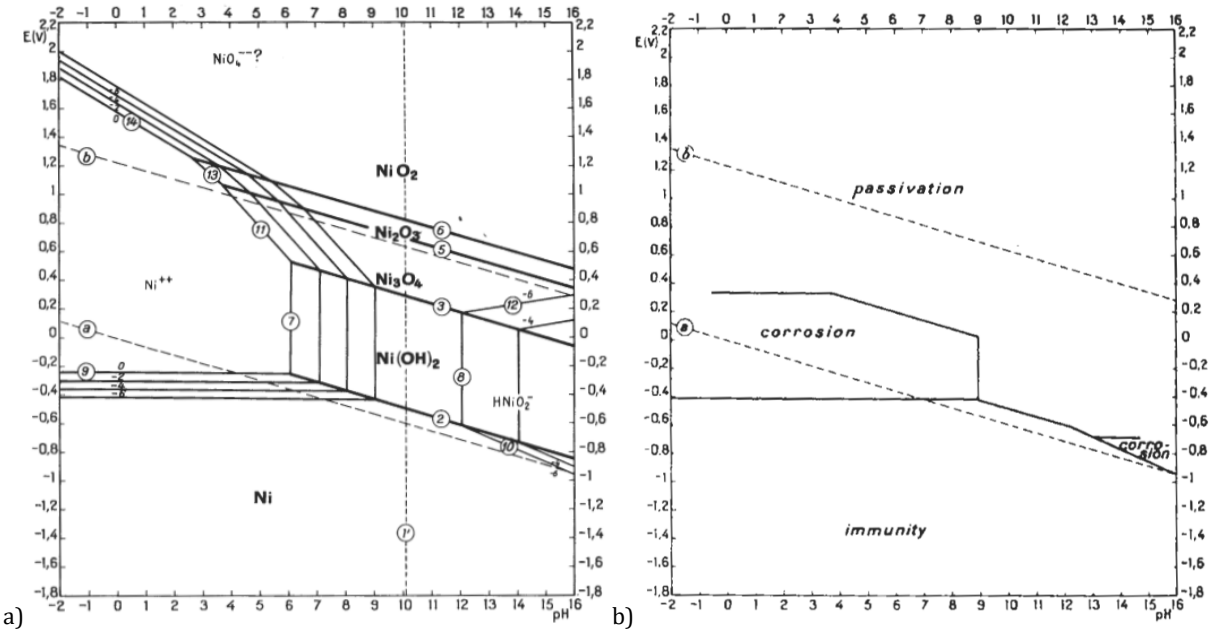


Figure I-24 : Chemical species evolution with the pH of a sulfuric acid solution 1M depending on the temperature. Values calculated by H. El Alami with a Pitzer model, from [111].

D'après le diagramme de Pourbaix du nickel dans l'eau illustré en Figure I-25a, à ce pH le nickel est susceptible de se corroder et former des ions Ni^{2+} en solution [183] en l'absence de protection cathodique. Cependant, en présence d'autres électrolytes, le comportement du nickel s'écarte de ce diagramme [183]. D'après les résultats expérimentaux de la littérature, les domaines de corrosion, passivation et immunité diffèrent et tendent vers le diagramme de droite, demeurant toutefois approximatif (Figure I-25b) où la limite entre corrosion et passivation à pH nul n'est pas bien définie. Il est toutefois rapporté qu'en milieu acide sulfurique dilué, la corrosion du nickel est relativement lente comparativement à d'autres acides dilués [183]. Petit *et al*. ont par ailleurs identifié les différents mécanismes réactionnels du nickel en milieu H_2SO_4 en fonction du potentiel imposé [186]. Leur analyse montre que :

- Le nickel présente presque toujours des espèces adsorbées en surface, leur nature dépend du potentiel appliqué.
- En deçà de -250 mV/ESH, soit autour du potentiel d'oxydoréduction du nickel : le métal est stable thermodynamiquement, il se trouve dans son domaine d'immunité. Seuls les ions H^+ peuvent s'adsorber en surface.

- Entre -250 et 0 mV/ESH, autour du potentiel d'oxydoréduction de l'hydrogène, les ions H^+ peuvent toujours s'adsorber en surface mais l'électrode de nickel est polarisée positivement. Ainsi, les ions HSO_4^- (et OH^- dans une moindre mesure) peuvent s'adsorber en compétition. Les ions HSO_4^- présentent à ces potentiels un effet accélérateur sur la dissolution du Ni.
- Entre 0 et 150 mV/ESH, la corrosion généralisée du Ni se produit, les ions H^+ ne peuvent plus s'adsorber et les ions HSO_4^- jouent ici un rôle d'inhibiteur de la corrosion.
- Pour des potentiels >150 mV/ESH les ions OH^- remplacent les HSO_4^- et amènent à la formation de l'espèce passivante $Ni(OH)_2$ [114,187,188].



a) b)

Figure I-25 : a) Potential-pH equilibrium diagram for the system nickel-water at 25°C [183]. b) Probable experimental conditions of corrosion, immunity and passivation of nickel in solutions not containing chloride [183].

I.3.3.3. Hydrogen evolution reaction (HER)

Sous polarisation cathodique, le processus d'adsorption de l'hydrogène se produit par le biais de la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH). Largement documentée dans la littérature, elle se décompose en trois étapes présentées ici en milieu acide [16,152,178,189–191]:

- L'électroadsorption/désorption de l'H : réaction de Volmer (V) et inverse (V^{-1})

$$H^+_{(aq)} + e^- \leftrightarrow H_{ads} \qquad \textit{Equation I-25}$$

- L'électrodissociation/combinaison de l'H : réaction de Heyrovsky (H)

$$H^+_{(aq)} + H_{ads} + e^- \rightarrow H_{2(g)} \qquad \textit{Equation I-26}$$

- La désorption chimique : réaction de Tafel (T)

$$H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_{2(g)} \qquad \textit{Equation I-27}$$

L'étape de Volmer est celle qui aboutit à proprement parler à l'adsorption de l'hydrogène. Une fois adsorbé, plusieurs phénomènes peuvent alors se produire. Soit l'hydrogène se recombine avec un

proton qui se trouve à proximité (réaction d'Heyrovsky), soit avec un autre atome d'hydrogène adsorbé (réaction de Tafel), les deux processus amenant à la formation de H_2 en surface. En parallèle se produit la réaction d'absorption de l'hydrogène au niveau des sites de subsurface (RAH). Cette absorption est conditionnée par les vitesses relatives de chacune de ces étapes et dépendent surtout du taux de recouvrement, de l'énergie d'adsorption et du potentiel [31,72].

Considérant pour l'instant l'équilibre entre adsorption et recombinaison en surface, on distingue selon les métaux une prédominance du mécanisme Volmer-Tafel ou Volmer-Heyrovsky, et dans de rares cas un mécanisme complet Volmer-Tafel-Heyrovksy. L'analyse thermocinétique[11] de ces réactions électrochimiques permet alors d'identifier les étapes limitantes qui pilotent la réactivité des surfaces selon le potentiel imposé. Or, la large littérature offerte à ce sujet amène à toute aussi large gamme de résultats et d'interprétations, parfois même contradictoires [190], ce qui en rend la synthèse délicate. La cause principale étant la grande variabilité des préparations de surfaces, des milieux d'analyses et surtensions imposées selon les études, amenant l'adsorption d'espèces autres que l'hydrogène en surface venant tantôt bloquer les sites réactionnels de l'hydrogène, tantôt favoriser l'une des réaction d'évolution [190,192,194]. Néanmoins, concernant les travaux réalisés sur le nickel, le mécanisme de Volmer-Heyrovsky a été majoritairement rapporté dans la littérature, que ce soit en milieu basique [195–198] ou en milieu acide qui nous intéresse ici [25,111,181,186,199]. La réaction d'Heyrovsky s'avère être la réaction limitante jusqu'à un certain potentiel (autour de -300 mV/ESH) avant que l'étape de Volmer ne le devienne à son tour pour des potentiels plus cathodiques encore [25,111,199]. Ce qui empêche techniquement l'atteinte d'un taux de recouvrement de 1 puisque la recombinaison devient majoritaire [193]. Compte tenu de la grande variabilité des résultats évoquée, nous allons concentrer la suite de cette synthèse principalement sur le nickel en milieu H_2SO_4, en présentant entre autres les travaux de H. El Alami et C Lekbir puisque nous suivrons rigoureusement le même protocole de préparation de surface, ainsi que le même milieu d'analyse. Nous mettrons toutefois les résultats de ces travaux en parallèle d'autres études utilisant des milieux similaires.

I.3.3.4. Surface orientation impact on HER

Pour un processus électrochimique « i », la constante cinétique de réaction est déterminée par l'énergie libre d'activation électrochimique $\overline{\Delta G_i^*}$ qui lui est associée d'après [111,192,200] :

$$\overline{k_i} = \frac{k_b T}{h} \exp\left(-\frac{\overline{\Delta G_i^*}}{RT}\right) \qquad \textit{Equation I-28}$$

[11] par identification des pentes de Tafel ou par simulation des courbes de polarisation cathodique à l'aide d'une isotherme de Langmuir ou Frumkin/Tekin [111,189,192,193]

Cette énergie libre d'activation électrochimique se décompose en une énergie libre d'activation chimique ΔG_i^* et une composante électrique $\beta_i F \Delta E$:

$$\overline{\Delta G_i^*} = \Delta G_i^* + \beta_i F \Delta E = \Delta H_i^* - T\Delta S_i^* + \beta_i F \Delta E \qquad \textit{Equation I-29}$$

ΔG_i^* est indépendante du taux de recouvrement et du potentiel imposé. β_i est le coefficient de symétrie, il traduit la sensibilité d'une réaction à la polarisation appliquée (*i.e.* l'impact de ΔE sur la diminution de la barrière d'activation de la réaction). β_i peut se décomposer en une partie entropique et enthalpique à l'instar de ΔG_i^* [200,201]. F correspond à la constante de Faraday et ΔE à la différence de potentiel entre la solution et le métal (Figure I-21).

Dans ses travaux de thèse, H. El Alami a étudié l'effet de l'orientation cristallographique sur la REH par l'analyse des contributions ΔH_i^* et ΔS_i^* de chaque réaction (Figure I-26). D'une part, elle rapporte que, pour les surfaces de bas indices de Miller les enthalpies d'activation des réactions de Volmer ΔH_V^* (adsorption) et d'Heyrovsky ΔH_H^* (désorption) augmentent avec la compacité des surface, ce qui était attendu compte tenu des énergies d'extraction des électrons propres à ces orientations [112](cf. I.2.1). La même interprétation est offerte au travers des densités de courant d'échange [111] : $j_o\{111\} \leq j_o\{100\} < j_o\{110\}$ exprimant une moins grande réactivité des surfaces les plus compactes. D'autre part, d'après la Figure I-26, les entropies ΔS_V^* et ΔS_H^*, représentant les contributions thermiques de l'énergie libre ΔG_i^*, sont négatives pour les trois orientations. L'entropie des systèmes diminue donc lors de l'adsorption, et dans une moindre mesure lors de la désorption. L'augmentation de l'ordre des systèmes ainsi exprimée est plus marquée pour la surface {110}. Ces résultats se manifestent notamment par une diminution des écarts entre les courants d'échange des trois orientations avec la température [111].

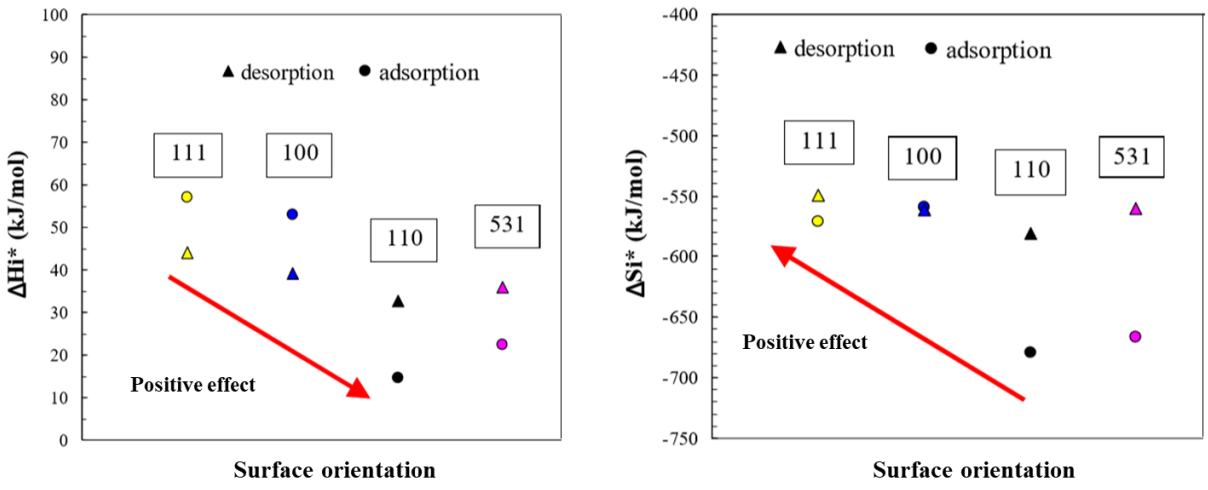


Figure I-26 : Chemical activation enthalpy and entropy of Volmer and Heyrovsky reactions on low index nickel single crystals and the stepped {531} surface from [111].

Notons toutefois que si d'autre auteurs comme Markovic *et al.* [202] pour le platine ont obtenu le même ordre de réactivité des surfaces monocristallines, ce n'est pas le cas de tous. A l'instar de Arold *et al*. pour le nickel, et de Barber *et al.* pour le platine qui obtinrent respectivement une réactivité croissante dans l'ordre Ni{100}>Ni{110}>Ni{111} et Pt{110}>Pt{111}>Pt{100}, utilisant pourtant dans des milieux d'analyse similaires aux travaux sus-évoqués [190,203,204]. Voire même, certains auteurs ne rapportaient aucune influence identifiable de l'orientation cristallographique [204], expliquée par Barber *et al.* comme la conséquence d'une sursaturation en H_2 en surface, caractéristique des cathodes propres et actives du platine. Ainsi, l'impact de l'orientation cristallographique sur la réactivité vis-à-vis de l'hydrogène semble bien plus délicat à mettre en évidence en milieu aqueux [205].

I.3.3.5. Steps impact on HER

Dans son étude, H. El Alami s'est également penchée sur l'orientation {531}. D'après la Figure I-12, cette surface la densité de marches la plus élevée et des terrasses orientées {111}. Pourtant, les contributions enthalpies et entropiques à la REH de cette surface s'apparentent davantage au comportement de la surface {110} (Figure I-26). La réactivité vis-à-vis de la REH est donc plutôt bien décrite par la rugosité de surface du fait de la plus faible coordinance des atomes situés aux arrêtes des marches, la surface {110} étant elle-même la surface de bas indices la plus rugueuse. Cette interprétation est en accord avec les travaux de Bhatia *et al.* [148]. De manière analogue Barber *et al.* ont montré par spectroscopie d'impédance que le Pt{511}, composé de terrasses {111} et de marches {100}, présente un comportement proche du Pt{110} [204]. La compacité des plans des terrasses semble toutefois avoir un impact, expliquant la moindre réactivité de la surface {531} par rapport à la surface {110}. La diminution d'écart de réactivité avec la température n'est cependant pas observée pour la surface {531}. Sa densité de courant d'échange, proche de celle de l'orientation {111} à 10°C, demeure nettement plus faible que pour les autres surfaces quand la température augmente.

I.3.3.6. Hydrogen coverage impact on HER

Dans la partie I.3.2.3 était évoqué un effet désactivant de l'adsorption d'hydrogène en milieu gazeux, notamment en site Top, par augmentation de l'énergie d'extraction des électrons du nickel. Ces mêmes sites d'adsorption étant occupés par l'hydrogène lors d'une polarisation cathodique, ce phénomène a donc été étudié en milieu aqueux par le biais des coefficients de symétrie β_i [111]. Ces derniers étant les seuls paramètres permettant de quantifier l'effet du potentiel sur l'énergie d'activation et donc de faire apparaitre une potentielle désactivation du processus de transfert de charge. D'après la Figure I-27 issue des travaux de H. El Alami [111], la polarisation active les systèmes que l'on soit en étape d'adsorption ou de désorption par diminution de la barrière d'énergie. Cependant avec un coefficient autour de 0,2, l'étape

d'Heyrovsky est moins activée par la polarisation que l'étape de Volmer, dont le coefficient est compris entre 0,4 et 0,8 selon la température et l'orientation. En se concentrant alors à l'étape d'adsorption, il apparaît que $\beta_V^{110} \leq \beta_V^{100} < \beta_V^{111}$. Ce résultat est à mettre en parallèle de la désactivation de l'adsorption qui augmente en milieu gazeux avec le taux de recouvrement et la rugosité de surface. Cette évolution des coefficients de symétrie en est la traduction en milieu aqueux. La surface {531} présente un coefficient de symétrie d'adsorption très proche de la surface {110} pour les raisons précédemment évoquées.

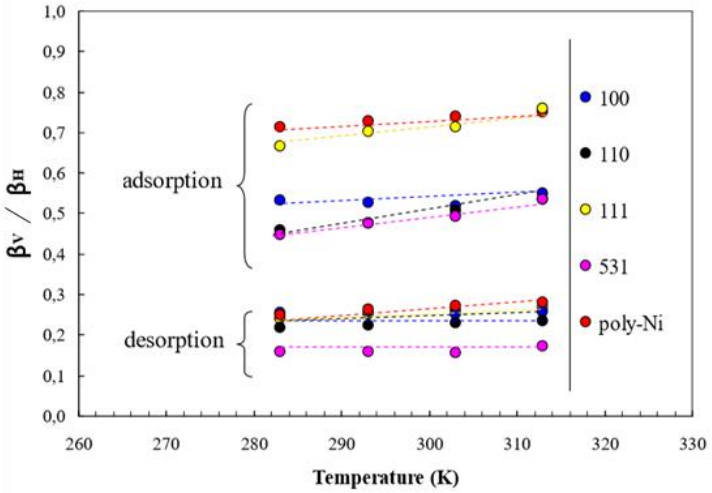


Figure I-27 : β_V and β_H symmetry coefficients, respectively for Volmer and Heyrovsky reactions on different nickel surfaces, depending on the temperature [111].

Les interactions H-surfaces ont été présentées, à la fois en milieu aqueux et en milieu gazeux. Comme suggéré en introduction de cette partie, il a été montré que des similitudes existent entre ces deux milieux concernant l'étape d'adsorption de l'hydrogène. L'impact de l'orientation cristallographique, la détermination des sites occupés, l'influence du taux de recouvrement sur les cinétiques d'adsorption et autres propriétés de surface, tout comme la présence de marches, ont été abordés. Toutefois, une maitrise rigoureuse de l'état de surface des électrodes est essentielle pour l'analyse de la REH et sa comparaison à l'adsorption gazeuse, la littérature attestant de la difficile reproductibilité entre les études. Nous allons maintenant considérer l'étape suivante qu'est l'absorption, amenant à l'occupation des sites de subsurfaces où l'hydrogène est particulièrement réactif. La subsurface étant le lieu d'hypothèses déterminantes pour la résolution des équations de Fick par l'identification des réactions limitantes en surface [13,72,206,207], elle demeure pourtant relativement peu étudiée. Nous commencerons alors par la définir via les sites qui la composent avant de présenter la spécificité des interactions H-subsurface.

H-surface interactions were presented, both in aqueous and gaseous medium. As suggested in the introduction of this part, it has been shown that similarities exist between these two media on the hydrogen adsorption step. The impact of crystallographic orientation and occupied adsorption sites were determined. Also, the influence of the recovery rate as well as the presence of surface steps on the adsorption kinetics and other surface properties were discussed. However, a rigorous mastery of the electrodes surface state is essential for the analysis of the hydrogen evolution reaction and its comparison with gas adsorption, the literature attesting to the difficult reproducibility between studies. We will now consider the next step, which is the hydrogen absorption, leading to the occupation of subsurface sites where hydrogen is particularly reactive. The subsurface being the place of determining hypotheses for the resolution of Fick's equations by the identification of the limiting reactions at the surface [13,72,206,207], it remains relatively little studied yet. We will then begin with the description of the first interstitial sites that compose it before presenting the specificity of H-subsurface interactions.

I.4. Hydrogen-subsurface interactions

Que l'hydrogène provienne d'une source gazeuse ou aqueuse, l'absorption s'effectue selon des processus similaires. Certains auteurs évoquent l'absorption directe de l'hydrogène sans adsorption intermédiaire, surtout en milieu aqueux où l'hydrogène passerait directement de la solution aux sites de subsurface après sa réduction dans la double couche [16] (Figure I-16). Toutefois, l'absorption indirecte à partir d'un atome d'hydrogène adsorbé demeure majoritairement rapportée, soit par activation thermique, soit par effet tunnel. Dans le cas particulier de l'adsorption en site Top lors des chargements cathodiques, il a été mis en évidence que le passage par un site de surface plus stable était nécessaire à l'absorption [16,152] :

$$H_{ads-OPD}(TOP) \rightarrow H_{ads}(Hollow) \rightarrow H_{abs} \qquad \textit{Equation I-30}$$

Cela fait donc des sites de type Hollow un point de départ commun pour les processus d'absorption en phases aqueuses et gazeuses. L'hydrogène ensuite absorbé occupe les sites interstitiels de subsurface (« s-1 ») qui est, au sens strict, la zone située entre la surface (« s ») et la première couche d'atomes situés en dessous [169]. Elle est donc directement impactée par les phénomènes de relaxation de surface évoqués précédemment, et les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques qui la constituent sont à différencier de ceux à cœur compte tenu de leur anisotropie locale [16,117]. Or, les distances interplan des couches atomiques suivantes sont également concernées par la relaxation [126,136]. De plus, Ferrin *et al*. ont récemment démontré que pour de nombreux métaux de transition, l'hydrogène occupant la « 2e couche de subsurface » (« s-2 ») présente une mobilité et une solubilité distincte du cœur [167]. Dans la mesure où la subsurface serait envisagée comme une zone de transition entre la surface et le cœur pour une propriété donnée, il est alors possible que selon la complexité des surfaces analysées (reconstruites, déformées, en présence de lacunes, précipités, structures de dislocations...) elle présente une profondeur plus importante encore. Ainsi, si cette zone de subsurface semble « s'étendre sur plusieurs couches atomiques » dans le cas des surfaces monocristallines parfaites [16], la frontière « réelle » de la subsurface demeure floue et son étude nécessaire.

I.4.1. Subsurface sites description

La position et la nature des sites d'absorption dépendant de la structure cristalline et de l'orientation du métal [25,152,167], nous allons dans un premier temps présenter les premiers sites de subsurface et chemins d'absorption de l'hydrogène propres aux surface « parfaites » (non déformées et non reconstruites) {100}, {110} et {111}. Ceux-ci sont illustrés en détails sur les Figure I-28 pour les deux premières orientations, et sur la Figure I-29 pour la dernière.

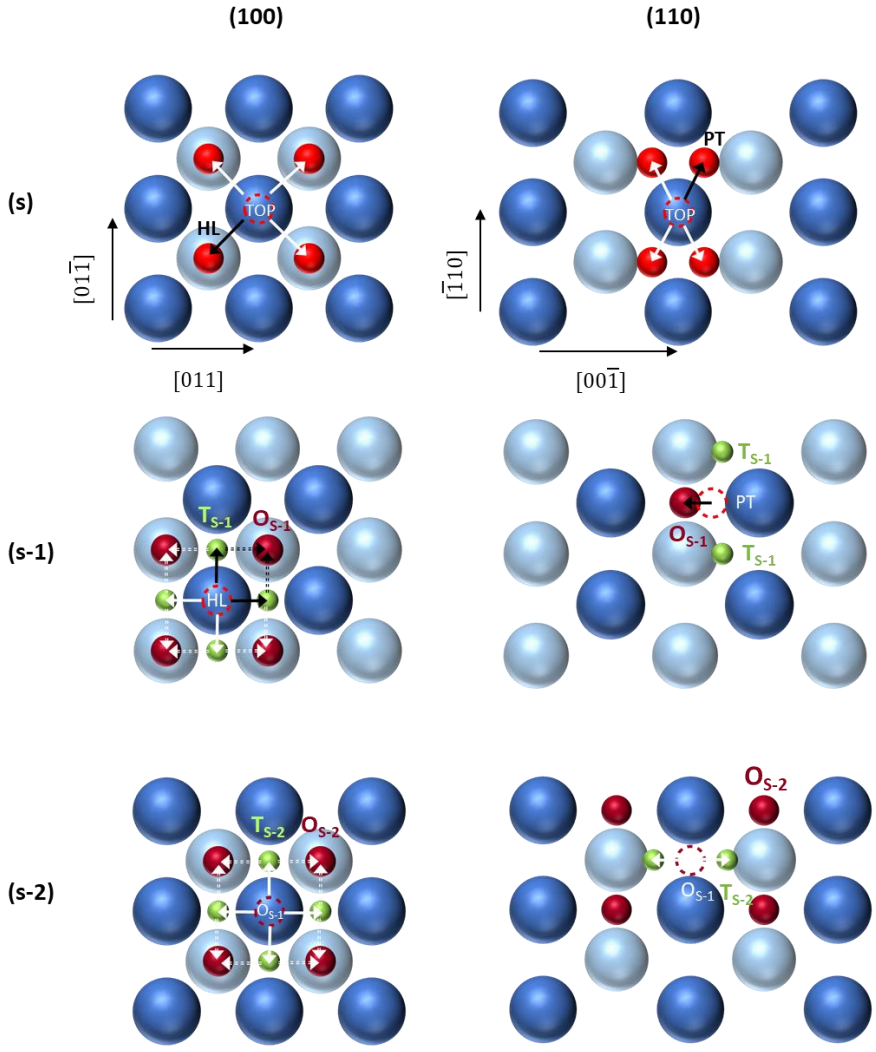


Figure I-28 : Possible ways of surface-bulk transfer for an H atom on {100} and {110} surfaces (s) from high symmetry absorption sites (respectively HL and PT, in red). H is absorbed towards the octahedral (O, in dark red) and tetrahedral (T, in green) sites of the 1st (s-1) and 2nd subsurface layers (s-2). Full arrows represent the H first jump from an O to a transient T-site. Dotted arrows represent the H second jump from the T-site to the next more stable O site. Dotted circles represent the position where the H atom comes from in the previous subsurface layer and black arrows represent jumps considered for the following layer. Ni atoms that constitute the floor of a considered layer are darker than those below.

Sur les surfaces {100}, à partir d'un site d'adsorption HL (site Hollow d'ordre 4, correspondant à un site octaédrique tronqué) l'atome d'hydrogène peut sauter sur l'un des quatre sites tétraédriques de la subsurface (T_{s-1}) avant d'atteindre le 1er site octaédrique de subsurface (O_{s-1}) [25,152]. Ce site octaédrique est qualifié de « under Top » dans la littérature. La pénétration de l'hydrogène vers les couches de subsurface plus profondes répète le même schéma diffusionnel en « zig zag » [167]. Sur les surfaces {110}, depuis le site d'adsorption PT (site Hollow d'ordre 3) l'atome d'hydrogène saute vers le premier site octaédrique de subsurface (O_{s-1}) [148] qui lui est le plus proche. Ces sites (O_{s-1}) sont positionnés sous les sites SB de surface. Ensuite, il atteindra l'un des deux sites tétraédriques de la 2e couche (T_{s-2}). Pour ces deux orientations les sites octaédriques de subsurface sont dans le même plan que les atomes de Ni de plancher [167].

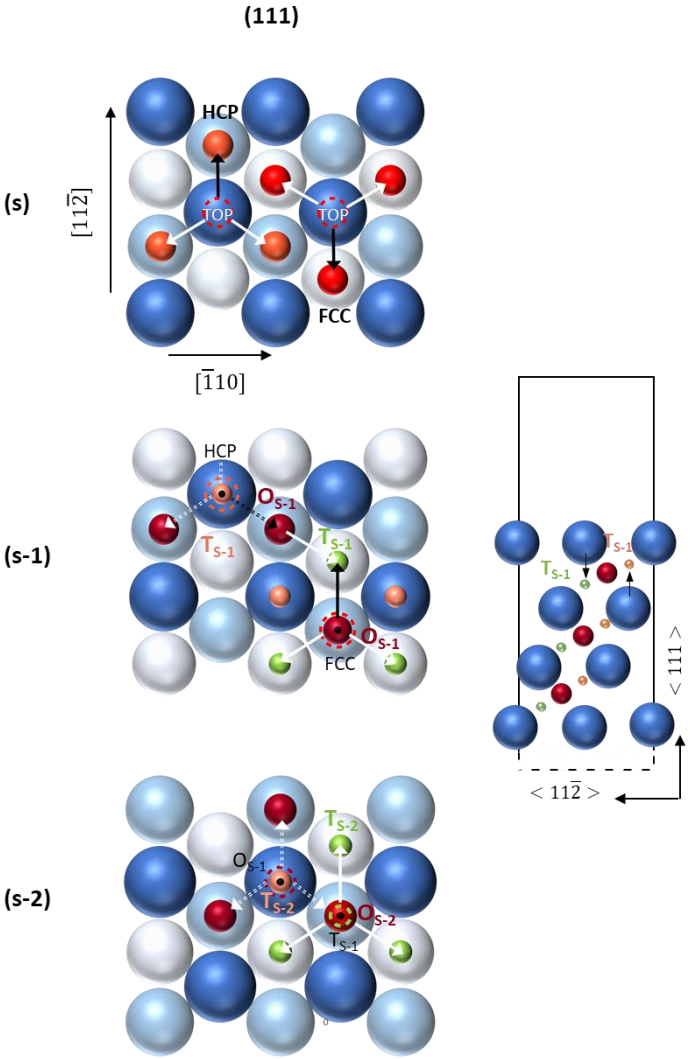


Figure I-29 : Possible ways of surface-bulk transfer for an H atom on {111} surface (s) from HPC and FCC high symmetry absorption sites (in red). H is absorbed towards the octahedral (O, in dark red) and tetrahedral (T) sites of the 1st (s-1) and 2nd subsurface layers (s-2). For each subsurface layer, two T sites exist, one is on the top of a Ni atom that constitutes the floor (in orange) and one (in green) "under top" of a Ni atom that constitutes the roof of the subsurface layer considered. Full arrows represent the H first jump from an O to a transient T-site. Dotted arrows represent the H second jump from the T-site to the next more stable O site. Dotted circles represent the position where the H atom comes from in the previous subsurface layer and black arrows represent jumps considered for the following layer. Ni atoms that constitute the floor of a considered layer are darker than those below. The lateral view of a {111} oriented slab shows the three first subsurface layers with the different O and T sites.

Sur les surfaces {111}, le schéma d'absorption et de diffusion est légèrement plus complexe. Selon que le site d'adsorption de haute symétrie occupé soit un site FCC ou HCP le chemin d'absorption sera différent. De plus, deux types de sites tétraédriques existent entre chaque couche de subsurface. L'un se trouve au sommet d'un atome de Ni qui constitue le plancher (en orange sur la Figure I-29, que l'on note T^+) et l'autre (en vert sur la Figure I-29, T^-) se trouve en dessous d'un atome de Ni qui constitue le plafond de la couche de subsurface considérée. Au départ d'un site FCC, l'hydrogène peut être adsorbé directement en site octaédrique de subsurface à son aplomb (O_{s-1}). A partir d'un site HCP, l'atome d'hydrogène va passer par un site T^+ de subsurface (s-1) se trouvant juste en dessous avant d'atteindre le site octaédrique (O_{s-1}), plus

stable. Ces sites octaédriques de subsurface sont à équidistance entre les deux couches d'atomes de Ni [167]. A partir de ces positions (O_{s-1}), l'hydrogène peut atteindre le site O de la 2e subsurface, soit en passant par un T^-_{s-1} soit par un T^+_{s-2}. Deux chemins de diffusion sont donc possibles.

I.4.2. Hydrogen absorption and stability

La première identification expérimentale de l'hydrogène de subsurface a été réalisée par Behm et al. en 1983 pour le Pd{110} par analyses de désorption thermique (TD) (Figure I-30), diffraction d'électrons lents (LEED), et de variation d'énergie d'extraction d'électrons combinées [147,208]. Dans les années 90, Golchet et White ainsi que les équipes de Ceyer caractérisent à leur tour l'hydrogène en subsurface du nickel {111} par analyses TPD et spectroscopie de perte d'énergie d'électrons à haute résolution (HREELS) [209–211], suivis par Kammler *et al.* pour le nickel {100} [166]. Ils estiment une énergie d'absorption autour de 1 eV [167,210] et montrent que l'hydrogène de subsurface présente des modes de vibrations propres, traduisant par ailleurs une occupation des sites octaédriques. Ils démontrent également que ces atomes de subsurface s'avèrent être particulièrement réactifs, davantage même que l'hydrogène de surface, vis-à-vis des espèces adsorbées, notamment les carbures ou hydrocarbures [166,212–214], ou l'hydrogène adsorbé lui-même (Figure I-31). Une connaissance approfondie de l'hydrogène en proche surface du nickel s'avère alors essentielle afin de garantir une juste interprétation des réactions se produisant en surface.

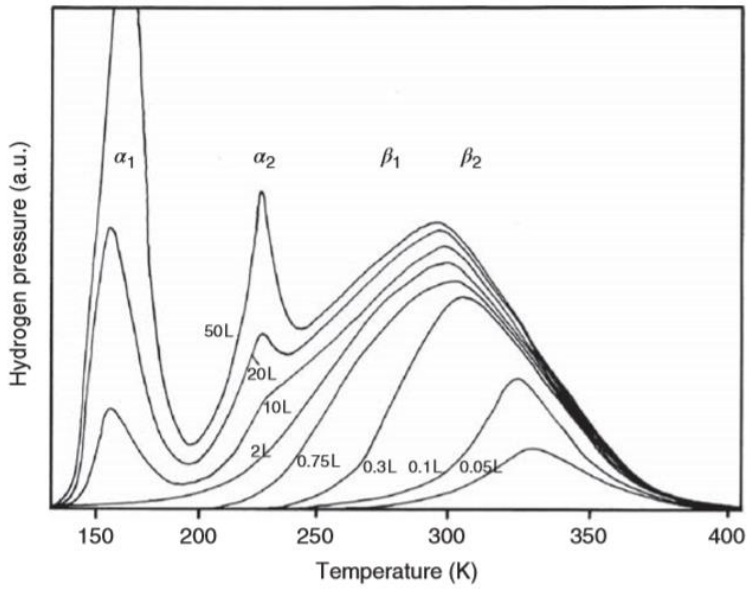


Figure I-30 : Family of thermal desorption traces obtained from a Pd{110} surface at 130K after H_2 exposures between 10 and 500L (1 Langmuir =10^{-6} Torr/s). The intense α_1 peak is interpreted as stemming from subsurface hydrogen that has accumulated in the near-surface region; the α_2 state is associated with a reconstructive phase transformation and the β states reflect chemisorbed hydrogen at different sites, from [147] with data from [208]

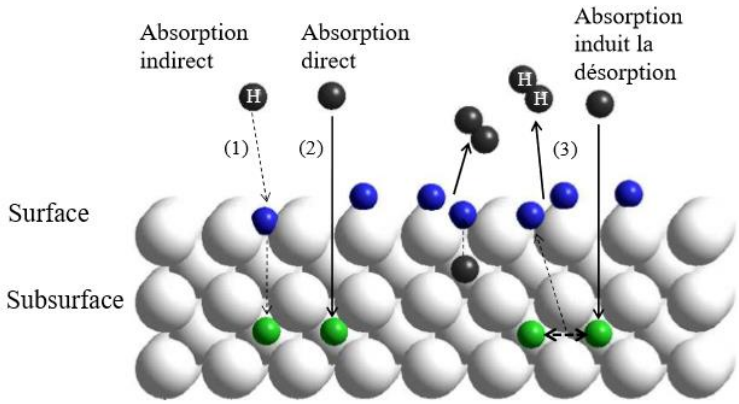


Figure I-31 : Illustration from [25] of surface-subsurface H interactions based on Kammler's work on Ni{100} [166]

I.4.2.1. Solution energies

Les approches DFT ont apporté une analyse plus fine des caractéristiques énergétiques de l'hydrogène en subsurface et ainsi mené à la définition les chemins d'absorption susmentionnés. Entre autres, les travaux de Bhatia *et al.* [148], Ferrin *et al.* [167] ainsi que ceux de Greeley *et al.* [150] reportés en Table I-7, ont permis d'identifier pour les trois orientations de bas indices du nickel les énergies d'insertion[12] ΔE_{sol} et de migration ΔE_{mig} de l'hydrogène en subsurface à partir d'un même taux de recouvrement de 1/4. Dans leurs études respectives, ils attestent d'une liaison plus favorable aux sites octaédriques par rapport aux sites tétraédriques pour les trois orientations, confirmant les résultats expérimentaux. Ils mettent également en évidence que l'hydrogène de subsurface est nettement moins stabilisé qu'en surface. Cette énergie potentielle supérieure serait à l'origine de leur réactivité [213]. La solubilité de l'hydrogène en 1ère couche de subsurface {111} s'avère néanmoins supérieure à celle des orientations {100} et {110}, alors que ce comportement s'inverse pour la couche de subsurface suivante. L'analyse fournie par Bhatia *et al*. de la variation de la première distance interplan liée à l'insertion d'hydrogène semble suggérer un lien entre la variation de volume générée et l'énergie d'insertion [148], à l'instar d'autres études à proximité de lacunes [49]. Cette analyse n'a toutefois par été menée sur les sites plus profonds. Nous remarquons par ailleurs que la solubilité en 2e couche de subsurface n'atteint pas celle à cœur pour le Ni{111} et que l'information n'a pas été relevée pour le Ni{110}.

---

[12] Outre les études sélectionnées ici, la littérature propose une grande variété d'approches et de terminologies en vue de caractériser l'énergie de l'hydrogène en subsurface de même qu'en surface. Souvent sous la même appellation d'énergie de liaison, ces études utilisent parfois des méthodes de calculs différentes, résidant principalement dans le choix de la référence concernant l'hydrogène ($^1/_2H_{2(g)}$ ou $H_{2(g)}$). D'une étude à l'autre, les énergies ne sont donc pas directement comparables. Pour cette synthèse, nous avons choisi de conserver la formule analytique de l'énergie de liaison utilisée par Bhatia que nous appelons ici énergie d'insertion E_{sol} (ou énergie de mise en solution) car celle-ci est directement reliée à la solubilité locale de l'hydrogène et sera utilisée de la même manière pour l'occupation de tous les sites interstitiels dans notre étude. Les valeurs extraites des études de Ferrin et Greeley ont alors été retranscrites selon cette définition en utilisant l'énergie de la molécule d'H_2 qu'ils ont pris le soin de fournir dans leurs études.

Table I-7 : Solution energy (ΔE_{sol}) of hydrogen in the octahedral site of the first subsurface plane (O_{s-1}), and the second subsurface plane for Ni facets {100}, {110} and {111}. Relative lattice spacing change between the two first Ni layers $\Delta d_{12.}$ due to hydrogen incorporation in the first subsurface layer Activation energy for hydrogen diffusion from the surface most stable adsorption site (respectively HL/PT/FCC) to the first subsurface ($\Delta E_{mig}^{s\rightarrow(s-1)}$), i.e. absorption energy, and from the first subsurface to the second one ($\Delta E_{mig}^{\rightarrow(s-2)}$); as well as reverse diffusion activation energies. Numerically and experimentally determined bulk migration and solution energies are included. Energies are in eV.

	First subsurface H (O_{s-1})				Second subsurface H (O_{s-2})			H (O_{bulk})	
Metal facet *(eV)*	ΔE_{sol}	Δd_{12}	$\Delta E_{mig}^{s\rightarrow(s-1)}$	$\Delta E_{mig}^{s\leftarrow(s-1)}$	ΔE_{sol}	$\Delta E_{mig}^{\rightarrow(s-2)}$	$\Delta E_{mig}^{\leftarrow(s-2}$	ΔE_{sol}	ΔE_{mig}
Ni{100}	0.21[a] 0.19[b]	3.49%[a]	1.13[a] 1.10[b]	0.37[a] 0.38[b]	0.08[b]	0.37[b]	0.49[b]	0.11[e] 0.05[f] 0.09[g] 0.08[h] 0.09[i] 0.08[k]	0.40[e] 0.41[h] 0.41[k] 0.42[l] 0.40[m]
Ni{110}	0.21[a]	3.51%[a]	0.76[a]	0.12[a] 0.14[j]	-	-	-		
Ni{111}	0.11[a] 0.11[b] 0.10[c]	3.47%[a]	0.84[a] 0.88[b] 0.88[c] 0.6[d]	0.24[a] 0.12[b] 0.17[c] 0.1[d]	0.17[c]	1.12[a] 0.52[b] 0.52[c]	0.23[b] 0.21[c]		

DFT values [a][148] [b][167] [c][150] [d][215] [e][22] [f][46] [g][216] [h][35] [i][38] [j][217] [k][218] *and experimental values* [l][30] [m][219]

I.4.2.2. Migration energies

Si l'on se penche sur l'énergie d'absorption, une légère anisotropie de l'énergie migration de l'hydrogène en surface vers la subsurface, $\Delta E_{mig}^{s\rightarrow(s-1)}$, est remarquable. L'absorption est plus favorable pour l'orientation {110} par rapport aux deux autres. L'orientation {100} étant la moins favorable sans être la plus compacte, le niveau énergétique le plus élevé de son site de transition reste à interpréter géométriquement. Pour autant, ces valeurs d'énergie d'absorption autour de 1 eV confirment l'estimation expérimentale de Maynard *et al.* pour le nickel {111}, et attestent de la nécessité d'un apport énergétique suffisant, notamment au travers d'une pression partielle d'hydrogène importante en surface pour que ces sites commencent à être remplis [138,148,220]. En revanche, le processus de désorption, $\Delta E_{mig}^{s\leftarrow(s-1)}$, est nettement plus favorable, avec une barrière d'énergie 70 à 85% plus faible, ce qui offre une autre explication quant à la réactivité de l'hydrogène de subsurface vis-à-vis des adsorbats. La migration vers la deuxième couche de subsurface, identifiée pour les surfaces {100} et {111} seules, est en moyenne plus favorable que l'absorption. L'énergie d'activation requise s'approche de celle dans le matériau massif sans pour autant l'atteindre. Le même constat peut être dressé concernant les processus de diffusion inverse : une dépendance à l'orientation semble toujours identifiable en 2e couche de subsurface.

I.4.2.3. H coverage and stain influence

S'il a été identifié que la concentration en hydrogène de subsurface est directement liée au taux de recouvrement en surface [193,221], les études atomistiques ont aussi montré qu'il existe une synergie directe entre les hydrogènes adsorbés et absorbés. Ainsi, un taux de recouvrement

élevé tend à diminuer la barrière d'énergie nécessaire à l'absorption [148,150,222]. A l'inverse, l'occupation des sites de subsurface tend à augmenter l'énergie d'adsorption d'espèces supplémentaires par modification de la structure électronique et par distorsion de la surface [223]. Pouvant aller jusqu'à la formation locale d'hydrures [29,147,197,211,224,225] notamment par chargement électrochimique, l'hydrogène de subsurface joue alors un rôle de précurseur, voire de réservoir [226], dans le remplissage des sites interstitiels plus profonds. De plus, Greeley *et al.* ont rapporté pour le Ni{111} un effet désactivant de la déformation sur l'énergie d'absorption de l'hydrogène [220]. L'absorption s'y trouve non seulement facilitée, mais l'hydrogène en subsurface se trouve thermodynamiquement plus stable (Figure I-32). Ce constat vient alors en faveur de la présence d'hydrogène stabilisé en subsurface d'échantillons autour de défauts microstructuraux intrinsèques (dislocations, lacunes, joints de grains…) compte tenu du champ de déformation qu'ils génèrent. Ce constat va dans le sens d'une absorption favorisée par une rugosité de surface élevée [220]. Il pourrait expliquer par ailleurs la solubilité plus élevée observée de l'hydrogène dans les échantillons de nickel polycristallins par opposition aux monocristaux [20], bien que cela dépende de la nature et distribution des joints de grains [11,227].

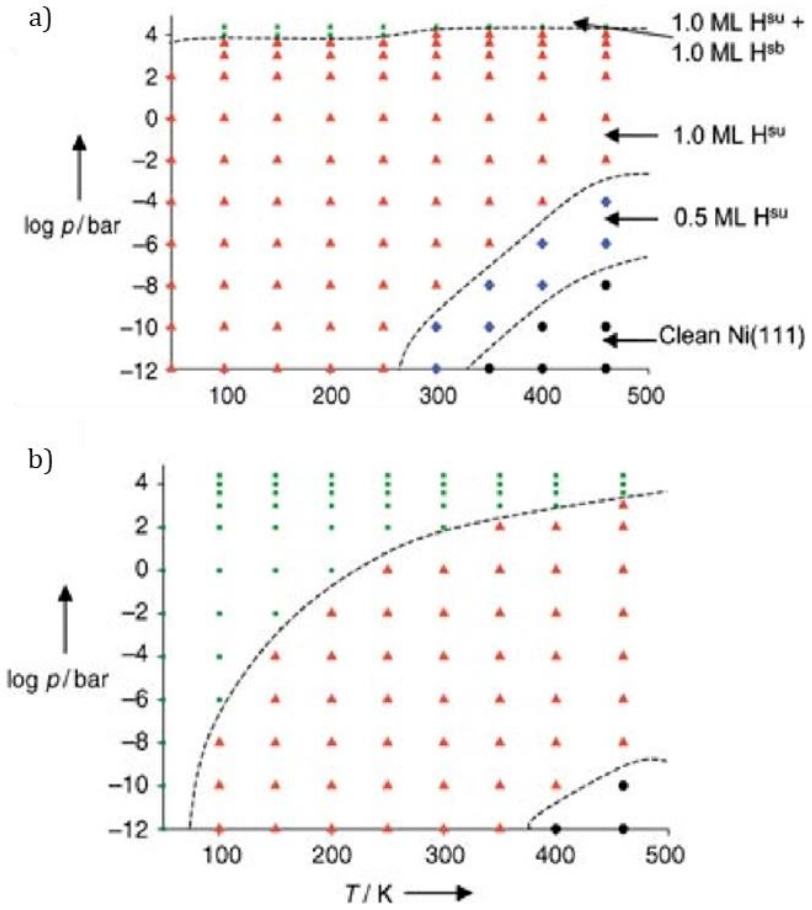


Figure I-32: From [220] Phase diagrams for surface and subsurface hydrogen on Ni(111) slabs at a) 0, b) 10% lattice strain. Zero-point energy corrections are included for all coverages. The lines between different phases represent, in an approximate manner, the corresponding phase transitions. H_{su}=surface hydrogen, H_{sb}=subsurface hydrogen.

I.4.3. Subsurface hydrogen diffusivity and trapping

Les approches atomistiques évoquées ont donc permis une compréhension plus précise des mécanismes d'absorption et de l'équilibre entre hydrogène en surface et en subsurface. Néanmoins, ces représentations ne peuvent suffire à la description de l'hydrogène en subsurface à plusieurs titres. D'une part, les approches par calculs DFT ne permettent d'étudier que des systèmes simples compte tenu du nombre d'atomes restreints qu'elles impliquent (de l'ordre de quelques dizaines à plusieurs centaines atomes selon les capacités de calcul). Ces approches ne peuvent donc suffire à représenter les surfaces réelles qui présenteront toujours des défauts malgré une rigoureuse préparation de surface. Une transition d'échelle et des études dynamiques H/défauts en subsurface restent alors à étudier, en supposant que l'on connaisse la distribution de ces défauts. D'autre part, il a été omis jusqu'ici que l'hydrogène favorise également la formation de défauts, notamment de lacunes voire de clusters [6,12,228], et ce potentiellement dès les premiers instants de son absorption. Or, ces défauts peuvent faciliter l'entrée d'hydrogène comme précédemment évoqué par amélioration de la solubilité en subsurface ainsi que modifier sa diffusivité. Car, au-delà du fait de consister en un réservoir d'hydrogène, la subsurface du métal où l'hydrogène est absorbé s'avère également être son principal lieu de piégeage [43,229,230]. Il est alors nécessaire d'étudier expérimentalement les propriétés de diffusion et de solubilité de l'hydrogène en proche surface et notamment d'y caractériser le piégeage.

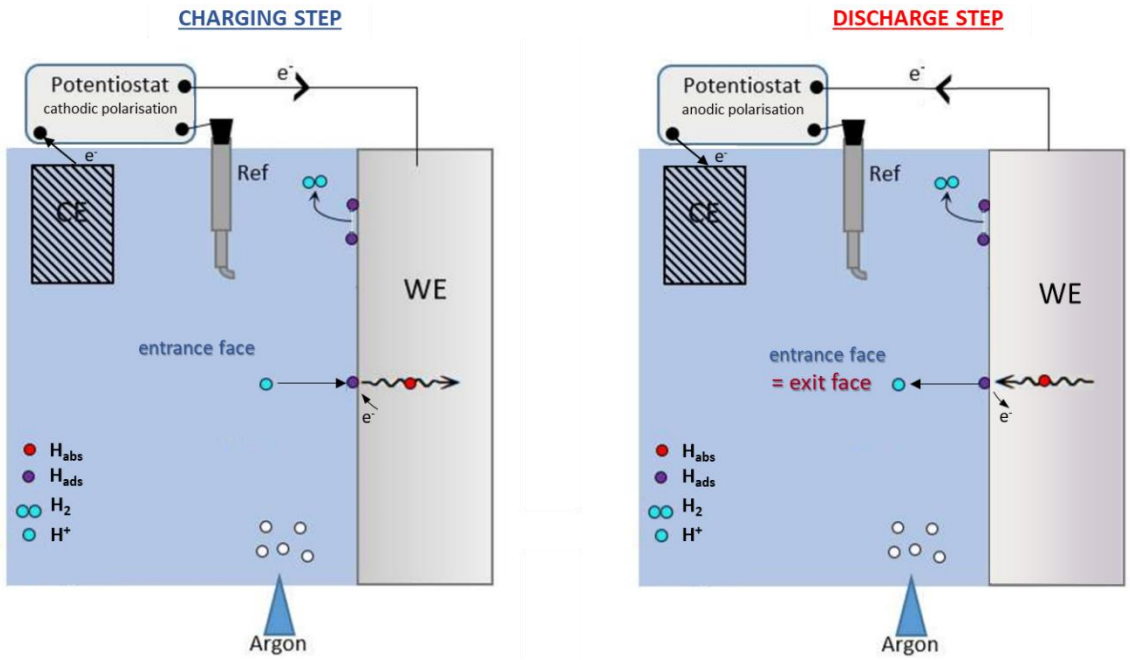


Figure I-33 : Schematic representation hydrogen charging pulsed technique, adapted from M. Duportal's thesis [175].

Se basant sur les travaux de Bockris [231], Mc Kibben *et al.* ont proposé une approche expérimentale pour caractériser la diffusivité et le piégeage de l'hydrogène dans les métaux [13,14]. Contrairement aux techniques de perméation habituelles où l'hydrogène est absorbé d'un

côté de l'échantillon et détecté à sa sortie par l'autre surface [43,230,232–234], cette technique potentiostatique pulsée permet la caractérisation de la mobilité de l'hydrogène au niveau de sa face d'entrée, là où le piégeage est le plus important [229]. La Figure I-33 schématise ce dispositif expérimental dont le fonctionnement sera présenté dans le chapitre suivant. Pourtant, peu d'études ont approfondi cette opportunité expérimentale en vue d'éclaircir les premières interactions entre l'hydrogène et d'autres subsurfaces métalliques, qui restent encore aujourd'hui un sujet d'interrogation. Dans ses travaux de thèse, C. Lekbir a adapté le protocole proposé par Pound *et al.* afin d'étudier l'évolution de la mobilité de l'hydrogène au voisinage de la surface {100} du nickel, non déformée puis pré-déformée sous traction simple à différents taux de déformation plastique [25].

Les travaux de thèse de C. Lekbir ont abouti à des premiers éléments d'interprétation concernant la subsurface du Ni{100}. Il a formulé l'hypothèse d'un transfert de charge rapide à l'interface Ni/électrolyte, suggérant que la diffusion serait alors l'étape limitante en surface lors de la désorption de l'hydrogène. L'évolution de la densité de courant émanant est alors imputable à l'hydrogène sortant de l'échantillon et non aux phénomènes de surface. Utilisant la résolution des équations de Fick proposée par Mc Kibben *et al.* dans cette condition, il a premièrement identifié que le potentiel imposé (et donc le taux de recouvrement en hydrogène) n'impacte pas la mobilité de l'hydrogène en subsurface [25]. De plus, il constate que les équations de Fick en l'absence de piégeage suffisent à la bonne description du système, suggérant un piégeage trop faible pour être détecté [25]. Le coefficient de diffusion est près de deux fois supérieur en subsurface par rapport au cœur, et évolue sur 2 µm avant de se stabiliser (Figure I-34). Il montre également que ce ratio tend à diminuer légèrement à mesure que la température augmente [25].

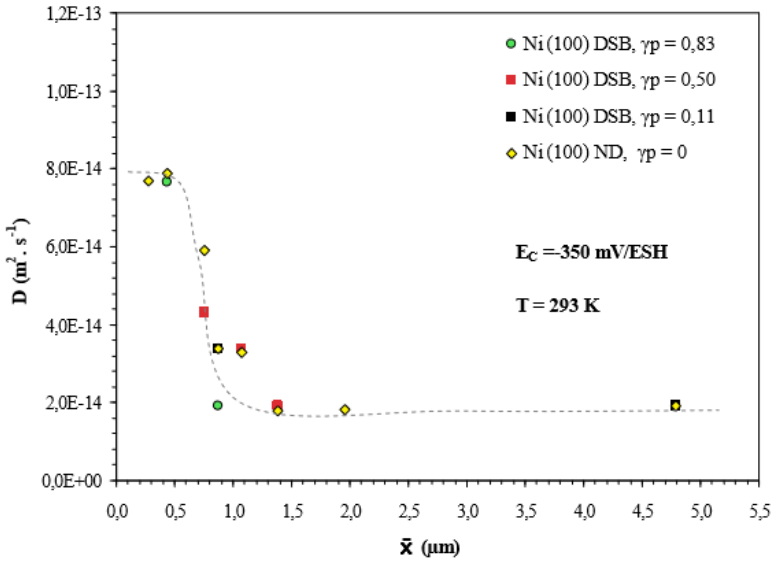


Figure I-34 : Diffusion coefficient evolution in strained Ni{100} after surface slip bands removal depending on the mean distance browsed by absorbed hydrogen, from [25].

Après avoir pré déformé les échantillons à différents niveaux de déformation plastique (γ_p = 0.11 – 0.50 – 0.83), C. Lekbir indique que l'intégration d'une constante de piégeage aux lois de Fick devient nécessaire à la correcte description du système [25]. La rugosité de surface des échantillons a été toutefois enlevée par électropolissage afin de n'identifier que l'impact de la distribution des dislocations en surface générées par la déformation plastique [25]. Or, si la constante de piégeage déterminée augmente avec la déformation, il semble qu'elle n'impacte pas ou peu la diffusivité de l'hydrogène détectée d'après la Figure I-34. De plus, il met en évidence que la densité de pièges en subsurface est plus faible qu'à cœur, évoquant un effet adoucissant de la déformation en traction simple au niveau de la subsurface [25,235].

Les éléments soulevés ici attestent de l'intérêt d'étudier la migration de l'hydrogène davantage en profondeur d'un point de vue atomistique, comblant par ailleurs le manque d'information concernant la subsurface {110} du nickel. Emerge également la question de l'évolution de la solubilité locale de l'hydrogène selon la distance aux surfaces en la reliant à la déformation du site interstitiel hôte générée par son insertion. Enfin, toutes ces études ont été réalisées à 0 K, certaines d'entre elles prenant en compte la correction d'énergie du point zéro, mais aucune n'étudiant ces valeurs en températures en proche surface comme cela a été réalisé à cœur [35].

Cependant, bien qu'essentielles ces approches numériques ne suffisent pas à décrire le comportement de l'hydrogène en subsurface et nécessitent une confrontation avec des résultats expérimentaux. Cette démarche ayant été initiée par C. Lekbir pour l'orientation {100} du nickel par chargements électrochimiques pulsés, une comparaison de la diffusivité de l'hydrogène en subsurfaces {110} et {111} reste à établir. De plus, si une déformation en traction simple ne semble impacter cette diffusivité, se pose la question de l'impact d'une déformation préalable en fatigue compte tenu de la formation de lacunes élevée et les structures de dislocations particulières qu'elle génère. Pour finir cet état de l'art nous allons présenter les caractéristiques d'une sollicitation en fatigue des monocristaux de nickel, les défauts qui en émergent et le comportement de l'hydrogène en présence de ces derniers.

The elements raised here attest to the interest of investigating numerically hydrogen migration over greater depths than just the first atomic layer, also filling the lack of information concerning the hydrogen behavior in the {110} subsurface of nickel. Emerged besides the question of the local hydrogen solubility evolution as a function of the distance to the surfaces, related to the local deformation of the host interstitial sites. Finally, we evidenced that all the near-surface studies mentioned in this section were carried out at 0 K, some of them taking into account the zero point energy correction, but none was conducted in temperature as it is sometimes in the bulk [35].

However, although essential, these numerical approaches are not sufficient to describe the hydrogen behavior at the subsurface and require to be confronted with experiments. This approach having been initiated by C. Lekbir for the {100} orientation of nickel by pulsed electrochemical charging, a comparison of the diffusivity of hydrogen in the {110} and {111} subsurfaces remains to be established. Moreover, if preliminary tensile tests do not seem to affect this subsurface diffusivity, the question arises for a preliminary deformation in fatigue given the prolific formation of vacancies it induces as well as the specific dislocations structures generated. Thus, to close this state of the art, we will present the characteristics of a solicitation in fatigue on nickel single crystals, the defects that emerge and their synergy whith the solute.

I.5. Nickel behavior under cyclic solicitation

Le comportement en fatigue des matériaux cristallins est un champ d'étude vaste et largement documenté dans la littérature. Il correspond à la sollicitation cyclique d'un matériau par contrainte ou déformation imposée (Figure I-35a). Les mécanismes de déformation en jeu sont aujourd'hui très bien maitrisés et décrits jusqu'aux échelles les plus fines grâce à la microscopie électronique en transmission (MET) qui a permis de relier le comportement mécanique d'un métal à l'évolution de sa microstructure, notamment en termes de structures de dislocations. Cependant, malgré la richesse de ce domaine, nous n'en ferons qu'une brève présentation ici puisque la déformation en fatigue et les interactions entre l'hydrogène et les structures de déformation constituent une ouverture à ce sujet. A ce titre, nous renvoyons le lecteur à un certain nombres d'ouvrages et articles afin d'avoir accès à une description plus approfondie des notions abordées [236–247].

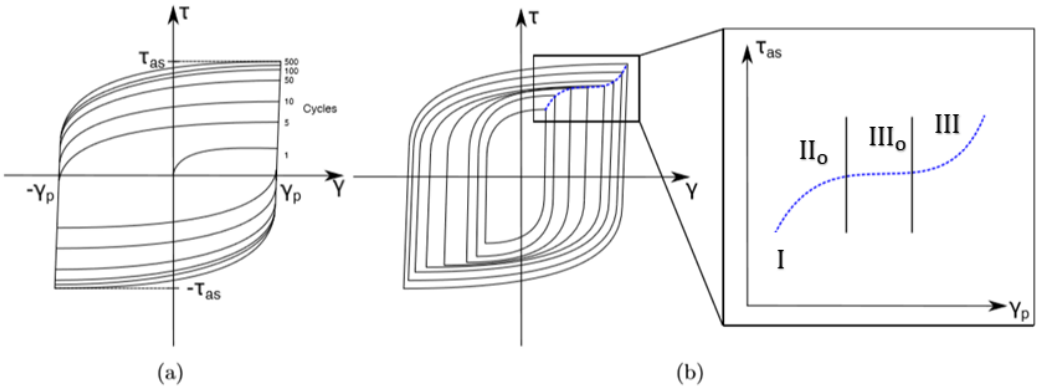


Figure I-35: a) Typical stress-strain curve obtained from fatigue tests on FCC single crystal at constant strain amplitude. b) Superposition of several hysteresis loops with different plastic strains, the blue dotted curve highlights the cyclic stress-strain curve (SSC) of one material. The different hardening stages I, II_0, III_0 and III are indicated. Adapted from [228,242]

I.5.1. Generalities

Jusqu'ici le déplacement évoqué des atomes, du fait de l'insertion d'un soluté par exemple, était de nature élastique et donc réversible. La déformation plastique d'un métal est, elle, irréversible et essentiellement due à la formation et au déplacement de boucles de dislocations. Les dislocations sont des défauts linéaires des matériaux cristallins. Elles sont caractérisées par leur ligne $\vec{l}$, leur vecteur de Burgers $\vec{b}$ (représentant le quantum de déformation du cristal qu'elles engendrent) et leur plan de glissement [248]. Le caractère localement « vis » ou « coin » des dislocations dépend de l'orientation du vecteur de Burgers par rapport au tronçon de la ligne qui les porte, respectivement parallèle et perpendiculaire (Figure I-36a). Elles glissent sous l'action de la contrainte de cisaillement τ opérant dans leur plan de glissement selon $\vec{b}$ et déforment le

métal avec l'énergie élastique qu'elles emmagasinent [249]. Faisant l'approximation d'une élasticité linéaire isotrope, cette énergie est proportionnelle $\mu\|\vec{b}\|^2$ et propre au caractère de la dislocation, telle que $E^{vis} < E^{coin}$ [236,250], où μ est le module de cisaillement du matériau.

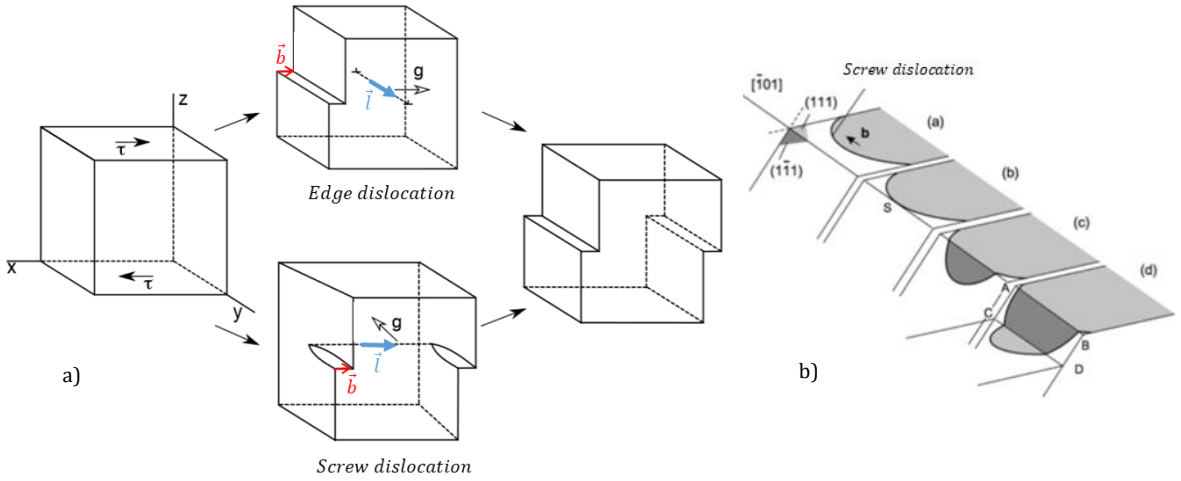


Figure I-36 : a) Deformation of a crystal by glide movement of edge or screw dislocation under an applied shear stress τ, b and g are the Burgers vector and the glide direction of the edge and screw dislocations (adapted from [236] and taken from [228]). b) Sequence of events (a)-(c) in cross-slip in a FCC metal. The screw dislocation is moving through the (111) compact plan until the S point (b). At this point, the dislocation can move along the (111) and (11̄1) plans. The cross-slip event occurs when the defect changes of plan (c). (d) double cross slip phenomenon [251].

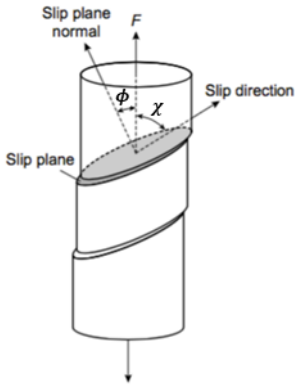


Figure I-37 : Sketch of the geometry of slip plane and direction in {100}-oriented FCC single crystal [237]

Table I-8 : FCC crystals slip systems, adapted from [250]

Plans	*Directions*
(111)	[1$\bar{1}$0], [10$\bar{1}$], [0$\bar{1}$1]
(11$\bar{1}$)	[1$\bar{1}$0], [101], [011]
(1$\bar{1}$1)	[110], [10$\bar{1}$], [011]
($\bar{1}$11)	[110], [101], [0$\bar{1}$1]

Pour les structures cfc, la norme du vecteur de burgers est égale à $a_{lat}/\sqrt{2}$ et il existe 12 systèmes de glissement, rapportés en Table I-8. Le calcul de la contrainte effective τ agissant dans un plan de glissement permet d'identifier les systèmes activés selon la direction de la sollicitation mécanique appliquée (représentée par une force F en Figure I-37, S étant la section) tel que :

$$\tau = \frac{F}{S}\cos(\phi)\cos(\chi) = \sigma\cos(\phi)\cos(\chi) \qquad \textit{Equation I-31}$$

$$\gamma = \epsilon\cos(\phi)\cos(\chi) \qquad \textit{Equation I-32}$$

où γ est la déformation plastique équivalente, ϕ et χ sont respectivement l'angle entre la normale au plan dense et celle du vecteur de Burgers avec la direction de sollicitation. Les systèmes activés

en premier seront ceux qui présente le facteur de Schmid ($\cos(\phi)\cos(\chi)$) le plus élevé. Cependant, si le plan de glissement des dislocations mixtes et « coin » est parfaitement défini, à l'inverse les tronçons « vis » des dislocations peuvent glisser dans les plans denses qui les jouxtent avec une direction commune à leur vecteur de Burgers [249,251] (Figure I-36b). Appelé glissement dévié, ce phénomène a un rôle important dans la déformation des matériaux cristallins, permettant notamment de contourner certains défauts.

I.5.2. FCC metals deformation mechanisms

I.5.2.1. Cyclic hardening

Macroscopiquement, l'étude de la tenue en sollicitation cyclique d'un métal se fait par des essais de fatigue oligocyclique. Les courbes de contrainte-déformation qui en résultent (illustrées schématiquement en Figure I-35a, montrent que, pour une déformation plastique imposée, la contrainte mesurée va augmenter jusqu'à saturation (τ_{as}). Les boucles d'hystérésis alors obtenues pour chaque amplitude de déformation imposée permettent d'identifier la courbe d'écrouissage cyclique d'un matériau (Figure I-35b). Selon une méthode proposée par Dickson *et al.*, les boucles d'hystérésis obtenues permettent d'identifier les contraintes à longue et courte portées exercées sur les dislocations mobiles tel que [240,244,245] :

$$\tau = \tau_X + \tau_{eff} \qquad \textit{Equation I-33}$$

Où τ_{eff} et τ_X sont respectivement appelées « effective stress » et « backstress ». Par définition, τ_X est à la contrainte associée à une déformation locale générant des interactions à longue distance avec des dislocations mobiles, correspondant à une loi cinématique d'écoulement [240,252]. La contrainte effective τ_{eff}, représente les interactions de courtes portées. Correspondant à un écoulement isotrope, cette contribution fait référence à la force requise localement pour qu'une dislocation se déplace [228,240].

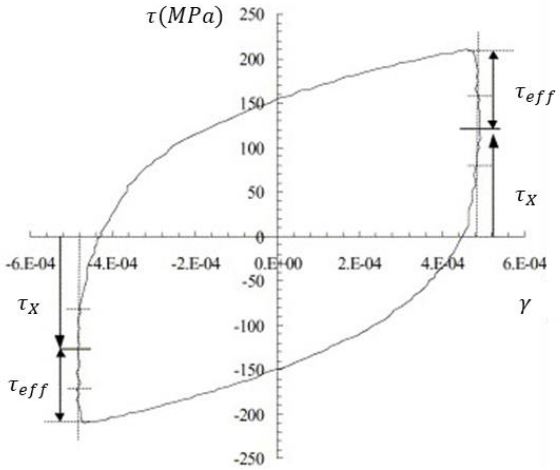


Figure I-38: Definition of back stress and effective stress on the hysteresis loop, adapted from [252]

Le durcissement ainsi observé résulte de la présence d'obstacles à la propagation des dislocations traduites au travers de ces contraintes internes. Les obstacles sont à la fois de nature intrinsèque (interaction entre dislocations mobiles, interfaces, et forces de friction du réseau) et extrinsèque (notamment via la formation d'une atmosphère de Cottrel de solutés autour des dislocations, créant un durcissement « par solution solide ») [245]. Une analyse plus fine des courbes d'écrouissage nécessite l'observation et la caractérisation du comportement des dislocations. Ces dernières ont la capacité de s'arranger sous forme de réseaux afin de minimiser l'énergie élastique cumulée dans le cristal.

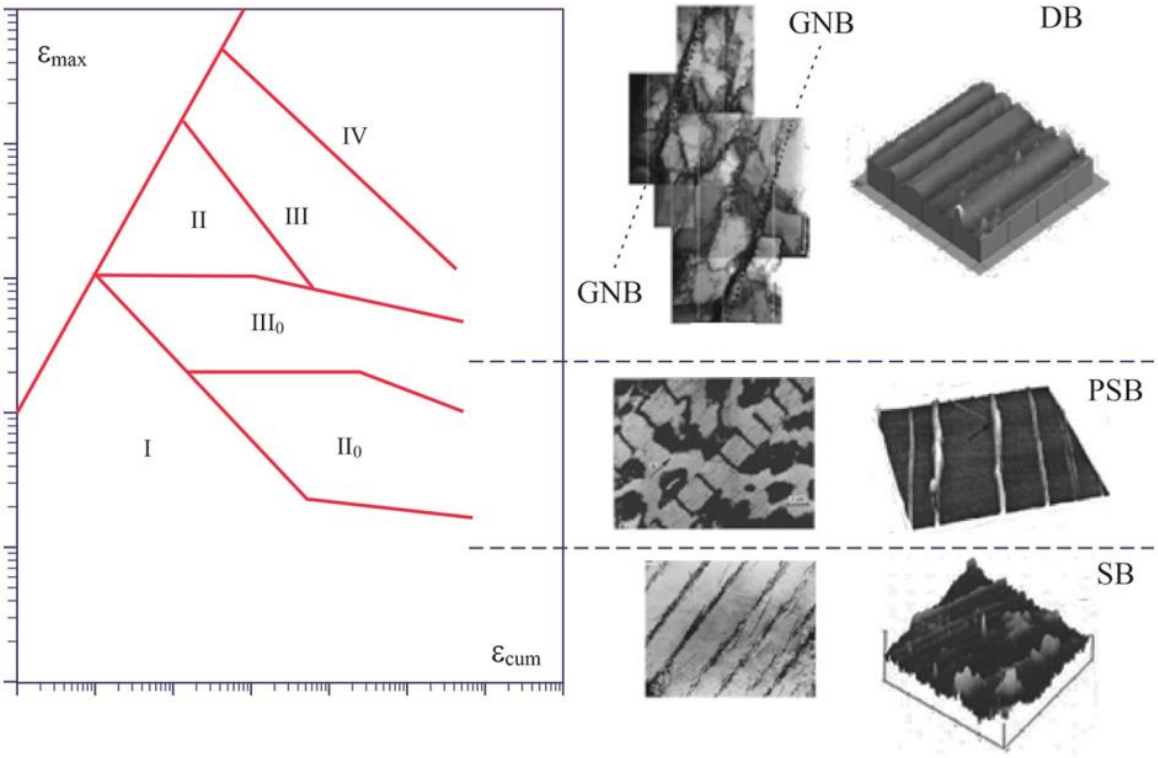


Figure I-39 : Pedersen deformation map : different plasticity regimes and their consequences on the location of the deformation [241,244]

I.5.2.2. Dislocation structures

La large base de données expérimentales disponible sur la déformation (en traction simple ou en fatigue) des mono et polycristaux de cuivre, nickel, aluminium et acier austénitique, ainsi que les observations microstructurales (MET) associées, ont permis d'établir un formalisme général du comportement mécanique des métaux cfc sous la forme d'une carte de Pedersen [239–241,253]. Illustrée en Figure I-39 par les travaux de Ho *et al*. [244], à chaque stade de déformation (I, II, II_o, III, III_o, IV) correspond une structure de dislocation particulière, où les stades II_o et III_o

sont observés uniquement lors d'une sollicitation en fatigue. Nous allons présenter ici brièvement les différents stades rencontrés par déformation cyclique[13].

- Le stade I correspond à de faibles amplitudes de déformation où le glissement des dislocations est principalement simple, plan et localisé par empilement de dislocations [240,241]. Le durcissement est faible à ce stade et associé à l'apparition de bandes de cisaillement en surface (SB) [244].
- Une augmentation de la déformation imposée amène à une augmentation de la densité de dislocations. Les composantes « coins » de vecteurs de Burgers opposés s'arrangent en dipôles et les composantes « vis » commencent à s'annihiler par glissement dévié [43]. Progressivement, les empilements de dislocations se transforment en veines denses composées d'amas de dipôles « coin » (Figure I-40, Figure I-41) [228,241,254]. Ces derniers sont séparés par des chenaux de dislocations « vis » (zones claires en MET compte tenu de leur faible densité) conférant une structure composite à la matière. A la fin du stade II_o, les veines peuvent occuper jusqu'à 50% de la matière mais leur morphologie dépend du nombre de systèmes de glissement activés [241,252].
- Au cours du stade III_o , l'amplitude de déformation augmentant, les veines se réorganisent et s'affinent sous forme de murs dipolaires (Figure I-40) selon des structures en labyrinthes ou bien en échelle au travers de bandes de glissement persistantes (PSB) émergeant en surface (Figure I-39 et Figure I-41) [242,243,255,256]. La fraction de murs diminue pour atteindre 10% [43]. Pour les monocristaux, ce stade est souvent associé à une contrainte à saturation constante alors que l'amplitude de déformation augmente[14], comme l'illustre la Figure I-35b [257]. Cependant, ces caractéristiques dépendent de l'axe de sollicitation du monocristal [242] (Figure I-42). Ce point sera évoqué plus en détails par la suite.
- Enfin, le stade III est caractérisé par l'observation de structures cellulaires dont la taille diminue à mesure que la déformation imposée augmente [258]. Le durcissement observé devient parabolique, traduisant une forte densité d'enchevêtrement des dislocations. Ce stade amène à la formation de murs géométriquement nécessaires (GNB) et à la localisation du glissement en surface sous forme de bandes de glissement (BD) [240,244]

De cette description émerge une vision simplifiée d'un métal déformé plastiquement, assimilé à une structure composite entre une phase dense, les murs (« w » pou walls en anglais) dont la densité de dislocation ρ_w est élevée, et une phase « molle » que sont les chenaux (ρ_c).

[13] Une présentation de l'ensemble des stades est rapportée par A. Oudriss dans ses travaux de thèse [43].
[14] Pour certains polycristaux un plateau peut être observé, mais il serait plus associé à une compétition entre les contraintes inter et intragranulaires à longues portées qu'a la formation de murs dipolaires [252].

D'après une loi des mélanges, la contrainte interne totale τ mesurée peut être considérée comme la somme des contraintes induites par chaque phase selon la fraction volumique des murs f_w[240,254] :

$$\tau = f_w \tau_w + (1 - f_w)\tau_c \qquad \textit{Equation I-34}$$

Il est alors possible de relier l'analyse macroscopique des contraintes internes précédemment évoquée à une approche microscopique, en discriminant les propriétés mécaniques de chaque phase. Notamment, les contraintes effectives étant impactées par l'évolution de la densité de dislocations des phases molles, l'approximation $\tau_{eff} \approx \tau_c$ peut être fomulée [228,240].

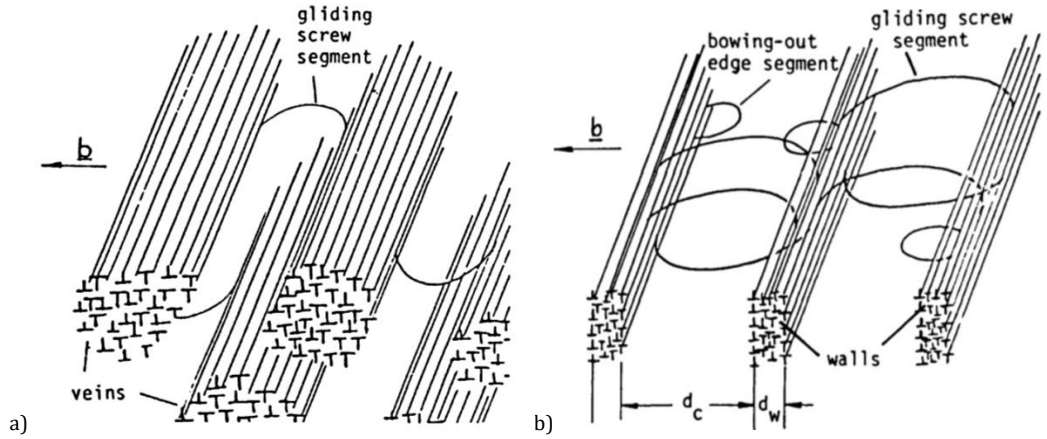


Figure I-40 : Schematic illustration of edge dislocation dipoles a) in veins and b) in wals,l and channel structures [254]

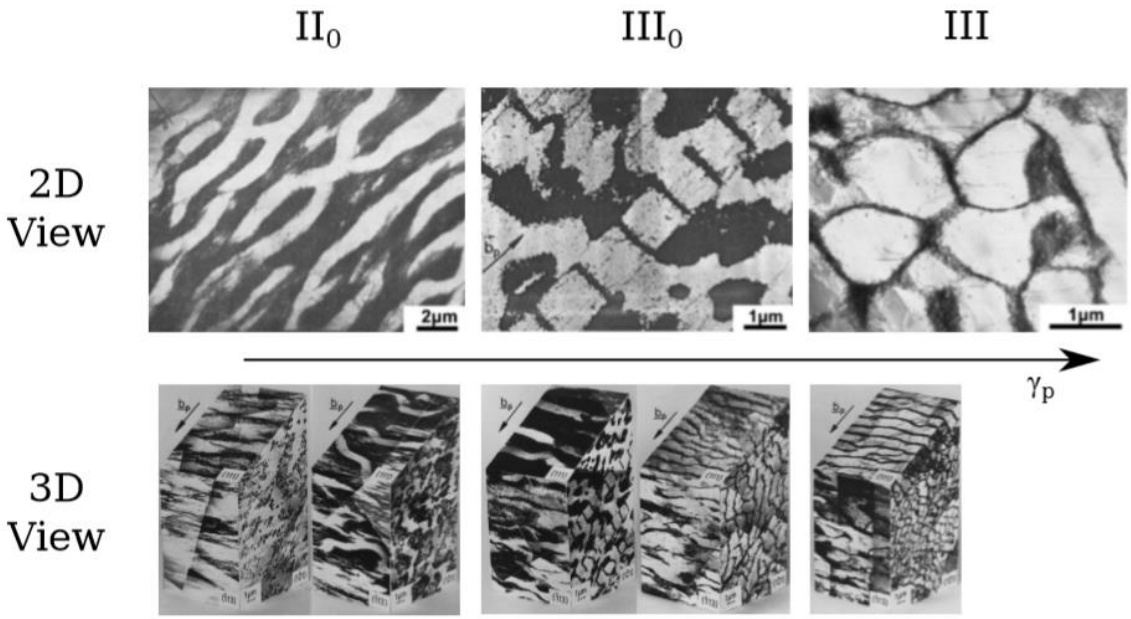


Figure I-41 : 2D and 3D views of strained microstructures developed during II_0, III_0 and III stages for single slip oriented copper single crystals. 2D view are adapted from [242], and 3D pictures are from the courtesy of Mughrabi (2001), [219].

I.5.2.3. Single slip vs. multi slip oriented single crystals

Comme évoqué dans la section précédente, la présence d'un plateau sur la courbe d'écrouissage des monocristaux dépend de l'orientation de l'axe de traction. La Figure I-42a illustre le cas particulier du nickel qui intéresse notre étude. Une absence de plateau est constatée dans le cas d'une sollicitation selon les axes $< 111 >$ et $< 100 >$, contrairement aux axes $< \bar{1}49 >$ et $< 110 >$ pour lesquelles la contrainte de cisaillement à saturation atteint un palier autour de 50 MPa pour des amplitudes de déformation plastique comprises entre 10^{-4} et 10^{-2}. Cette dépendance à l'axe de traction est similaire pour les monocristaux de structure cfc [228,242] et reflète l'impact du nombre de systèmes de glissements activés [259]. En effet, pour une sollicitation selon une direction <100>, 8 systèmes de glissement de la famille $^1/_2 < 110 > \{111\}$ seront activés. Alors que pour une sollicitation selon les axes $< 111 >$ et $< 110 >$, respectivement 6 et 4 systèmes de glissement seront activés [228]. En revanche, une sollicitation selon un axe cristallographique $< \bar{1}49 >$ n'active qu'un seul système de glissement.

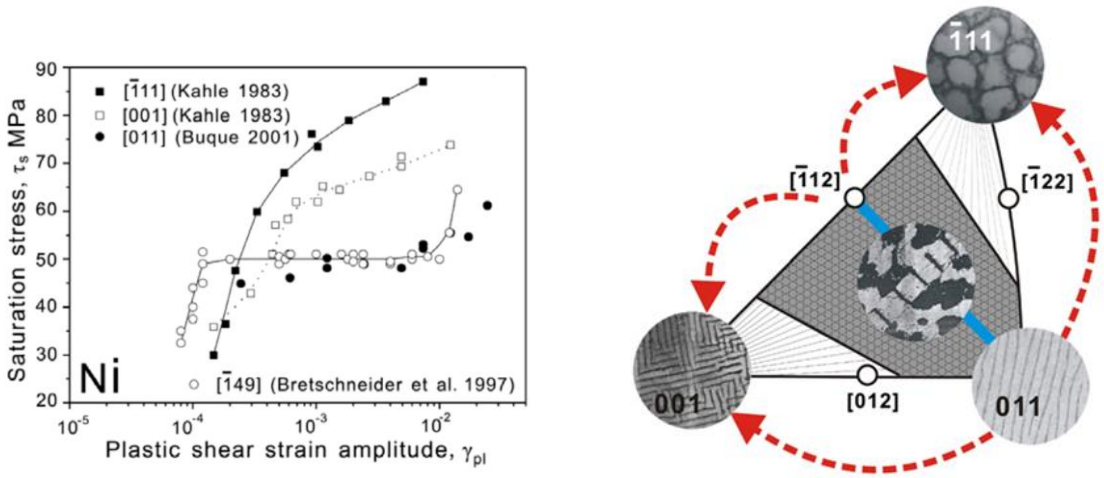


Figure I-42 : (a) Cyclic stress-strain curve of nickel single crystals with different orientations for the axis of solicitations [242] and (b) general principles concerning the orientation effect on the cyclic deformation of fcc single crystals [260].

Concernant les structures de dislocation associées, les monocristaux en glissement simple manifestent l'apparence de PSB au début du plateau correspondant au stade III_o, amenant à la formation de structures en échelles caractéristiques illustrées en Figure I-41. De même, ces structures ont été observées par Buque *et al.* pour une sollicitation selon une axe $< 110 >$ du nickel, alors qu'aucune structure semblable n'a été observée pour un axe $< 111 >$ [256]. Enfin, les essais de fatigue sur du nickel et du cuivre selon un axe <100> mettent en évidence une structure en labyrinthe [242,261,262], celle-ci serait favorisée par l'activation des systèmes de glissement secondaires [242]. Ainsi, faisant le bilan de plusieurs études concernant les monocristaux cfc, Li *et al.* ont corrélé la présence du plateau avec la présence de structures PSB en échelle [242,260]. Ils décrivent l'impact de l'orientation sur la déformation cyclique et les structures de dislocations associées en distinguant trois zones distinctes dans le triangle

standard : une région centrale, la région <100> et la région <111> (Figure I-42). Notons toutefois que la présence d'un pseudo-plateau était encore récemment en discussion pour une sollicitation cyclique du Ni selon un axe <100> d'après les travaux de Hachet *et al.* [263], Bouteau *et al.* [264] et Buque *et. al* [256]. Mais ce pseudo-plateau se trouvait autour de 60 MPa en contrainte à saturation et pour des déformations plastiques équivalentes entre 7×10^{-4} et 2×10^{-3}. De plus, si Mecke *et al.* ont illustré des résultats similaires à Becque *et al.* pour la sollicitation <110>, il n'ont pas exclu la présence de PSB pour l'axe <111> [265].

I.5.2.4. Additional emerging defects

Outre les structures de dislocation évoquées, des défauts ponctuels sont produits en continu lors de la sollicitation cyclique les métaux cfc, et notamment des lacunes. D'une part, lorsque deux dislocation mobiles s'interceptent au cours de la déformation, leur jonction amène à la formation de crans (« kinks ») et de « jogs» [15] le long de leur ligne (Figure I-43a-d) [251]. Un cran étant par définition dans le plan de glissement d'une dislocation, il n'en impactera pas la mobilité [251]. A l'inverse, les « jogs » vont la freiner localement et impliquer un mouvement non conservatif de la matière pour permettre la montée de la dislocation, notamment par la formation abondante de lacunes (Figure I-43e) [228,266–269]. D'autre part, au sein des murs, il a été évoqué que les dislocations coins s'arrangent sous forme de dipôles[16] à mesure que l'écrouissage augmente (Figure I-40). Il existe une distance optimale (h) entre les deux dislocations qui forment un dipôle afin que leur énergie soit minimisée [228,270]. Mais lorsque la distance entre leurs plans de glissement respectifs est inférieure à une valeur seuil (h_{lim}) les dislocations s'annihilent et forment des débris [271]. Cette hauteur seuil a été identifiée autour de 1.6 nm par Tippelt *et al.* [272] pour le nickel entre 77K et 293K. Les débris formé s'avèrent être principalement des lacunes [266–268], ainsi que des dipôles fautés et des tétraèdres de faute d'empilement [273]. Il existe ainsi deux processus de formation de lacunes majeurs lorsqu'un métal est sollicité mécaniquement et leur concentration semble augmenter avec l'amplitude de déformation imposée et le nombre de cycles [268] (Figure I-44). Par ailleurs, G. Hachet a identifié une augmentation de la densité de lacunes linéaire avec la densité de dislocations dans le Ni monocristallin {100} sollicité en fatigue selon un axe <001>. Cette augmentation étant près de deux fois supérieure à celle générée par une traction simple [228], elle atteste de leur production plus prolifique en sollicitation cyclique. Cependant ces lacunes ne sont pas stables et la

[15] Parfois traduit par le terme de « marche » en français, nous avons préféré ne pas traduire ce terme ici car il concerne un phénomène au cœur du matériau afin d'éviter toute confusion. L'émergence de marches dans ce manuscrit est un processus de surface.
[16] Ces dipôles existent sont sous la forme de boucles de dislocations « coin » dont les mécanismes de formation sont explicités en Annexe 3.

température atténue leur production en favorisant d'une part leur mobilité (*i.e.* leur migration vers les interfaces ou leur agglomération en amas), et d'autre part leur annihilation par le balayage des boucles de dislocations [255,267,268,274].

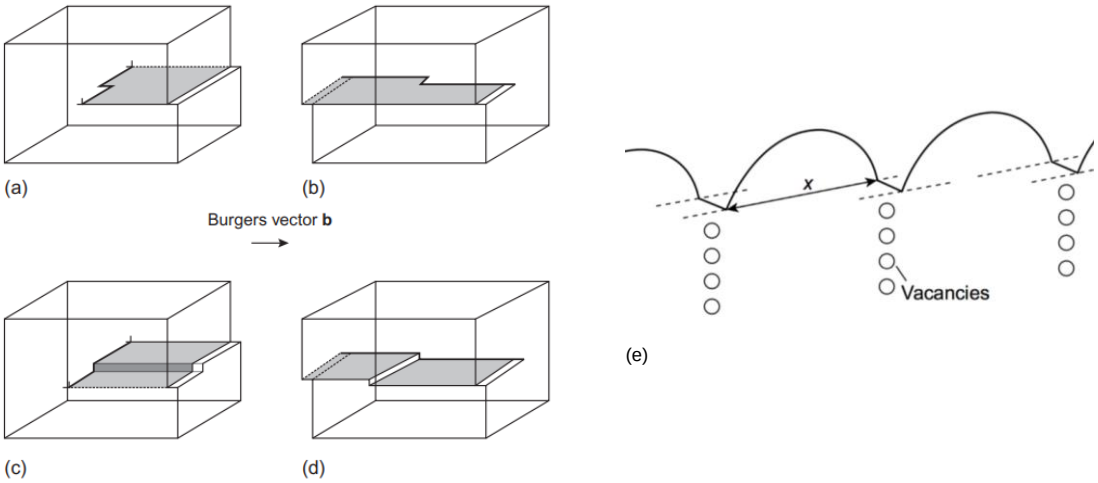


Figure I-43 : (a), (b) Kinks in edge and screw dislocations. (c), (d) Jogs in edge and screw dislocations. [251]. e) Glide of a jogged dislocation producing trails of point defects [269]

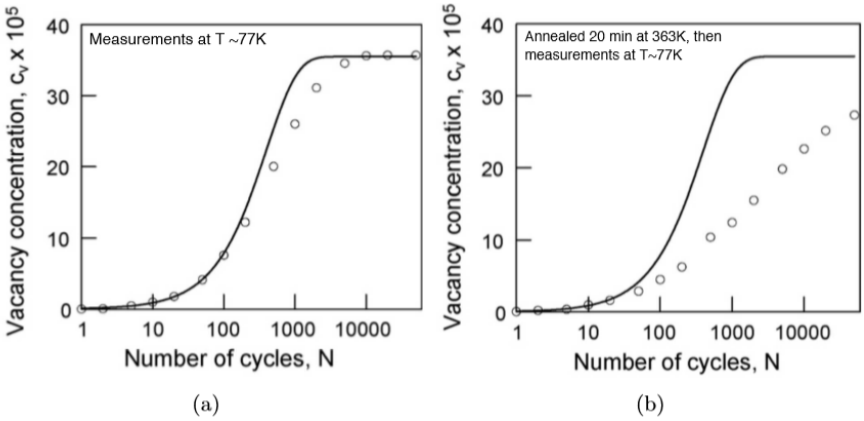


Figure I-44: Vacancy concentration as a function of the number of fatigue cycles derived from resistivity measurements a) at liquid nitrogen temperature (open circles) b) and after an intermediate annealing at 363K for 20 min. The black lines are a fitted equation in the case of immobile vacancy. [268]

Les surfaces témoignent également de l'historique de déformation des échantillons en fatigue. Les microstructures formées à cœur se traduisent en surface par une localisation de la déformation via l'émergence d'une rugosité caractéristique [241,244,275]. D'après la Figure I-39, le stade I correspond à l'apparition de bandes de cisaillement en surface (SB), le stade III_o peut être associé à l'émergence de bandes de glissement persistantes (PSB) et le stade III s'illustre par la formation de bandes de glissement (BD). Les SB et PSB présentent des épaisseurs spécifiques qui permettent de les distinguer, les SB ayant une épaisseur autour de 60 nm alors que les PSB sont bien plus larges avec une épaisseur d'environ 1 µm [276] voire plusieurs dizaines de microns [255]. De plus, ces dernières sont associées à la formation d'intrusion et d'extrusions en surface (Figure I-45) [255,277], alors que les SB ne sont constituées que d'extrusions. Les intrusions étant

associées à une forte concentration de lacunes, leur concentration serait donc supérieure pour une surface en présence de PSB plutôt que de SB, favorisant par la même occasion la diffusion d'espèces environnementales (O, H, N…) [241,276]. Appelées PSM (« Persistent Slip Marking ») en Figure I-45, les extrusions en surface ou extrusions-intrusions sont la manifestation d'une activité de déformation plastique irréversible localisée et sont considérées comme des sites précurseurs pour la nucléation de fissures en fatigue [247,278,279]. Par ailleurs, l'atteinte d'une hauteur critique d'extrusion en surface a été démontrée comme étant un critère pertinent pour décrire l'amorce des fissures en fatigue [244,276,280]. Cependant, si un tel critère est pertinent, il reste insuffisant car l'environnement, et notamment la présence d'hydrogène, doit être prise en compte, les processus d'adsorption étant déterminants dans les modes de rupture.

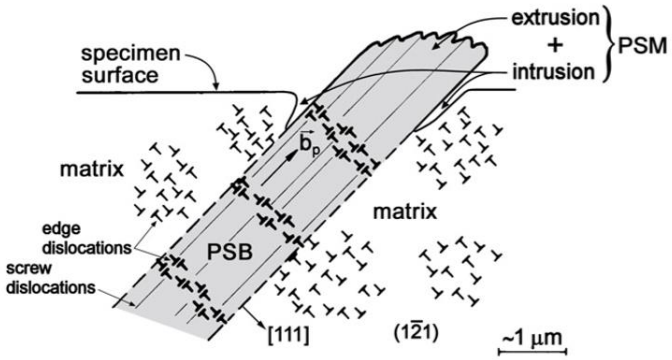


Figure I-45: Section showing surface profile of a mature PSM formed at the side where the PSB intersects the free surface. Dislocation distributions with so-called ladder structure embedded in the matrix with a vein structure are indicated [255]

I.5.3. Synergy between hydrogen and the strained matrix

Nous allons terminer cette synthèse avec quelques points clés des interactions H-plasticité. Celles-ci peuvent se résumer en une compétition entre un durcissement structural dû aux interactions H-dislocations et un adoucissement des propriétés mécaniques engendré par l'augmentation de la concentration de lacunes qu'il favorise [101,228,263]. D'un point de vue macroscopique, Hachet *et al.* ont montré que l'hydrogène induit un adoucissement des stades II_0 et III_0 en fatigue du nickel monocristallin dans le cas d'un glissement multiple (Ni<100>), avec un léger durcissement en stade III [263]. Dans le cas du nickel orienté en glissement simple, Magnin *et al.* ont identifié un adoucissement sur l'ensemble de la courbe d'écrouissage [281]. Ces observations se traduisent par une diminution de la contrainte interne effective pour l'ensemble des stades, allant en faveur d'un mécanisme d'endommagement de type HELP (Hydrogen enhanced Localised Plasticity) favorisant la mobilité des dislocations. Microscopiquement, Hachet *et al.* n'ont premièrement relevé aucune différence qualitative entre les structures déformées cycliquement du fait du pré-chargement en hydrogène [228,263]. Une analyse statistique des micrographies a toutefois permis d'identifier une augmentation de la taille des chenaux/cellules favorisée par l'hydrogène qui diminue la probabilité de glissement dévié [228,281–283]. Les murs

sont eux amincis et leur fraction volumique diminue en même temps que leur densité augmente [228,263]. Cependant, par calculs atomistiques il a été montré que la présence d'hydrogène autour des murs durcit le matériau par la formation d'une atmosphère de Cottrel, l'hydrogène augmentant la contrainte nécessaire à la rupture de l'équilibre des dipôles « coin » [284]. Ce phénomène est répercuté sur les contraintes internes à longue portée qui augmentent pour les stades III_o et III. Cependant, cet effet durcissant est contrebalancé par les lacunes formées abondamment en parallèle, comme cela a également pu être mis en évidence expérimentalement par la technique de nano indentation instrumentée [285].

Cependant, les études mentionnées ont procédé à un chargement en hydrogène préalable à la déformation cyclique des métaux. Dans notre étude, nous tenons un raisonnement inverse en déformant les échantillons avant leur chargement en hydrogène. D'après les travaux préliminaires de G. Hachet (Figure I-46), dans la configuration qui nous intéresse (Ni→Fat→H), la concentration de lacunes mesurées à l'issue d'une sollicitation en fatigue du Ni<100> – pour 300 cycles γ_p= 2.5×10^{-4} – est inférieure à un celle obtenue par chargement électrochimique seul, suggérant alors son piégeage par les défauts émergeant lors du cyclage, diminuant ainsi la proportion d'hydrogène diffusible à l'origine de la formation de lacunes. Ainsi, nous évaluerons par chargement électrochimique pulsé la constante de piégeage associée ainsi que l'impact des structures de déformation (structures de dislocations, lacunes et rugosité émergeant en surface) sur la solubilité et la diffusivité apparentes de l'hydrogène en proche surface du nickel monocristallin. Nous analyserons dans un second temps les microstructures avant et après chargement en hydrogène afin d'identifier un éventuel effet d'ordre sur les arrangements observés.

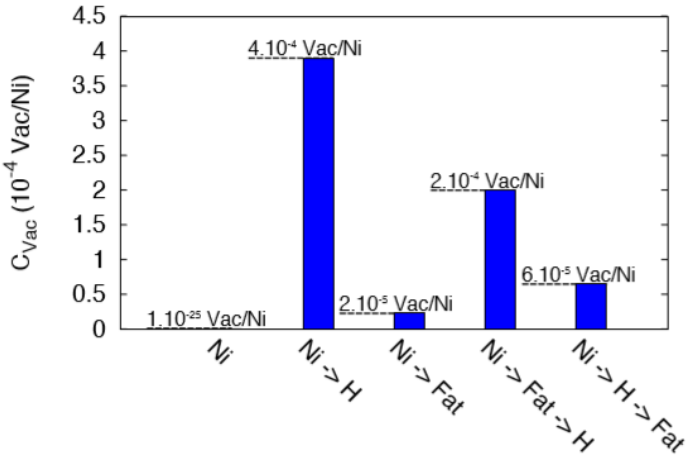


Figure I-46 : Vacancy concentration in nickel for different conditions. Calculated vacancy concentration in nickel single crystal without any strain (Ni) at 300 K [85]. Measured vacancy concentration by cathodic polarisation (Ni→H) presented previously. Vacancy concentration of three configurations where the metal is cyclically strained in the same conditions (γ_p= 2.5×10^{-4}, cycle number around 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), [228].

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons défini les notions de diffusion et de solubilité de l'hydrogène qui sont au cœur de ce sujet. Ces grandeurs peuvent être estimées aussi bien par approches numériques que par approches expérimentales. Toutefois, leur grande dépendance vis-à-vis des défauts cristallins et leur distribution ont amené à la notion de solubilité et de diffusivité apparentes expérimentales, prenant en compte le piégeage de l'hydrogène. Les approches numériques en apportent une compréhension plus fine, permettant de discriminer les contributions chimiques et élastiques associées à la solubilité et de la mobilité de l'hydrogène à proximité de ces défauts. Les surfaces pouvant être considérées comme des défauts à deux dimensions, elles sont également la porte d'entrée de l'hydrogène vers le cœur du matériau, ce qui leur confère une importance particulière. Notre étude se consacrant aux trois orientations cristallographiques de bas indices du nickel ({100}, {110} et {111}), nous avons défini dans ce chapitre leur structure ainsi que les processus de relaxation auxquelles elles sont sujettes. Cependant, il en ressort que l'étude expérimentale des surfaces « parfaites » peut s'avérer difficile. D'une part, compte tenu de leur grande réactivité vis-à-vis de leur environnement, et d'autre part avec la minutie des préparations de surface nécessaire afin de limiter les défauts induits ; rendant les approches numériques d'autant plus précieuses. Les interactions H-surfaces ont ensuite été présentées, à la fois en milieu aqueux et en milieu gazeux. L'impact de l'orientation cristallographique, la détermination des sites occupés, l'influence du taux de recouvrement sur les cinétiques d'adsorption ont été mis en parallèle de leurs rugosités respectives. Les processus d'absorption ont également été abordés, mettant en lumière les sites de subsurface et leur grande réactivité vis-à-vis des espèces adsorbées, ainsi que leur rôle de réservoir d'hydrogène pour le cœur. Cependant, la description de l'évolution de la solubilité et de la diffusivité de l'hydrogène depuis la surface vers le cœur n'est que peu voire pas abordée dans la littérature, à la fois d'un point de vue numérique (souvent cantonné au premier site de surbsurface, et sans intégrer les contributions thermiques par calculs de phonons) que d'un point de vue expérimental. Cette démarche a débuté avec les travaux de thèse de C. Lekbir pour l'orientation {100} du nickel [25] d'après les modèles de Pound et *al*. [13,14] par chargements électrochimiques pulsés. Une comparaison de la diffusivité de l'hydrogène en subsurfaces {110} et {111} demeurant alors à établir. Enfin, nous avons présenté les caractéristiques d'une sollicitation en fatigue des monocristaux de nickel, les défauts qui en émergent et le comportement de l'hydrogène en présence de ces derniers. Ainsi, si une déformation en traction simple ne semble pas ou peu impacter la diffusivité en proche surface du nickel [25], la forte concentration de lacunes générées par une sollicitation cyclique reste à explorer, tout comme son piégeage en proche surface.

I.7. Conclusion (English version)

In this chapter we have defined the notions of hydrogen diffusion and solubility that are the core of this subject. These quantities can be estimated both by numerical and experimental approaches. However, their great dependence on crystal defects presence and distribution led to the notion of experimental apparent solubility and diffusivity, taking into account hydrogen trapping. Numerical approaches provide a finer understanding, making it possible to discriminate the chemical and elastic contributions associated with the solubility and mobility of hydrogen near those defects. Since surfaces can be considered as two-dimensional ones, they are also the front doors for hydrogen towards the bulk material, which gives them a special importance. Our study being devoted to the three crystallographic orientations of low indices of nickel ({100}, {110} and {111}), we have defined in this chapter their structure as well as the relaxation processes they are subject of. However, it appears that the experimental study of "perfect" surfaces can be difficult. On one hand, given their great reactivity regarding the environment and, on the other hand, with the meticulousness of the surfaces preparation required to limit the induced defects; making numerical approaches all the more valuable. The H-surface interactions were then presented, both in aqueous and in gaseous media. The impact of the crystallographic orientation, the determination of the occupied sites, the influence of the hydrogen coverage rate on the adsorption kinetics were put in parallel with their respective roughness. Absorption processes were also discussed, highlighting subsurface sites and their high reactivity towards adsorbed species, as well as their role of hydrogen reservoir for the bulk. However, the description of hydrogen solubility and diffusivity evolution from the surface towards the bulk is little, or not, addressed in the literature, both from an experimental and a numerical point of view (often confined to the first surbsurface site, and without integrating the thermal contributions by phonon calculations). Such experimental approach began with the thesis work of C. Lekbir for the {100} nickel orientation [25] according to the models of Pound *et al.* [13,14] by pulsed electrochemical charging. A comparison of the diffusivity of hydrogen in the {110} and {111} subsurfaces remains to be established. Finally, we presented the response characteristics of nickel single crystals to cyclic loading, the associated emerging defects and their evolution induced by hydrogen absorption. Thus, it turned out that if a simple tensile deformation does not seem to have an impact on the near-surface hydrogen diffusivity [25], the high concentration of vacancies generated by fatigue tests remains to be explored, as does near-surface hydrogen trapping.

II. Methodology

II. Methodology 76

II.1. Numerical methods 79

II.1.1. *Ab initio* calculations 79

II.1.2. Empirical potential calculations 88

II.2. Experimental methods 91

II.2.1. Materials and samples machining 91

II.2.2. Electrochemical analysis 93

II.2.3. Surface preparation 100

II.2.4. Fatigue tests 104

II.3. Approach graphic summary 109

Dans ce chapitre nous allons présenter la philosophie des calculs numériques et la méthodologie expérimentale choisie pour répondre aux questions soulevées dans cette thèse, à savoir :

- Quel est l'impact de l'orientation cristallographique sur la diffusion et la solubilité locales de l'hydrogène en proche surface ?
- Sur quelle étendue spatiale ces propriétés évoluent t'elles depuis la surface avant d'atteindre leur valeur à « cœur du solide » ? Autrement dit, quelle profondeur est attribuable à la subsurface si elle est définie comme tel ?
- Comment les défauts émergeant en surface et subsurface du fait d'une sollicitation en fatigue (structures de dislocations, bandes de glissement amenant à la formation de marches en surfaces, lacunes et amas de lacunes) impactent nos propriétés d'intérêt ?

Ce chapitre sera également l'occasion d'expliciter les choix qui ont été formulés vis-à-vis des contraintes imposées par le sujet et compte tenu des verrous expérimentaux et numériques rencontrés.

In this chapter we will present the philosophy of the calculations undertaken as well as the experimental methodology chosen to answer the questions raised in this thesis, namely:

- What is the crystallographic orientation impact on the local diffusion and solubility of hydrogen near the surface?
- Over which spatial extent do these properties evolve from the surface before reaching their value at the core? In other words, which depth is attributable to the subsurface if it is defined as such?
- How do emerging surface and subsurface defects induced by fatigue loading (dislocation structures, slip bands leading to the formation of surface steps, vacancies and vacancy clusters) impact our properties of interest?

This chapter will also be an opportunity to explain the choices that have been made with regard to the constraints imposed by the subject and taking into account the experimental and numerical locks encountered.

II.1. Numerical methods

Nous avons choisi d'utiliser une approche numérique à l'échelle atomique, permettant d'aborder ces questions au travers de l'étude fine de mécanismes physiques élémentaires. La précision de ces calculs requiert cependant de ne pas tenir compte de la complexité d'un système réel au profit de systèmes modèles (nickel pur avec surface et dimensions contraintes). A cette échelle, la solubilité et la diffusivité seront étudiées par calculs d'énergie pour l'hydrogène en différentes configurations. Dans cette thèse ces énergies sont soit déterminées par calculs *ab initio* par l'utilisation de la DFT (Density Functional Theory), soit à l'aide de potentiels interatomiques empiriques EAM (Embedded Atom Method). Nous allons ici présenter les principes et bases théoriques associées à ces deux types de calculs. La démarche employée sera synthétisée au début du chapitre suivant afin d'en permettre une lecture plus fluide.

II.1.1. *Ab initio* calculations

II.1.1.1. The density functional theory

Les calculs *ab initio*, également appelés calculs de premiers principes, sont basés sur la physique quantique. Dans ce cadre, l'énergie exacte E d'un système est obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\mathcal{H}\Psi\left(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2},\dots\overrightarrow{r_N},\overrightarrow{R_1},\overrightarrow{R_2},\dots\overrightarrow{R_N}\right)=E\Psi\left(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2},\dots\overrightarrow{r_N},\overrightarrow{R_1},\overrightarrow{R_2},\dots\overrightarrow{R_N}\right) \qquad \textit{Equation II-1}$$

où $\Psi\left(\overrightarrow{r_1},\overrightarrow{r_2},\dots\overrightarrow{r_n},\overrightarrow{R_1},\overrightarrow{R_2},\dots\overrightarrow{R_N}\right)$ est la fonction d'onde globale du système à n électrons de position $\overrightarrow{r_i}$ et N noyaux de coordonnées $\overrightarrow{R_j}$. Dans cette équation l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ du cristal parfait, en négligeant le couplage spin-orbite tout comme les effets relativistes, s'exprime en unités atomiques (a.u.)[17]:

$$\mathcal{H}=-\sum_i\frac{1}{2}\nabla_i^2-\sum_j\frac{1}{2M_j}\nabla_j^2+\frac{1}{2}\sum_{\substack{j,j'\\(j\neq j')}}\frac{Z_jZ_{j'}}{\left|\overrightarrow{R_j}-\overrightarrow{R_{j'}}\right|}+\frac{1}{2}\sum_{\substack{i,i'\\(i\neq i')}}\frac{1}{\left|\overrightarrow{r_i}-\overrightarrow{r_{i'}}\right|}-\sum_{i,j}\frac{Z_j}{\left|\overrightarrow{r_i}-\overrightarrow{R_j}\right|} \qquad \textit{Equation II-2}$$

où $M_j$est la masse du noyau j, et Z_j sa charge. Les deux premiers termes correspondent à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. Les suivants font référence aux énergies des interactions noyaux-noyaux, électrons-électrons, et noyaux-électrons. En l'état, cet Hamiltonien est impossible à résoudre compte tenu du nombre important de particules (n électrons, N noyaux) dans un cristal [286]. Plusieurs approximations ont alors permis de simplifier cette expression. Parmi celles-ci se trouvent les approximations de Born Oppenheimer et de Hartree, permettant de passer de

[17] En unités atomiques, $\hbar=m_i=4\pi\epsilon_0=e^2=1$, avec $\hbar$ la constante de Planck réduite, m_i la masse d'un électron, ϵ_0 la permittivité du vite et e la charge d'un proton [228].

l'Hamiltonien total à l'étude de l'Hamiltonien mono-électronique. Ces approximations sont développés en Annexe 4[18], ainsi que dans l'ouvrage de Farvacque par exemple [286]. Néanmoins celles-ci ne suffisent pas à décrire correctement l'énergie d'un solide du fait de l'absence de prise en compte de la corrélation spatiale des électrons dans les calculs.

Dans le cas des systèmes cristallins, la théorie de la fonctionnelle de la densité (ou DFT pour « Density Functional Theory ») est l'une des méthodes principales permettant de prendre en compte cette énergie de corrélation. Elle repose sur deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn en 1964 [287] :

Théorème 1 : A l'état fondamental (non dégénéré), deux potentiels nucléaires différents ne peuvent correspondre à la même densité électronique. La densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine donc le potentiel dû aux noyaux.

Théorème 2 : La densité électronique à l'état fondamental $\rho_o(\vec{r})$ donne l'énergie minimale du système.

Ces deux théorèmes montrent que l'énergie et la fonction d'onde électronique sont des fonctionnelles de $\rho(\vec{r})$:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{j-i}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_X[\rho(\vec{r})] \qquad \textit{Equation II-3}$$

Où V_{j-i} correspond aux interactions électrons-noyaux, V_H et V_X correspondent respectivement au potentiel d'Hartree (interactions entre électrons) et au potentiel d'échange du fait du principe d'exclusion de Pauli (cf. Annexe 4). Le terme d'énergie cinétique du système $T[\rho(\vec{r})]$ est le plus difficile à traiter, son expression étant inconnue pour un gaz d'électrons interagissant entre eux. Kohn et Sham proposent alors de contourner ce problème, associant à un système réel un système de Kohn-Sham (KS) fictif à N électrons non interactifs [288] :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_o[\rho(\vec{r})] + V_{j-i}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \qquad \textit{Equation II-4}$$

$T_o[\rho(\vec{r})]$ correspond à l'énergie cinétique d'un gaz parfait. Le potentiel d'échange et de corrélation alors apparu $V_{XC}[\rho(\vec{r})]$ correspond à l'écart de comportement entre le système réel et le système fictif. Ce terme n'a pas d'expression analytique et renferme une grande partie de l'incertitude des calculs DFT. Plusieurs approximations ont été proposées afin d'estimer ce terme, les plus simples étant la LDA (« Local Density Approximation ») et la GGA (« Generalized Gradient Approximation »). La première approximation est la moins raffinée des deux. Elle suppose que le gaz d'électrons réel peut être découpé en sections de gaz homogène [228] où l'expression de l'énergie d'échange locale a été déterminée analytiquement pour un gaz d'électrons libres

[18] Annexe dont nous recommandons vivement la lecture pour tout lecteur novice en calculs *ab initio* afin de mieux comprendre la philosophie des calculs DFT et l'introduction aux calculs de phonons.

[289,290] tandis que la contribution locale de l'énergie de corrélation a été déterminée par méthodes Monte Carlo [291]. La GGA reprend l'approche de la LDA en y ajoutant un terme de gradient de la densité électronique locale [290,292]. Elle tend à corriger les écarts de la LDA mais sous-estime souvent l'énergie du système [228]. En DFT il s'agit donc d'utiliser la fonctionnelle la plus adaptée au solide étudié, son choix est essentiel pour assurer la comparabilité des calculs DFT aux expériences. Dans le cas du nickel, nous utilisons l'approximation GGA proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (communément notée GGA-PBE) compte tenu de la bonne reproductibilité qu'elle offre vis-à-vis des propriétés d'élasticité et du paramètre de maille du nickel [85,86,109,228,293] (Table II-1).

Table II-1: Comparison of the atomic volume calculated with different approximations [85] and obtained experimentally at T=300K for pure Ni. The bulk modulus K and the atomic volume Ω_o (= $a_{lat}^3/4$) were respectively obtained by ultrasound velocity measurements [30] and X-Ray diffraction [293]. This table comes from [228].

References	*Methods*	Ω_o *(Å³)*	*K (GPa)*
Suh *et al.* [293]	X-Ray diffraction	10.941	
Fukai [30]	Ultrasound		184
Metsue *et al.* [85]	DFT-LDA	10.142	235
Metsue *et al.* [85]	DFT- GGA-PBE	11.005	179

En DFT, l'équation de Schödinger mono-électronique se résout par calculs auto-cohérents. Selon que les conditions de calculs choisies, c-a-d à volume fixe ou à pression fixe, elle permet d'obtenir respectivement l'énergie interne ou l'enthalpie d'un solide à l'état fondamental à 0 Kelvin. Cependant, les solides comptant près de 10^{23} électrons par cm^2 [286], la fonction d'onde totale qui en découle rend la résolution de l'Hamiltonien de Kohn et Sham mono-électronique très coûteuse en temps de calculs. Plusieurs outils ont été développés afin de minimiser ce temps, en jouant sur les symétries, la périodicité du cristal et à l'aide d'approximations concernant les états électroniques du solide [289]. Nous allons les présenter brièvement dans la partie suivante.

II.1.1.2. DFT technical details

Un cristal parfait est constitué d'un motif atomique qui se répète dans les trois directions de l'espace. D'après le théorème de Bloch, la périodicité du potentiel ionique par translation d'un vecteur du réseau réel $\vec{\boldsymbol{R}}$ qui en découle implique la même périodicité pour l'Hamiltonien et donc pour la densité électronique.

$$V\left(\vec{r}+\vec{\boldsymbol{R}}\right)=V(\vec{r}) \quad \xrightarrow{Bloch\ Theorem} \quad \begin{cases} \mathcal{H}_e\left(\vec{r}+\vec{\boldsymbol{R}}\right)=\mathcal{H}_e(\vec{r}) \\ \rho\left(\vec{r}+\vec{\boldsymbol{R}}\right)=\rho(\vec{r}) \end{cases} \qquad \textit{Equation II-5}$$

Les fonctions d'ondes électroniques présentent également cette périodicité à un vecteur de phase près, $\psi_e\left(\vec{r}+\vec{\boldsymbol{R}}\right)=e^{i\vec{k}.\vec{\boldsymbol{R}}}\psi_e(\vec{r})$ où $\vec{k}$ est le vecteur d'onde. Elles peuvent alors s'exprimer comme le

produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}.\vec{R}}$ et d'une fonction périodique de la périodicité du réseau réel $u(\vec{r})$. Cette dernière est décomposable en série de Fourier de coefficients C_G sur les vecteurs du réseau réciproque $\vec{G}$ [294].

$$\psi_e(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{r}}\, u(\vec{r}) = e^{i\vec{k}.\vec{r}} \sum_G C_G\, e^{i\vec{G}.\vec{r}} = \sum_G C_G\, e^{i(\vec{G}+\vec{k}).\vec{r}} \qquad \textit{Equation II-6}$$

La fonction $u(\vec{r})$ doit ici être calculée de manière continue en tout point k du réseau réciproque. Les conditions cycliques de de Born Von Karmann permettent de restreindre cette zone à la première zone de Brillouin (PZB) d'après l'Equation II-7 pour un cristal infini périodique de N mailles dans la direction $\vec{a}$:

$$\psi_e(\vec{r} + N\vec{a}) = \psi_e(\vec{r}) \;\rightarrow\; e^{iNk.a} = 1 \Rightarrow k = \frac{m2\pi}{Na} \qquad \textit{Equation II-7}$$

Avec $\vec{a}$ un vecteur de base de la maille, m et N des entiers et $N \rightarrow \infty$. Demeurant néanmoins qu'il existe une infinité dénombrable de points k dans la PZB et que les fonctions d'ondes de deux points k très proches sont presque identiques, il nous faut réaliser un maillage de la PZB. Monkhorst et Pack ont en ce sens développé une méthode permettant d'établir une configuration de points k uniformément répartis [295] tel que:

$$\vec{k} = u_p\vec{a} + u_r\vec{b} + u_s\vec{c} \qquad \textit{Equation II-8}$$

Où les coefficients $u_{p,r,s}$ sont des séquences de nombre égaux à [295]:

$$u_p = \frac{2p - q_a - 1}{2q_a}\,, \quad p = 1,2,\ldots,q_a \qquad \textit{Equation II-9}$$

$$u_r = \frac{2r - q_b - 1}{2q_b}\,, \quad r = 1,2,\ldots,q_b \qquad \textit{Equation II-10}$$

$$u_s = \frac{2s - q_c - 1}{2q_c}\,, \quad s = 1,2,\ldots,q_c \qquad \textit{Equation II-11}$$

Où q_a, q_b, q_c sont des entiers déterminant le nombre de points échantillonnés de la zone de Brillouin dans les directions $\vec{a}, \vec{b}$ et $\vec{c}$. L'échantillonnage du volume est ainsi égal à $q_a \times q_b \times q_c$. Néanmoins, il demeure que pour chaque $\vec{k}$ la fonction d'onde est décomposée en série de Fourier qui a en théorie un nombre de termes infini (Equation II-6). Toujours dans un souci de limiter la durée des calculs, il est nécessaire de sélectionner les ondes planes dont les coefficients C_G sont les plus importants. Ces derniers coïncidant avec les ondes de plus petites énergies cinétiques [294], nous introduisons alors la notion d'énergie de coupure E_{cut}:

$$\left|\vec{k} + \vec{G}\right|^2/2 < E_{cut} \qquad \textit{Equation II-12}$$

Ne seront conservées que les ondes planes qui satisfont cette condition. Enfin, l'utilisation d'une base d'ondes plane n'est pas adaptée à la description des orbitales des électrons de cœur, fortement liées au noyau. Pour décrire leur comportement oscillant à son voisinage, le nombre

d'ondes planes nécessaires (≈10^6) serait trop élevé [286]. De plus, les électrons de cœur ne contribuent que peu aux propriétés d'un solide. L'approximation du pseudo potentiel consiste à remplacer en deçà d'un certain rayon de coupure r_c le fort potentiel ionique en un potentiel effectif plus faible (lié à l'écrantage par les électrons de cœur). La fonction d'onde des électrons de valence ψ_v est elle lissée et remplacée par une pseudo fonction d'onde ψ_{ps} en dessous de ce rayon [294]. Toutefois, ψ_{ps} et ψ_v doivent avoir la même énergie, et doivent être identiques au-delà de r_c. Plusieurs méthodes de construction de pseudo-potentiels existent. Pour notre étude, nous utilisons les pseudo potentiels pour les atomes de Ni et H construits par la méthode PAW (Projected Augmented Wave) [296].

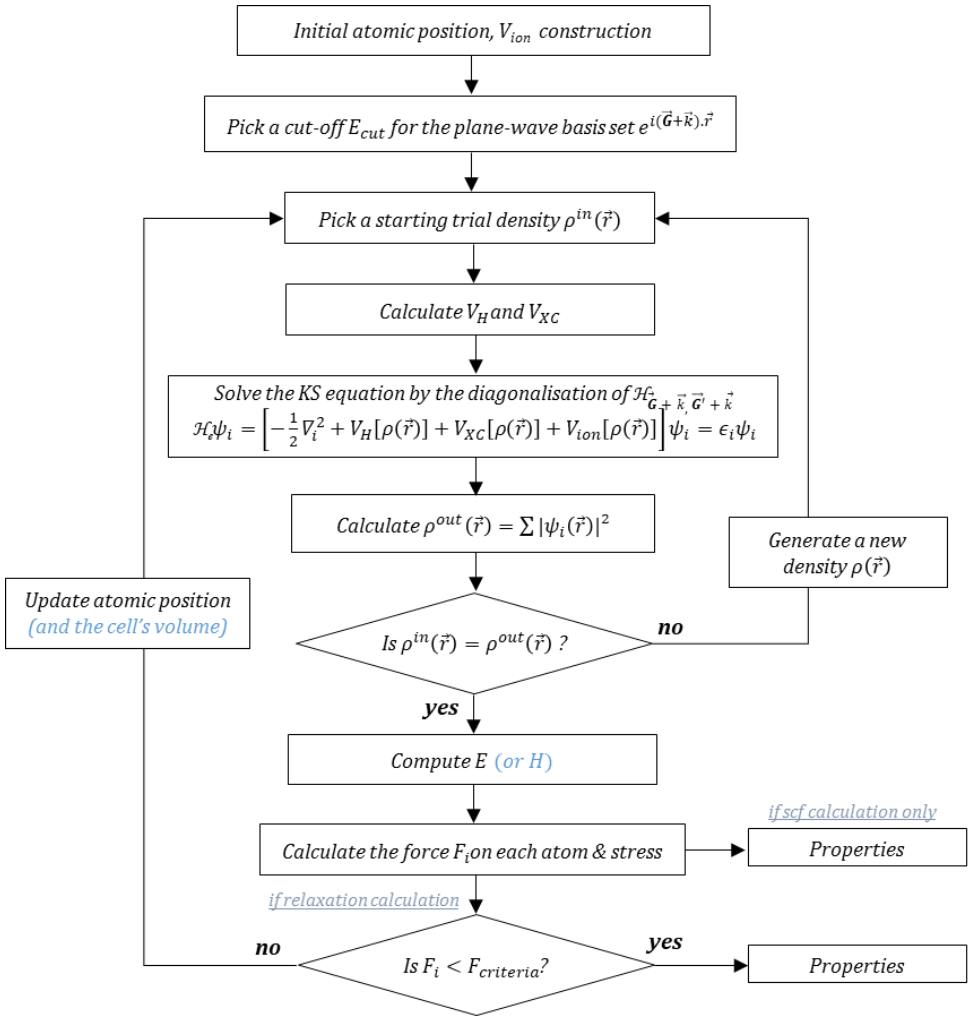
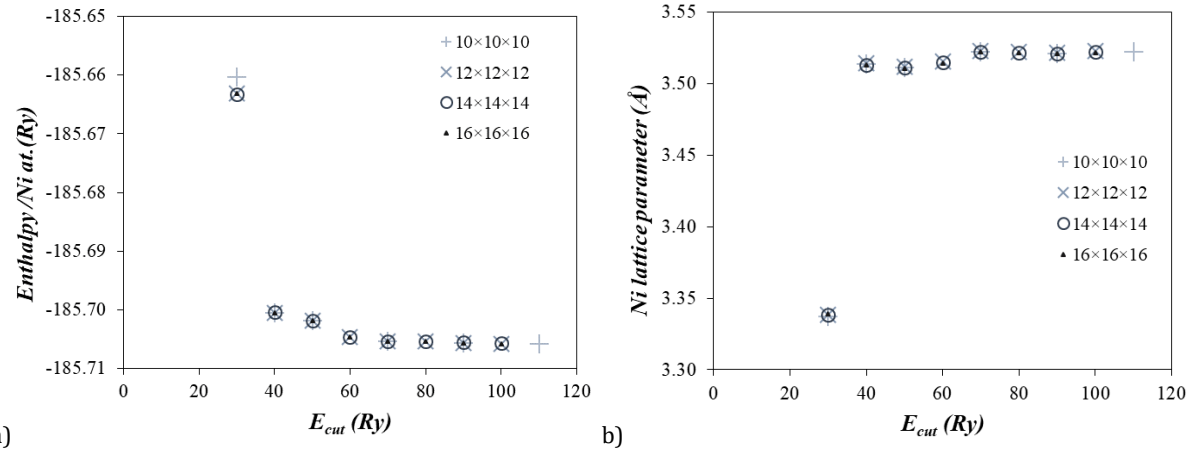


Figure II-1 : Flow chart describing the computational procedure for the calculation of the total energy (or enthalpy) of a solid, using conventional matrix diagonalization, adapted from [294]. $F_{criteria}$ being the force tolerance on each atom to consider the system relaxed, V_{ions} being the ion (nucleus + core electrons) potential, and $\rho(\vec{r})$ being the electronic density.

Dans cette étude les calculs sont réalisés à l'aide du code de résolution auto-cohérente PWSCF (Plane Wave Self Consistent Field) du programme Quantum ESPRESSO [297]. L'algorithme associé est présenté en Figure II-1. La fonction d'élargissement utilisée pour rendre la densité d'états électroniques continue est de type Fermi-Dirac avec une largeur de 0,027 eV

[22,85,117]. Ayant défini la fonctionnelle choisie (PBE-GGA) ainsi que les pseudopotentiels (PAW) des éléments de notre étude, il reste alors à identifier l'énergie de coupure et le nombre de points *k* suffisants par calculs de convergence d'enthalpie par atome et du paramètre de maille du nickel (a_{lat}). Ces calculs tiennent compte de la polarisation de spin compte tenu des propriétés ferromagnétiques de cet élément. Partant de la maille conventionnelle, où $\|\vec{a}\| = \|\vec{b}\| = \|\vec{c}\|$, nous prenons $q_a = q_b = q_c$ pour assurer l'uniformité de l'échantillonnage des points *k*. Le résultat de ces calculs de convergence sont reportés en Figure II-2. Nous constatons que l'énergie de coupure a un impact supérieur à celle du maillage et ne peut être inférieure à 60 Ry (816 eV). Mais le facteur jouant le plus sur les temps de calculs est l'échantillonnage des points *k*. Dans le cas du nickel pur, la Figure II-2b montre qu'une densité de maillage 12×12×12 de la maille conventionnelle (MC) est suffisante. Etudiant des systèmes avec défauts, nous avons choisi de travailler avec une densité équivalente à un maillage 14×14×14 de la MC.



a) b)

Figure II-2 : a) Enthalpy per Ni atom and the corresponding b) lattice parameter evolution as a function of cut-off energy with different k-points sampling densities. These calculations were handled with the Ni conventional cell.

II.1.1.3. Supercells creation

Pour les systèmes présentant un défaut, tel qu'une surface ou un atome interstitiel, le théorème Bloch ne s'applique plus du fait de la brisure de symétrie induite par le défaut. Il est possible de contourner ce problème en créant des supercellules (ou supermailles) contenant un motif de base complexe tenant compte du défaut (le cas de la surface {100} représentée à l'aide du logiciel de visualisation OVITO [298] en Figure II-3) [294]. Ces supercellules seront alors répétées périodiquement dans les trois directions de l'espace. Nous avons vérifié que les défauts n'interagissent pas avec leurs images périodiques, c'est-à-dire que la taille de la supercellule, paramètre contrôlant la distance entre les défauts, est suffisamment grande. Plus la supercellule est grande, plus l'interaction avec les images périodiques est faible, mais cela rend en conséquence les calculs plus coûteux en temps. L'échantillonnage de la zone de Brillouin est adapté aux tailles

de supercellules obtenues pour que la densité reste la même que celle de la maille conventionnelle.

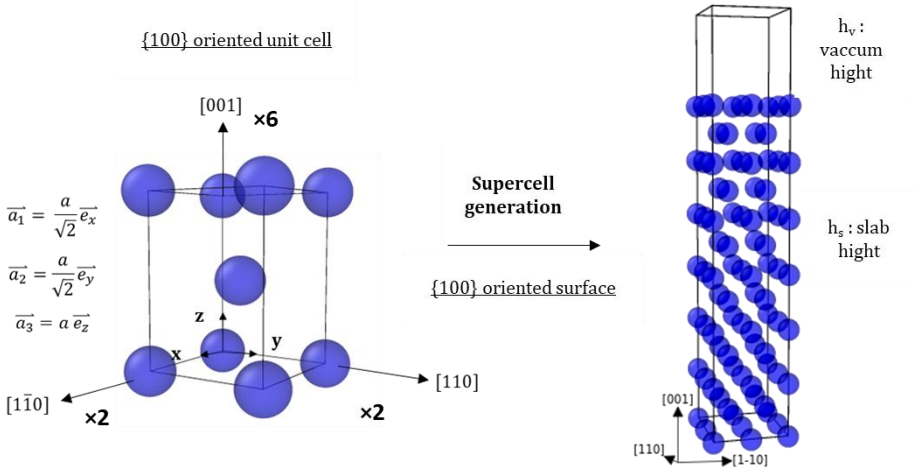


Figure II-3 : Example of the {100} surface supercell construction by the repetition of the {100} oriented unit cell (composed of 2 Ni atoms) in the three directions of space.

II.1.1.4. Exploring the energetic landscape

Une fois les supercellules identifiées, les enthalpies d'insertion de l'hydrogène en fonction de la distance aux surfaces seront facilement calculables en positionnant l'hydrogène dans les sites interstitiels depuis la surface vers le cœur. La convergence est obtenue lorsque les forces totales agissant sur les atomes sont inférieures à 0.26 meV/Å (10^{-5} Ry/a.u.) et les différences d'énergie sur la densité de charge électronique inférieures à 1.4×10^{-5} meV (19^{-9} Ry) [85,117,299].

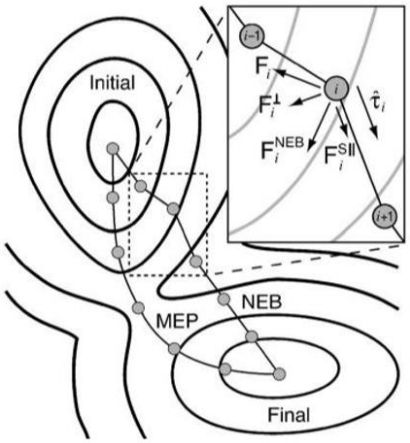


Figure II-4 : Minimum Energy Path and Nudged Elastic Band with 7 images suggested by [300]. Two components make up the NEB force $\overrightarrow{F_i^{NEB}}$: the spring force $\overrightarrow{F_i^{S//}}$ along the tangent $\hat{\tau}_i$ and the perpendicular force due to the potential $\overrightarrow{F_i^{\perp}}$. The unprojected force $\overrightarrow{F_i}$ is also shown for completeness. Once the calculation is over, NEB and MEP are superposed.

Pour ce qui est de la diffusion, nous devons identifier le chemin que va emprunter l'hydrogène pour passer d'un site interstitiel à l'autre. Statistiquement, le chemin de diffusion le plus probable correspond au chemin de plus basse énergie, communément appelé MPE (Minimum

Path Energy) [301]. Afin de déterminer ce chemin et les états de transition intermédiaires (TS), nous utilisons la méthode CI-NEB (Climbing Image Nudged Elastic Band, ou climbing NEB) introduite par Jonsson, Mills et Jacobsen à la fin des années 90, également implémentée dans Quantum ESPRESSO [301,302]. Avec cette méthode, le MPE est identifié par la construction d'une suite d'images du système (configurations intermédiaires) permettant aux atomes d'hydrogène de passer d'une configuration initiale à une configuration finale connues. Des forces de rappel sont appliquées entre chaque configuration reproduisant ainsi le comportement d'un ruban élastique. Les images NEB sont alors reliées entre elles par des ressorts, de constante de raideur variant entre 4,67 × 10^2 et 9,65 × 10^2 N/m dans nos calculs[19]. Par minimisation des forces agissant sur chaque image il est alors possible de déterminer le MPE [250,300], illustré sur la Figure II-4. Cette technique nécessite de travailler à volume fixe. Elle permet ainsi de déterminer l'énergie de migration (et non l'enthalpie) à 0K, qui est la différence d'énergie entre l'état de transition et l'état initial, pour le passage d'une configuration stable à l'autre. Sachant que l'hydrogène passera nécessairement par un site tétraédrique intermédiaire lors de la diffusion d'un site octaédrique à un autre [35], nous avons fixé comme configurations initiales et finales alternativement des sites octaédriques et tétraédriques successifs depuis la surface vers le centre de nos supercellules d'analyse. Pour chaque tronçon O-T (ou T-O'), la méthode NEB est réalisée sur un ensemble de 5 images. La convergence des calculs a été définie lorsque l'erreur sur la force est inférieure à 0.07 eV/Å pour toutes les images.

II.1.1.5. Finite temperature calculations

Jusqu'ici, les calculs DFT d'insertion et de migration de l'hydrogène étaient réalisés à 0 Kelvin. L'énergie interne d'un système à température finie est égale à la somme de l'énergie interne à 0K $E(V,0K)_{DFT}$ et de l'énergie thermique de vibration moyenne ($\bar{E}_{vib}$) du réseau à une température donnée. Cette énergie de vibration a été calculée par un développement limité au 2e ordre de l'énergie du système pour les ions au voisinage de leur position d'équilibre [303] (approximation harmonique). L'énergie interne d'un solide harmonique de N atomes s'écrit alors :

$$E(V,T) = E(V,0K)_{DFT} + \bar{E}_{\boldsymbol{vib}}(V,T) = E\left(\overrightarrow{R_j^o}\right)_{T=0K} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{s=1\\ s'=1}}^{3N} \Phi_{ss'}.u_s u_{s'} \qquad \textit{Equation II-13}$$

$$o\grave{u}\ \ \Phi_{ss'} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_s \partial u_{s'}}\right)_{u=0} \qquad \textit{Equation II-14}$$

[19] Soit k_{min}=0.3 et k_{max}=0.62 en unités atomiques d'Hartree, permettant d'obtenir une énergie de l'hydrogène au point de col conforme à celles de la littérature [19] www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_NEB.html

avec $\overrightarrow{R_j^o}$ la position des ions à l'équilibre, u_s le déplacement d'un ion autour de celle-ci dans une direction donnée. Le nombre de degrés de libertés du système (ddl) noté s = 3N. Le nuage électronique agit comme un ressort de constante de raideur $\Phi_{ss'}$ rappelant les ions à leur position d'équilibre. Dans cette approximation, le cristal est alors considéré comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques unidimensionnels, ou gaz de phonons indépendants, et $\bar{E}_{vib}$ s'exprime (cf. Annexe 5):

$$\bar{E}_{vib}(V,T) = -\frac{\partial}{\partial\beta} ln(Z) = \sum_{s=1}^{3N} \hbar\omega_s(\vec{k}) \left(n_s + \frac{1}{2}\right) \qquad \textit{Equation II-15}$$

avec Z la fonction de partition d'oscillateurs harmoniques indépendants, β=1/$k_B T$, ω_s le mode propre d'un oscillateur harmonique, $\hbar\omega_s$ l'énergie d'un phonon[20] et n_s le nombre de phonons associés à ce niveau d'énergie (n_s =$\left(e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1\right)^{-1}$ d'après la statistique de Bose-Einstein).

Afin de calculer les contributions de vibration à l'énergie, il est nécessaire d'identifier les fréquences de vibration $\omega_s(\vec{k})$ accessibles par le système. Pour cela nous utilisons le programme PHON basé sur la méthode des petits déplacements [304]. Ce programme suggère les déplacements (de 0.01Å[21] ici) nécessaires à imposer à chaque atome compte tenu des symétries identifiées. La matrice de constante de forces $\Phi_{ss'}$ est ensuite obtenue par calculs DFT en déplaçant successivement chaque atome dans les directions suggérées (cf. Annexe 6). Est alors définie la matrice dynamique $\overline{\overline{\mathrm{D^{yn}}}}$ avec U le tenseur de déplacements:

$$\omega^2 U = \overline{\overline{\mathrm{D^{yn}}}}(\vec{k})\mathrm{U} \qquad \textit{Equation II-16}$$

telle que :

$$D^{yn}_{i,j,\alpha,\beta}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \sum \Phi_{i,j,\alpha,\beta} \exp[i\vec{k}\left(\vec{R}^o_j + d\vec{R}^\alpha_j - \vec{R}^o_i - d\vec{R}^\beta_j\right)] \qquad \textit{Equation II-17}$$

où i et j font référence aux atomes des supercellules l et l' déplacés dans les directions α et β (expression plus explicite les ddl « s »). Les calculs de phonons peuvent se restreindre aux atomes d'une seule supercellule si elle est de taille suffisante : l'effet du déplacement d'un atome ne sera pas ressenti par ceux des supercellules adjacentes, permettant d'extrapoler les résultats au cristal infini. A partir de la matrice de constante de forces $\Phi_{ss'}$, PHON détermine les fréquences de vibration des phonons $\omega_s(\vec{k}, V)$, valeurs propres de la matrice dynamique pour chaque vecteur d'onde $\vec{k}$, en tenant compte de leur dépendance avec le volume[22]. Il est donc impératif de choisir un maillage suffisant de l'espace réciproque par la méthode de Monkhorst et Pack assurant de la

[20] Les phonons sont des pseudo-particules caractérisant les états de vibration accessibles par un cristal.
[21] Déplacement de l'ordre du % du paramètre de maille respecte la condition de faible amplitude pour rester dans le cadre de l'harmonicité du réseau
[22] Approximation quasi harmonique (QHA) [305].

convergence des énergies de vibration. Dans notre étude, cette condition est satisfaite pour un maillage l'espace réciproque d'une densité 5 fois supérieure à celle utilisée en DFT (gain de précision $<$ 0,1 meV à 1200 K pour un maillage plus dense).

Néanmoins, afin de comparer les approches numériques de solubilité et de diffusivité locales avec les expériences, il nous faut considérer l'énergie libre F(V ,T) du système, exprimée en Equation II-18, et non l'énergie interne à laquelle manque la contribution entropique. $F_{vib}(V,T)$ est calculée par le programme PHON d'après l'Equation II-19, dont le premier terme correspond à l'énergie de point zéro du cristal tandis que le second se rapporte à l'évolution des vibrations du réseau avec la température. La contribution électronique $F_{elec}(V,T)$ à $F(V,T)$ témoignant d'évolution de l'excitation des états électroniques avec la température n'a pas été prise en compte dans notre étude compte tenu de son poids mineur sur l'énergie libre [299].

$$F(V,T) = E(V,0K)_{DFT} + F_{vib}(V,T) + F_{elec}(V,T) \qquad \textit{Equation II-18}$$

avec [304,305] (β=1/k_BT):

$$F_{vib}(V,T) = -\frac{1}{\beta} ln(Z) = \frac{1}{2}\sum_{\vec{k},s} \hbar\omega_s(\vec{k},V) + \frac{1}{\beta}\sum_{\vec{k},s} \ln\left[1 - exp\left(-\beta\hbar\omega_s(\vec{k},V)\right)\right] \qquad \textit{Equation II-19}$$

Avant de présenter les calculs par potentiels empiriques, nous invitons le lecteur à se référer à l'Annexe 5, à l'article de Fultz [306] ainsi qu'à la thèse d'Oganov [305] pour la démonstration des formules sus-citées. Nous recommandons la thèse de Allard pour la théorie des phonons dans les cristaux [307]. L'Annexe 6 fournit une version plus détaillée du protocole de calcul de phonons via PHON dans le cas des surfaces, en plus du tutoriel d'utilisation du code fourni en ligne[23] pour les cristaux parfaits. L'outil de visualisation Jmol [308,309] permet de visualiser les différents modes de vibration du réseau obtenus avec PHON, ce qui peut être un outil précieux pour appréhender les phonons.

II.1.2. Empirical potential calculations

Afin d'étudier des systèmes plus complexes tel que l'émergence d'une marche en surface, et décrire ainsi l'interaction de l'hydrogène et/ou (d'amas) de lacunes à son voisinage, nous avons privilégié des calculs de statique moléculaire par potentiels empiriques. Ceux-ci ont l'avantage d'offrir des résultats très rapides avec des systèmes dépassant plusieurs milliers d'atomes, permettant d'assurer l'absence de forces images. Comme pour les calculs DFT, ces calculs permettent de conduire un système dans une configuration donnée vers un état relaxé par des algorithmes de minimisation des forces qui agissent sur chaque atome (Figure II-5). Les forces

[23] http://www.homepages.ucl.ac.uk/~ucfbdxa/phon/

interatomiques dérivent d'un potentiel empirique, généralement ajusté à partir de résultats DFT et expérimentaux. Le choix de ce dernier est crucial pour étudier un système donné, de la même façon que le choix de la fonctionnelle est crucial en DFT, compte tenu de leur manque de transférabilité [310]. Le plus connu est le potentiel de Lennard-Jones. Décrivant l'interaction entre deux particules, il est utilisé pour des systèmes à interactions de type Van-Der-Waals [310]. Dans le cas des métaux, une multitude de potentiels peuvent être utilisés (EAM [311], MEAM [312], FS [313], potentiels machine learning [314] etc). Dans cette étude nous avons utilisé un potentiel à N-corps de type EAM (Embedded Atom Method). Initialement développés par Daw et *al.*, ces derniers tiennent compte de la densité électronique ρ et les interactions de paire entre atomes (Figure II-6). Ainsi, l'énergie potentielle totale d'un solide à N atomes s'écrit [250]:

$$E_{tot}^{p} = \sum_{i=1}^{N} e_i^p \qquad \textit{Equation II-20}$$

où e_i^p est l'énergie potentielle d'un atome i définie telle que [250]:

$$e_i^p = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j}^{N} \phi_{ij}(r_{ij}) + g_i(\rho_i) \qquad \textit{Equation II-21}$$

$g_i(\rho_i)$ correspond à l'énergie à fournir pour immerger l'atome i dans la densité électronique ρ_i. ϕ_{ij} est le potentiel de paire entre l'atome i et l'atome j, et r_{ij} la distance qui les sépare. Afin d'accélérer les calculs, il est également possible de déterminer un rayon de coupure r_c au-delà duquel nous considérons que deux atomes n'interagissent plus $\left(\phi_{ij}(r_{ij} > r_c) = 0\right)$. Le potentiel de paire et la densité électronique ont pour expression :

$$\phi_{ij} = c_1\left[\exp\left(-2c_2(r_{ij} - c_3)\right) - 2\exp\left(c_2(r_{ij} - c_3)\right)\right]\exp(-1/(r_c - r_{ij})) \qquad \textit{Equation II-22}$$

$$\rho(r_{ij}) = c_4 r_{ij}^6\left[\exp(-c_5 r_{ij}) + 2^9\exp(-2c_5 r_{ij})\right]\exp(-1/(r_c - r_{ij})) \qquad \textit{Equation II-23}$$

Les constantes c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 dépendent de la nature des atomes i et j. Dans cette étude les calculs ont été réalisés à l'aide du programme LAMMPS [315,316] avec le potentiel d'Angelo pour décrire les interactions du nickel et de l'hydrogène [317] (les valeurs des constantes sont rapportées dans leur article). Ce potentiel permet de reproduire correctement les propriétés du métal (Table II-2) [228,318].

Pour ces calculs, réalisés à volume fixe, les relaxations des boîtes de simulation sont effectuées avec l'algorithme de minimisation FIRE [319]. Nous avons considéré atteindre une relaxation du système suffisante lorsque les forces s'exerçant sur le système étaient inférieures à 0,1 meV/Å. En ce qui concerne l'étude du paysage énergétique et la détermination de l'énergie au point col, nous avons également utilisé la méthode climbing NEB implémentée dans LAMMPS.

Pour ces calculs nous avons utilisé le même critère de relaxation sur les forces que celui utilisé dans le cas de simples minimisations, *i.e* 0,1 meV/Å. La constante de raideur du ressort ainsi que le nombre d'images NEB choisis ont été dépendants des systèmes étudiés et seront donnés lors de la description des résultats.

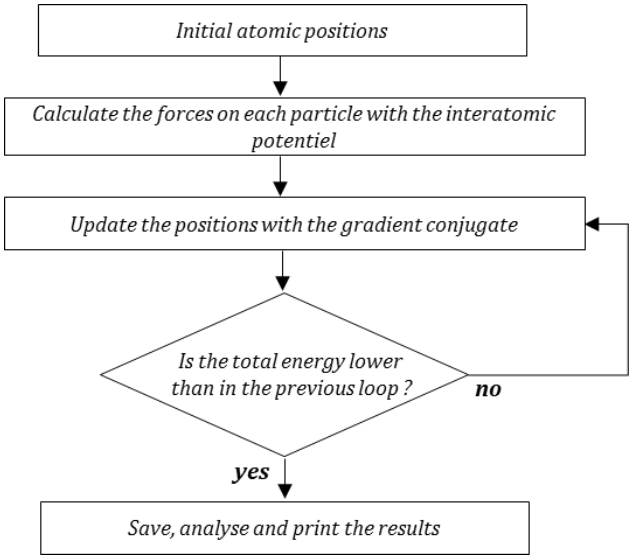


Figure II-5 : Flow chart describing the computational procedure for static dynamics, adapted from [228,320].

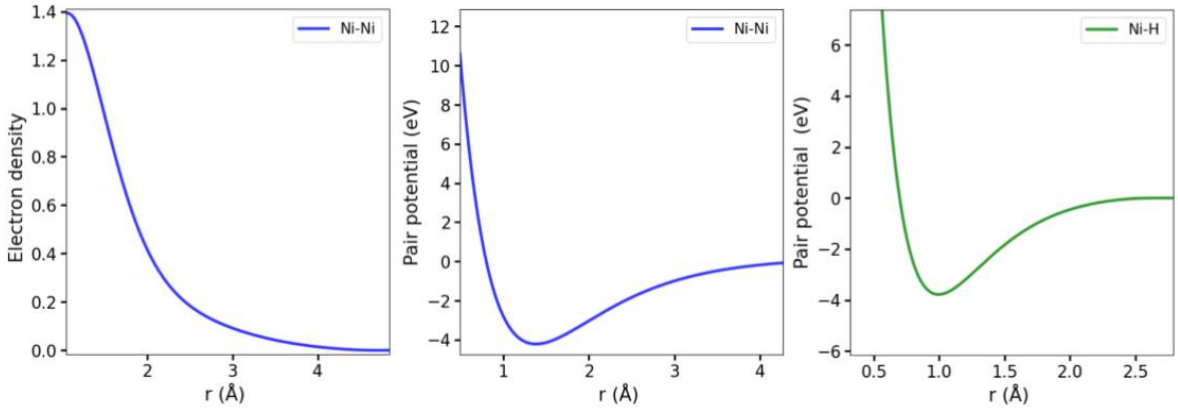


Figure II-6 : Electronic density and pair potentials of the Ni-H EAM potential.

Table II-2 : Nickel atomic volume, elastic constants and bulk modulus obtained with Angelo et al. potential [318], compared to DFT [85,101] values in accordance with experiments.

Property	*EAM* [318]	*DFT* [85,101]
Ω_o *(Å³)*	10.9036	11.005
$C_{11}(GPa)$	246.72	283
$C_{12}(GPa)$	147.48	157
$C_{44}(GPa)$	124.96	135
K (GPa)	180.56	179

II.2. Experimental methods

Dans cette partie nous allons détailler le principe des essais de chargement électrochimique pulsés en hydrogène ainsi que le protocole de déformation et de caractérisation des éprouvettes de fatigue. Il nous est également nécessaire d'identifier un protocole de préparation de surface rigoureux. D'une part compte tenu de la sensibilité de la REH (Réaction d'Evolution de l'Hydrogène) vis-à-vis de la présence d'impuretés ou de la rugosité, et d'autre part pour nous approcher au mieux des surfaces modèles en vue d'une confrontation avec les résultats numériques. Celles-ci doivent alors présenter une rugosité de l'ordre du paramètre de maille, ne pas être écrouies en surface et être exemptes d'oxydes. Les conditions de charge doivent également être identifiées pour chaque orientation afin de garantir une comparaison entre orientations à taux de recouvrement en hydrogène équivalent. Le protocole finalement défini résulte d'un compromis entre ces conditions idéales et les verrous expérimentaux rencontrés.

II.2.1. Materials and samples machining

Notre étude a été réalisée sur le nickel monocristallin pur (99,999%) d'orientations {100}, {110} et {111} fourni par la société Goodfellow®. Les orientations ont été vérifiées par diffraction des rayons X ainsi que par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD pour Electron Back Scatter Diffusion). Les écarts aux orientations standards sont inférieurs à 4°, ce qui est légèrement supérieur aux spécifications du fournisseur (+/-3°) mais tenant compte des étapes de tronçonnage et de polissage manuel en plus. La plupart des barreaux respectaient toutefois ces spécifications. La composition chimique des impuretés en présence est présentée en Table II-3.

Table II-3: Composition of nickel single crystals impurities (data provided by Goodfelow company)

Element	***Fe***	***Cu***	***Ca***	***Mg***	***Al***	***Si***
Concentration (wppm)	2	<1	<2	<1	<2	1

Dans le cadre des essais électrochimique sans déformation, à partir de ces barreaux, nous avons prélevé des échantillons sous forme de disque de 4 mm d'épaisseur à l'aide d'une micro-tronçonneuse. Les deux surfaces ont été polies mécaniquement jusqu'au grade SiC 2400. Une vis en acier inoxydable a été ensuite fixée sur l'une des faces avec de la laque d'argent. Cette vis servira à fixer l'échantillon sur le dispositif expérimental. La tête de vis, le reste de cette face de l'échantillon ainsi que les faces latérales sont recouvertes de vernis afin d'éviter l'infiltration de la solution d'analyse entre l'échantillon et l'enrobage. Les échantillons sont ensuite enrobés sous sorbonne dans une résine époxy résistant au milieu d'analyse. Enfin, le contact électrique est vérifié entre la vis et la surface d'analyse par un multimètre (une résistance inférieure à 0,3 Ω).

Dans le cadre des essais électrochimiques après déformation pour les surfaces {110}, les éprouvettes de fatigue ont été prélevées à partir d'un barreau {100} d'un diamètre minimal de 17.2 mm compte tenu de ses irrégularités. Le schéma des éprouvettes et leurs dimensions sont présentés en Figure II-7a. L'axe de traction se trouve dans une direction $< 100 >$ et la surface d'analyse portée par les normales de directions $< 011 >$ ou $< 01\bar{1} >$. L'identification de ces axes permettant le prélèvement des éprouvettes a été réalisée par analyse EBSD de l'extrémité du barreau. Celui-ci a été préalablement entaillé dans sa hauteur : une double entaille et une simple entaille à 90° l'une de l'autre (Figure II-7b). Elles servent de repère pour l'usinage réalisé par un procédé d'électro-érosion par la société STEEC (Figure II-8). Ces éprouvettes ont également été mises en résine pour permettre la préparation de surface, puis désenrobées en les plongeant dans un bain d'acétone sous ultra-sons afin de dissoudre le vernis et les extraire de la résine sans les déformer. Elles sont ensuite rincées abondamment à l'eau MilliQ puis à l'éthanol sous ultrasons et enfin nettoyées à l'aide d'un papier optique pour être stockées dans un dessiccateur sous vide avant d'être déformées en fatigue.

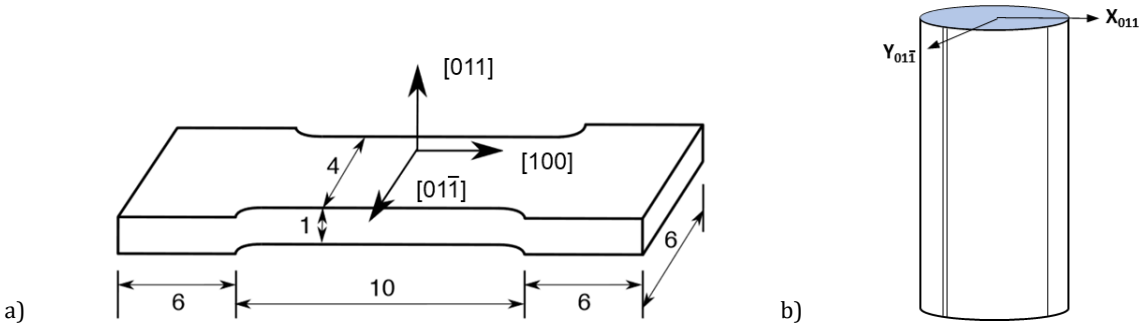


Figure II-7 : a) Sketch of the specimens prepared by the STEEC company. Dimensions are reported in mm. Adapted from [228], and b) sketch of the notched bar, the area in blue being the surface analyzed by EBSD.

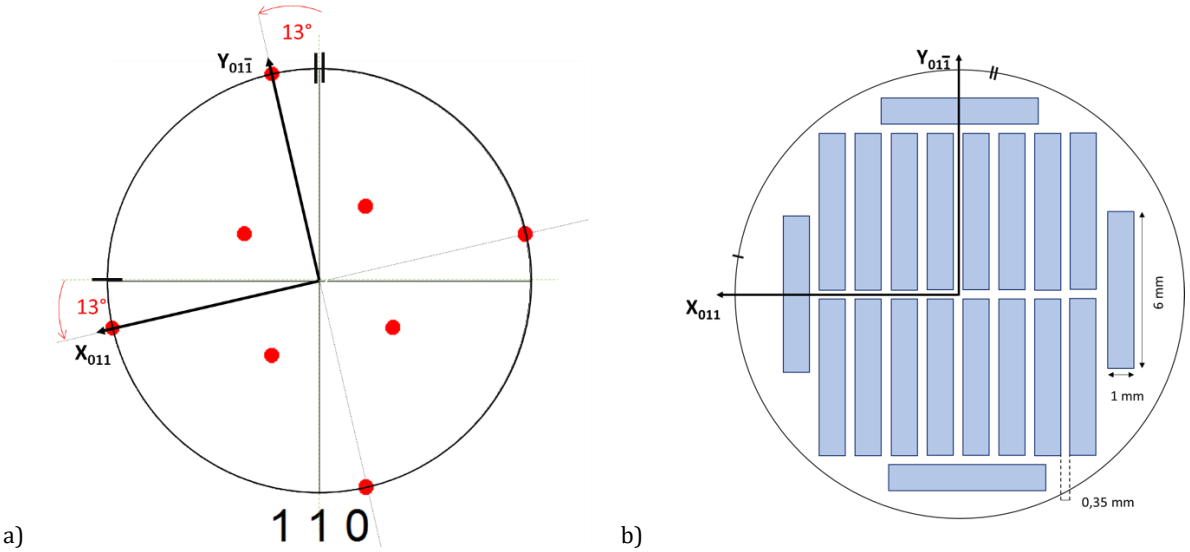


Figure II-8 : a) Pole figure of the Ni{100} bar extremity obtained after the EBSD analysis indicating the {110} plans with the TSL OIM software b) Sketch of the specimens sampling in the Ni{100} bar along the <110> axes, view from the top.

II.2.2. Electrochemical analysis

II.2.2.1. Electrochemical cell

Les techniques d'analyse électrochimiques réalisées sont effectuées dans une cellule thermostatée à trois électrodes reliées à un potentiostat VSP Biologic. Ce dispositif est représenté schématiquement en Figure II-9. Pour l'ensemble de nos analyses électrochimiques la température est maintenue à 18°C. La contre électrode est une grille de platine et présente une grande surface devant celle de l'échantillon. Nous utilisons une électrode de référence au sulfate saturé (ESS) isolée de la solution d'analyse par une allonge de Luggin, ce qui permet de minimiser la chute ohmique en diminuant la distance entre l'ESS et l'échantillon (moins de 5 mm) [321]. La solution d'analyse a été préparée à partir d'acide sulfurique (pureté 96%) dilué dans de l'eau Milli-Q de résistivité égale à 18.2 MΩ.cm afin d'obtenir une concentration d'1mol/L (1M). Nous rappelons que la répartition des espèces de cet électrolyte a été analysée par H. El Alami [111] en utilisant le modèle de Pitzer (Figure II-10). A notre température d'analyse, les ions H^+ sont majoritaires en solution, avec une part d'ions HSO_4^- non négligeable. Cette solution est désaérée à minima pendant 70 minutes sous argon avant chaque analyse afin d'éviter que la polarisation cathodique ne soit dominée par les processus de diffusion de l'oxygène en solution. La durée de désaération a été optimisée lors de travaux antérieurs [25,111,322] [24].

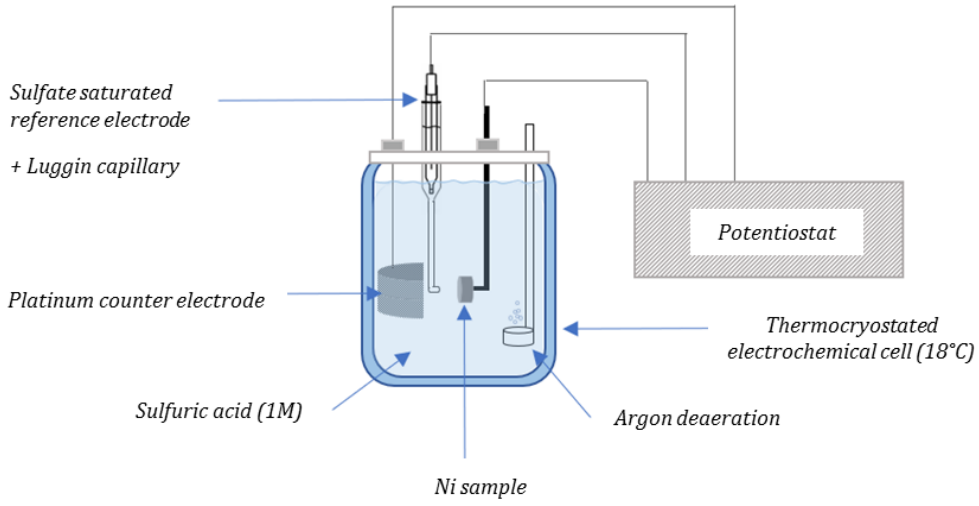


Figure II-9 : Illustration of electrochemical analysis cell.

[24] Nous avons également réalisé quelques mesures à l'aide d'une sonde à oxygène Fibox 4 PreSens montrant que dès les premières minutes la teneur en oxygène diminue de 50%. Cette chute est d'autant plus rapide que la solution est agitée (bullage élevé). Néanmoins la teneur en oxygène commence à atteindre un palier autour de 30 min dans les deux cas, la teneur détectable dépendant avant tout de l'hermétisme du dispositif.

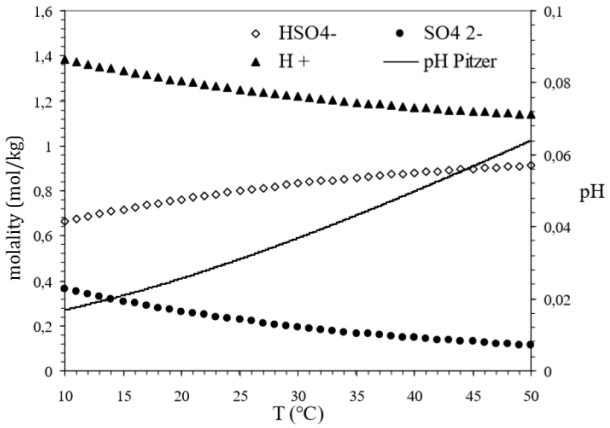


Figure II-10 : Evolution of the distribution of chemical species and of the pH of a 1M sulfuric acid solution, as a function of temperature. Values calculated from the Pitzer model by H. El Alami, from [111].

II.2.2.2. The potentiostatic double-step method

La variation du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène au voisinage de la surface peut être étudiée au travers d'une méthode électrochimique pulsée [13,14,72,207]. Cette technique, illustrée schématiquement sur la Figure II-11a), est composée de deux étapes. Elle consiste en l'application d'un potentiel cathodique constant E_c pendant une durée déterminée t_c. Puis, un potentiel E_a plus anodique mais en deçà du potentiel de corrosion est imposé pour une durée t'. Durant la première étape, les protons en solution viennent se réduire et s'adsorber à la surface du métal. Une partie d'entre eux est absorbée et commence à diffuser vers le cœur du matériau. Durant la deuxième étape, les atomes d'hydrogènes absorbés (tous ou partie) rediffusent vers la surface où ils viennent s'oxyder et retourner en solution sous forme de protons. Ce processus se traduit par l'observation d'un courant anodique transitoire, associé à une charge q_A, avant que le courant retrouve sa valeur d'équilibre légèrement cathodique.

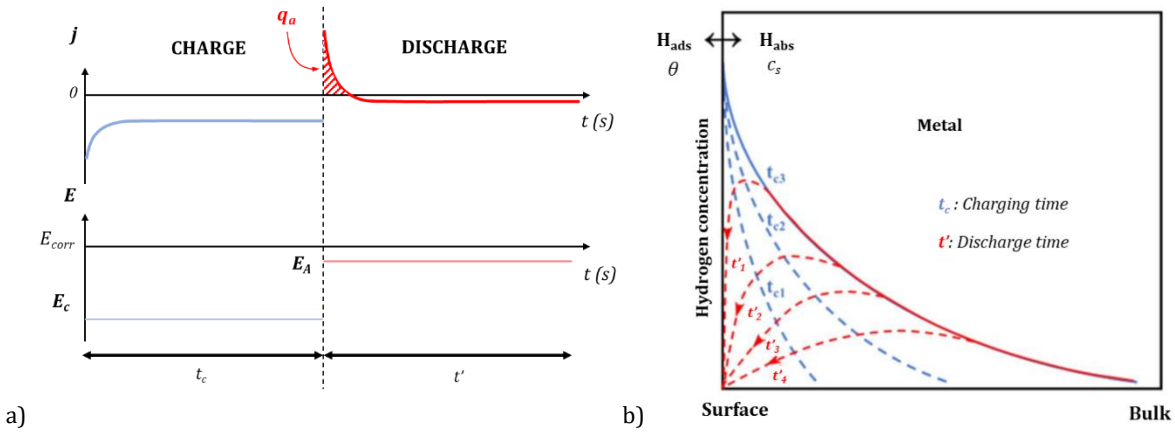


Figure II-11 : a) Representation of the potentiostatic double step technique with the imposed potential and the measured current density response, adapted from [14]. b) Hydrogen concentration profiles under diffusion control for different charging times ($t_{c_1} < t_{c_2} < t_{c_3}$) and different discharging times($t'_1 < t'_2 < t'_3 < t'_4$), adapted from [13,175].

Nous formulons l'hypothèse que l'entrée d'hydrogène dans les monocristaux est sous contrôle diffusionnel, de la même manière que Skuratnik *et al.* ainsi que Lekbir dans leurs travaux concernant le nickel en milieu H_2SO_4 [25,323][25]. Cela signifie que le transfert des atomes d'hydrogène de la surface vers la subsurface est très rapide, créant un équilibre entre la concentration en hydrogène subsurfacique (Cs) et le taux de recouvrement à la surface (θ) (Figure II-11b). La diffusion de l'hydrogène sera donc le processus limitant. Cela suppose également que lors de la décharge la concentration en hydrogène en subsurface tombe instantanément à zéro. Utilisant cette hypothèse, McKibben *et al.* ont résolu les équations de Fick associées à la charge puis à la décharge [13]. Au vu des faibles épaisseurs étudiées, la diffusion est considérée à une dimension, dans le sens de l'épaisseur du matériau. De plus, celle-ci pouvant être impactée par les effets de piégeage, l'expression de la 2e loi de Fick employée est la suivante, où *k* est la constante de taux piégeage :

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C_H}{\partial x^2} - kC_H \qquad \textit{Equation II-24}$$

Homogène à une fréquence, *k* est déterminée par la densité de pièges et la probabilité de capture d'un atome d'hydrogène par ceux-ci [13]. Ce modèle simple considère le piégeage irréversible. Pour la charge, les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\begin{cases} \text{à } t = 0 \quad : \quad C_H(x,t) = 0 \\ \qquad\qquad et \\ \text{à } 0 < t < t_c \ : \ \begin{cases} C_H(0,t) = c_s \\ C_H(x,t) \underset{x\to\infty}{\longrightarrow} 0 \end{cases} \end{cases}$$

Considérant dans un premier temps l'absence de piégeage (*k*=0), la solution de l'équation de diffusion pendant la charge est alors [13,325]:

$$C_H\,(x,t) = c_s\, erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = c_s(1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)) \qquad \textit{Equation II-25}$$

Pour la décharge, une nouvelle variable temporelle est alors définie : $t' = t - t_c$. Les conditions aux limites pour la décharge sont :

$$\begin{cases} \text{à } t' = 0 \ : \ C_H(x,t') = C_H(x,t_c) = c_s\, erfc(\frac{1}{2}x\sqrt{Dt_c}) \\ \qquad\qquad et \\ \text{à } t' > 0 : \ \begin{cases} C_H(0,t') = 0 \\ C_H(x,t') \underset{x\to\infty}{\longrightarrow} 0 \end{cases} \end{cases}$$

[25] Notons toutefois que dans le cas d'alliages à base nickel (Ni 40 - 60%wt) Pound *et al.* ont préféré formuler l'hypothèse d'un contrôle interfacial [324]. Leur choix reposant sur le fait que la majorité des alliages étudiés s'avéraient présenter ce comportement et non sur la nature de l'élément principal de ce dernier. De plus, dans leur papier initial [14], il est mentionné que le choix de l'hypothèse peut aussi reposer sur la nature du milieu. Un contrôle diffusionnel étant plus probable dans un milieu favorisant l'entrée d'hydrogène, ce qui est notre cas en milieu H_2SO_4.

En passant par l'intermédiaire d'une transformation de Laplace, Mc Kibben *et al*. identifient comme solution à la 2e loi de Fick sans piégeage l'expression suivante :

$$C_H(x,t') = c_s\left[erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt'}}\right) - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D(t'+t_c)}}\right)\right] \qquad \textit{Equation II-26}$$

Avec cette expression et à l'aide de la première loi de Fick, il est possible de remonter à l'évolution de la densité de courant lors de la décharge en fonction du temps de décharge t' [13,72]:

$$\frac{j}{F} = -D\frac{\partial C_H(x,t')}{\partial x}\bigg|_{x=L} = c_s\sqrt{\frac{D}{\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{t'}} - \frac{1}{\sqrt{t'+t_C}}\right) \qquad \textit{Equation II-27}$$

D'où :

$$j = Fc_s\sqrt{\frac{D}{\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{t'}} - \frac{1}{\sqrt{t'+t_C}}\right) = A\left(\frac{1}{\sqrt{t'}} - \frac{1}{\sqrt{t'+t_C}}\right) \qquad \textit{Equation II-28}$$

En représentant la densité de courant j en fonction de $\left(\sqrt{t'}^{-1} - \sqrt{t'+tc}^{-1}\right)$, la pente $A = Fc_s\sqrt{D/\pi}$ qui en découle permet d'identifier le coefficient de diffusion apparent local associé au temps de charge préalablement imposé. Ce dernier peut par ailleurs être assimilé à une profondeur parcourue par l'hydrogène [13,175]:

$$\bar{x} = \sqrt{2Dt_c} \qquad \textit{Equation II-29}$$

En ajoutant l'impact du piégeage (k≠0), l'Equation II-28 devient [13]:

$$j = A'\left(\frac{\exp(-kt')}{\sqrt{\pi t'}} - \frac{\exp(-k(t'+t_c)}{\sqrt{\pi(t'+t_c)}} - \sqrt{k}\left(\operatorname{erf}\sqrt{k(t'+t_c)} - \operatorname{erf}\sqrt{kt'}\right)\right) \qquad \textit{Equation II-30}$$

Avec

$$A' = Fc_s\sqrt{D} \qquad \textit{Equation II-31}$$

D'après cette technique, il nous est alors possible de remonter à une évolution de la constante de taux de piégeage en fonction du temps de charge, et donc de la distance à la surface. La comparaison de son évolution entre échantillons déformés et non déformés nous intéressera particulièrement dans le dernier chapitre de cette thèse. De plus, celle-ci pourra être associée dans un second temps à un nombre de sites de piégeage N_T par unité de volume d'après les équations de cinétique de piégeage proposés par exemple par Krom *et al.* [18,25] :

$$\frac{\partial C_{H_T}}{\partial t} = K_{LT}\frac{N_T}{N_L}C_{H_L}\left(1 - \frac{C_{H_T}}{N_T}\right) - K_{TL}C_{H_T} \qquad \textit{Equation II-32}$$

avec K_{TL} et K_{LT} respectivement les constantes cinétiques de piégeage et de dépiégeage, C_{H_L} et C_{H_T} les concentrations d'hydrogène diffusible et piégé, et enfin N_L le nombre de sites interstitiels par

unité de volume. Faisant la même approximation que Pound *et al.* d'un piégeage irréversible ($K_{TL} = 0$) et d'une faible saturation des sites de piégeage $C_T \ll N_T$), cette expression devient :

$$\frac{\partial C_{H_T}}{\partial t} = K_{LT} \frac{N_T}{N_L} C_{H_L} \qquad \textit{Equation II-33}$$

où

$$k = K_{LT} \frac{N_T}{N_L} \qquad \textit{Equation II-34}$$

En prenant $K_{LT} = \nu \exp\left(\frac{-\Delta E_{mig_{LT}}}{k_B T}\right)$ avec ν la fréquence de vibration de l'atome d'hydrogène, et $\Delta E_{mig_{LT}}$ l'énergie de migration de l'hydrogène entre un site interstitiel et un site de piégeage [18] ; et connaissant $N_L = 4/a_{lat}^3$, il nous sera possible de remonter à une estimation du nombre de sites de piégeage selon leur nature :

$$N_T = \frac{4k}{\nu} \exp\left(\frac{\Delta E_{mig_{LT}}}{k_B T}\right) \qquad \textit{Equation II-35}$$

Cette estimation sera enfin comparée à celle que proposent Mine *et al.* [25,326] en fonction de la densité de dislocations mesurable par observations MET.

Toutefois, avant d'arriver à une comparaison de la diffusivité et des solubilités apparentes de l'hydrogène en proche surface des échantillons {110} déformés *vs*. {110} non déformés, nous souhaitons de prime abord pouvoir comparer ces propriétés d'après l'orientation cristallographique des monocristaux. Il nous faut alors trouver les conditions de chargement permettant d'assurer :

1°) un même taux de recouvrement en hydrogène, assurant *a priori* une concentration en subsurface commune aux orientations {100}, {110} et {111},

2°) que ce taux de recouvrement soit comparable à celui appliqué en DFT pour pouvoir discuter de l'impact des défauts, absents des surfaces modèles numériques.

Cela se traduit par le choix d'un potentiel de chargement E_C judicieux, permettant une absorption d'hydrogène suffisante en parallèle. Afin d'identifier E_C, nous avons réalisé des essais de polarisations dynamiques dans le domaine cathodique (cf. section suivante). Concernant le potentiel de décharge E_A nous avons choisi de le fixer à -10 mV par rapport au potentiel d'abandon (OCP) des surfaces afin d'empêcher la dissolution du nickel en parallèle de la désorption d'hydrogène [324]. Une préparation de surface optimale est également essentielle à notre étude. La rugosité doit être idéalement inférieure au nanomètre et la surface exempte d'oxyde natif, ces paramètres pouvant modifier la cinétique de la réaction d'évolution de l'hydrogène et impacter l'évolution du taux de recouvrement des orientations. De plus la présence d'un oxyde risque d'induire une instabilité dans la densité de courant lors de la charge du fait de la compétition entre

sa réduction et la REH [327]. La stabilité de la densité de courant est donc un critère essentiel pour ces essais. Enfin, l'écrouissage de subsurface induit par le polissage mécanique doit être enlevé afin d'éviter tout gradient de microstructure qui puisse impacter la diffusivité et la solubilité apparentes ainsi que le piégeage de l'hydrogène. Les conditions de préparation de surface retenues dans cette étude seront présentées ensuite.

II.2.2.3. The potentio-dynamic and thermo-kinetic analyzes

Lors des essais potentio-dynamiques, le balayage en potentiel cathodique a été effectué de 0mV/OCP jusqu'à -800 mV/ESH avec une vitesse de -0,5 mV/s. Cette vitesse de balayage appliquée est suffisamment lente pour que le système ait le temps de se stabiliser à chaque pas en potentiel, ce qui nous permet de considérer cette analyse comme stationnaire [111]. Ces essais potentio-dynamiques et leur analyse thermo-cinétique permettent d'identifier la contribution des différentes étapes de la réaction d'évolution de l'hydrogène se produisant en surface des échantillons en fonction du potentiel imposé (cf. Chapitre I). Nous rappelons ici les étapes de la REH en milieu acide :

- Electroadsorption : réaction de Volmer (V) et Volmer inverse (V^{-1})

$$H^+ + Ni + e^- \leftrightarrow NiH_{ads}$$

- Electrodissociation : réaction d'Heyrovsky (H)

$$NiH_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow H_2 + Ni$$

- Désorption chimique : réaction de Tafel (T)

$$2NiH_{ads} \rightarrow H_2 + 2Ni$$

Les réactions inverses de Tafel et Heyrovsly sont négligeables lors d'une polarisation cathodique [328]. Dans le cas du nickel en milieu acide, nous avons montré dans le chapitre précédent qu'un mécanisme de type Volmer-Heyrovsky est le plus souvent rapporté dans la littérature. L'absorption de l'hydrogène étant plus favorable lorsque la réaction de Volmer domine la cinétique [12], il nous faut déterminer son domaine de potentiel et estimer le taux de recouvrement associé à cette étape. Pour cela nous modélisons la courbe de polarisation en ajustant les constantes cinétiques propres à chaque réaction jusqu'à ce que la courbe simulée se superpose à la courbe expérimentale obtenue d'après la méthode proposée par H. El Alami [111], similaire à celle que propose Lasia [189,327]. Cette simulation permet de remonter à l'estimation du taux de recouvrement en hydrogène en fonction du potentiel imposé, en supposant une isotherme d'adsorption de type Langmuir qui néglige les interactions entre H adsorbés. Le choix de cette approximation est très bien expliqué dans la thèse d'H. El Alami [111], et, entre autres, basée sur les travaux de Hitz et Lasia [329] concluant que celle-ci est suffisante en surface du nickel, bien que leur étude ait été menée en milieu basique.

Procédure de simulation des courbes de polarisation dynamiques [12,25,111,328]*:*

Les quantités r_0 et r_1 sont conventionnellement utilisées pour décrire la REH : r_0 décrit les transferts d'électrons par les réactions de Volmer et d'Heyrovsky, r_1 décrit l'évolution du taux de recouvrement de la surface de nickel par l'hydrogène.

$$r_0 = -\frac{j}{F} = v_V + v_H \qquad \textit{Equation II-36}$$

$$r_1 = \frac{q}{F}\frac{d\theta}{dt} = v_V - v_H - 2v_T \qquad \textit{Equation II-37}$$

Avec j la densité de courant obtenue, v_i les vitesses réactionnelles de chaque étape de la REH, F la constante de Faraday, θ le taux de recouvrement de la surface et q la charge d'une monocouche d'hydrogènes adsorbés.

Les vitesses relatives des différentes étapes de la REH dépendent principalement de l'énergie d'adsorption de l'hydrogène, du taux de recouvrement en hydrogène et de la surtension appliquée. Selon cette approche, nous ne formulons pas d'hypothèse de prédominance d'une réaction par rapport aux autres dans notre procédure de simulation. Les vitesses correspondant à chaque étape sont les suivantes :

$$v_V = K_V(1-\theta) - K_{-V}\theta \qquad \textit{Equation II-38}$$

$$v_H = K_H\theta \qquad \textit{Equation II-39}$$

$$v_T = K_T\theta^2 \qquad \textit{Equation II-40}$$

Avec

$$K_V = k_V a_{H^+} \exp(b_V E) \qquad \textit{Equation II-41}$$

$$K_{-V} = k_{-V} \exp(fE + b_V E) \qquad \textit{Equation II-42}$$

$$K_H = k_H a_{H^+} \exp(b_H E) \qquad \textit{Equation II-43}$$

$$K_T = k_T \qquad \textit{Equation II-44}$$

Où $b_i = f\beta_i = \frac{F\beta_i}{RT}$, β_i est le coefficient de symétrie de la réaction i et k_i la constante cinétique associée. La vitesse de l'étape de Tafel est indépendante de l'activité de l'hydrogène a_{H^+} car elle ne fait pas intervenir d'hydrogène libre en solution. De plus, il s'agit d'une réaction chimique, elle ne dépend donc pas non plus du potentiel imposé E. Afin de simuler la densité de courant en fonction du potentiel E, il nous suffit d'utiliser l'Equation II-36 et les précédentes, donnant :

$$j = -F\,[K_V(1-\theta) - K_{-V} - K_H\theta] \qquad \textit{Equation II-45}$$

Les coefficients K_i dépendent de E et des paramètres $\{b_i,k_i\}$. Il nous suffit de trouver les coefficients b et k de chaque équation permettant de superposer la courbe de polarisation simulée à celle obtenue expérimentalement. Il nous manque toutefois une expression analytique pour θ afin de calculer j à chaque pas de E. Or, au vu de la faible vitesse de balayage, l'équilibre est atteint à chaque potentiel appliqué. Ainsi, le taux de recouvrement n'évolue pas dans le temps car il s'agit

d'une analyse stationnaire, d'où r_1=0 d'après l'Equation II-37. En substituant les vitesses par leur expression selon θ, nous obtenons le polynôme suivant :

$$K_V(1-\theta) - K_{-V}\theta - K_H\theta - K_T\theta^2 = 0 \qquad \textit{Equation II-46}$$

Le taux de recouvrement s'exprime donc de la façon suivante :

$$\theta = \frac{-(K_V + K_{-V} + K_H) \pm \sqrt{(K_V + K_{-V} + K_H)^2 - 8K_V k_T}}{4K_T} \qquad \textit{Equation II-47}$$

II.2.3. Surface preparation

II.2.3.1. Electropolishing

Avant chaque analyse il est impératif que les surfaces soient exemptes de contaminations et d'une rugosité minimale. Dans le cas contraire, cela impliquerait une réactivité différente de la surface que celle l'on souhaite effectivement analyser. Pour cela, nous avons réalisé deux types de polissage. Dans un premier temps les surfaces analysées préalablement enrobées, sont polies mécaniquement (feuilles de SiC) aux grades 1200, 2400 puis 4000. Ils sont ensuite rincés à l'éthanol et séchés à l'air sec. Cette étape induit la diminution de 50 à 60 µm d'épaisseur aux échantillons. Dans un second temps les échantillons sont polis électrolytiquement. Cette étape a pour objectif de diminuer la rugosité de surface tout en éliminant l'écrouissage local induit par le polissage mécanique ainsi que les grains de SiC parfois restés accrochés en surface du fait de la grande ductilité du Ni monocristallin. Le dispositif utilisé a été mis en place dans le laboratoire pour le nickel lors de travaux précédents [12,25,111,322,330]. Comme l'illustre le schéma ci-contre (Figure II-12), le montage comprend un générateur de courant continu dont la borne positive est reliée à un rhéostat réglé sur 4Ω, lui-même raccordé à l'échantillon qui constitue l'anode. La borne négative du générateur est reliée à la cathode en acier inoxydable. Le choix de ce matériau réside dans sa faible surtension au dégagement d'hydrogène afin que la dissolution du métal ne soit pas freinée par ce processus cathodique [322,331]. Les deux électrodes baignent dans une solution de 40 mL d'acide sulfurique dilués dans 280 mL de méthanol ultra-pure (HPLC) contenue dans une cellule à double paroi. Des ions nickel sont également présents en solution, issus des électro-polissages précédents, assurant l'activité du mélange. L'ensemble est disposé sur un agitateur magnétique et un barreau aimanté est placé dans la solution afin d'assurer une mobilité optimale des ions et de maintenir la solution homogène. La cellule à double paroi est reliée à un thermo-cryostat) permettant de maintenir le milieu à température constante de 18°C.

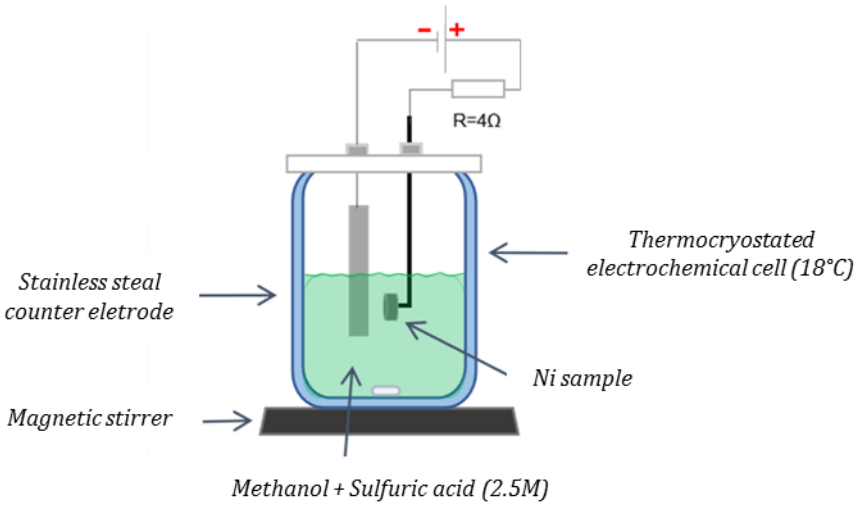


Figure II-12 : Illustration of the electropolishing cell.

Table II-4 : Final parameters set for the electropolishing process, based on [12,25,111,322].

Current density (j)	Duration (t_{ep})	Distance to the CE	Temperature	Stirring speed
260 mA/cm^2	10 min	18.5 mm	18°C	350 rpm

Au-delà de la densité de courant à délivrer ainsi que la durée de l'électro-polissage, de nombreux paramètres peuvent influer sur la qualité du résultat ainsi que sur la répétabilité de l'opération. Les conditions choisies sont recensées dans le tableau suivant (Table II-4). La densité de courant appliquée permet la dissolution généralisée et uniforme du métal [322,331], tout comme le choix du méthanol comme solvant [332]. La rugosité de surface obtenue par cette préparation est inférieure au nanomètre [41] et permet une finition poli-miroir de l'échantillon (Figure II-13b). Avec la loi de Faraday, nous pouvons déterminer la masse Δm ainsi que l'épaisseur Δe d'échantillon consommées :

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{j \times t_{ep} \times M_{Ni}}{2F} \qquad \textit{Equation II-48}$$

$$\Delta e = \frac{\Delta m}{S}\frac{1}{\rho_{Ni}} \qquad \textit{Equation II-49}$$

Avec M_{Ni} = 58,693 g/mol, F la constante de Faraday et ρ_{Ni} = 8,91g/cm^3. La masse alors consommée en 10 minutes d'électro-polissage (EP) correspond au retrait d'une épaisseur de 53 µm. Cette épaisseur a été confirmée par la mesure de la perte de masse réelle des échantillons en utilisant l'Equation II-49 (Figure II-13a). Celle-ci s'avère suffisante pour éliminer l'écrouissage de surface compte tenu de la densité et structures de dislocations en proche surface[26] voisines de celles

[26] Déterminées ici par observations en MET (cf. Annexe 7) sur les éprouvettes de Ni{110}<100> non déformées, et antérieurement par nano indentation [322,330].

observées en microscopie électronique en transmission (MET) à cœur. Une fois l'échantillon électropoli, il est rincé à l'eau distillée puis à l'éthanol avant d'être séché à l'air sec et plongé dans la solution d'analyse. Pour les échantillons non déformés, le temps de transfert Δt entre l'arrêt de l'électropolissage et l'immersion dans la cellule d'analyse est de l'ordre de 2 minutes 30 secondes.

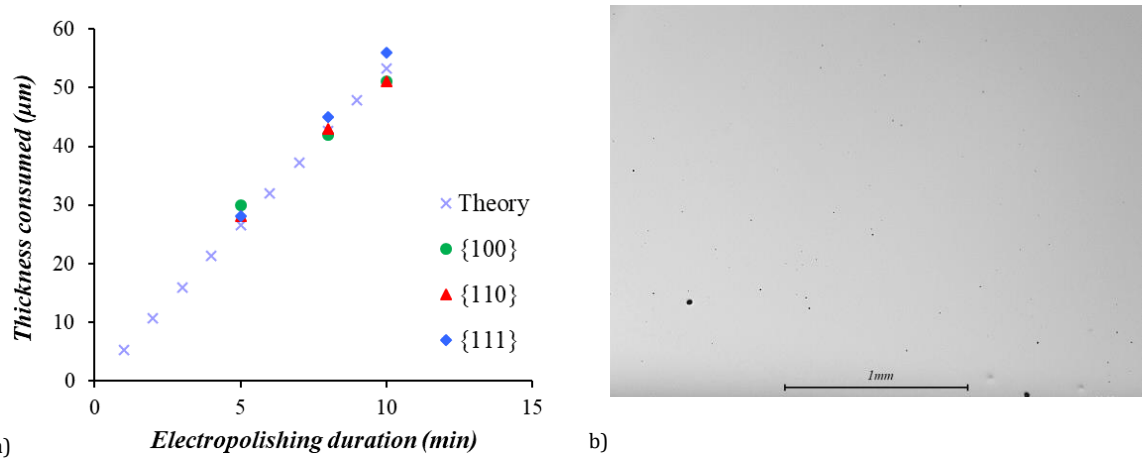


Figure II-13 : a) Measures of the thickness removed depending on the electropolishing duration. b) Optical micrograph (OM Keyence VHX-7000 magnification 100×100) of an electropolished surface, with a low pitting fraction of 1.4 10^{-5}/µm².

Jusqu'ici il était considéré que ce protocole de préparation associé à un temps de transfert inférieur à 3 minutes à l'air libre assurait l'absence de formation d'une monocouche d'oxyde complète en surface compte tenu du caractère « cathodique » du potentiel d'abandon obtenu [25,111,322,333]. Or, les analyses XPS réalisées au PLACAMAT de Bordeaux sur les échantillons EP 10 minutes montrent différents degrés d'oxydation du Ni2p (Figure II-14), nettement plus marqués que sur l'échantillon de référence poli mécaniquement (Annexe 9). L'orientation {100} semble par ailleurs la plus impactée. Cette couche oxydée est inférieure à 2 nm d'épaisseur (autour de 0,5 nm pour les surfaces {110} et {111} et de 1 nm pour la surface {100}) mais augmente la résistance à la polarisation des surfaces et bloque les sites réactionnels de l'hydrogène [61]. Elle se décompose[27] en NiO, $Ni(OH)_2$ composants classiques d'une couche passive de nickel [114,334,335] mais également de NiS de $NiSO_4$, comme cela a pu être observé dans la littérature pour le nickel polarisé anodiquement en milieu H_2SO_4 [336–338] (ou le cuivre [115]). Ces produits de corrosion soufrés ou sulfatés sont probablement liés à la formation d'un sel concentré à proximité de la surface lors de l'électro-polissage [339]. La présence de soufre peut expliquer la chute du potentiel d'abandon [340] alors que l'anoblissement de celui-ci est attendu à mesure que la rugosité diminue (Annexe 8).

[27] Le poids de chacune de ces contributions n'a pu être identifié à cette heure, faute de temps et ne s'agissant pas du cœur du sujet. L'annexe 9 sera enrichie ultérieurement de la décomposition des spectres XPS. La première approche réalisée y est détaillée.

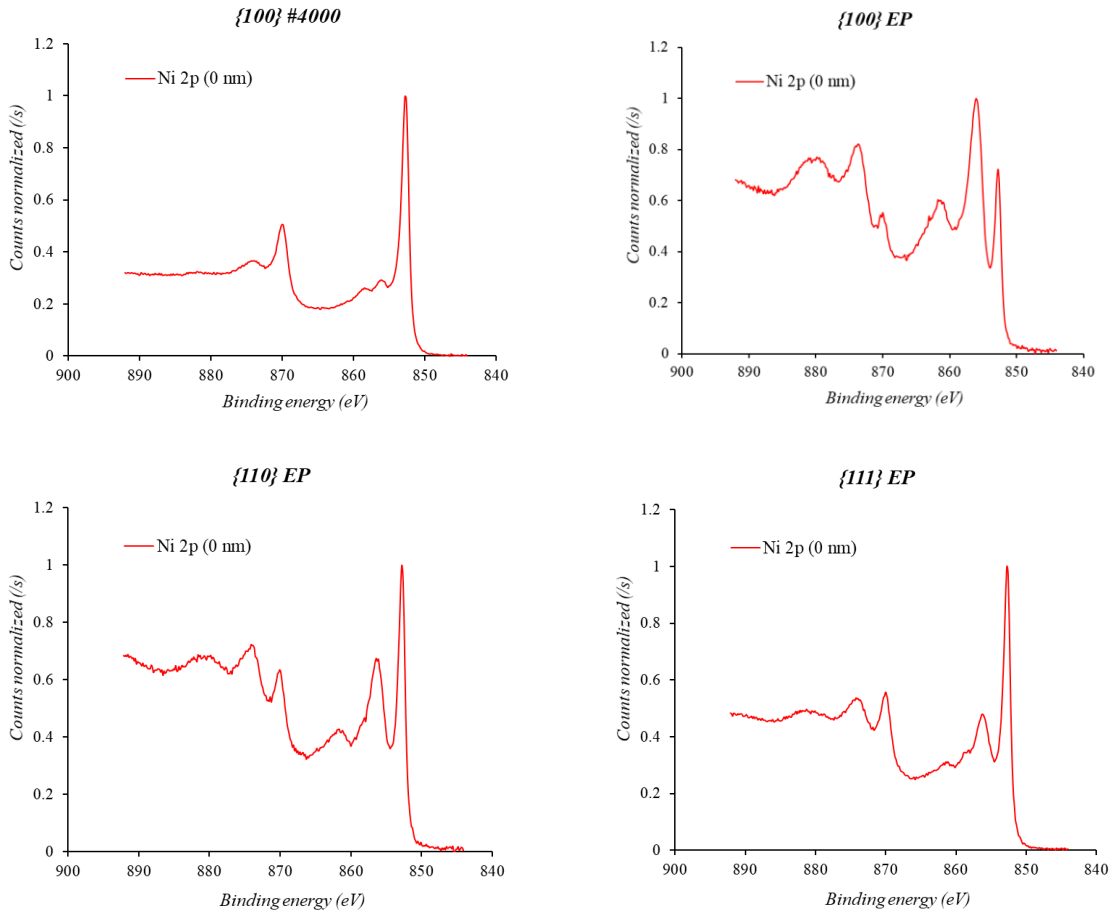


Figure II-14 : Ni2p XPS spectra of 10 minutes electro-polished samples {100}, {110} and {111} versus the reference {100} sample polished only mechanically. All samples have been conserved under argon atmosphere within 3 minutes after their preparation and until the XPS analyzes.

Bien que nous ayons essayé d'adapter le protocole d'électro-polissage en jouant sur la vitesse de rotation du bain, sa concentration, la durée de l'électro-polissage ainsi que sur la densité de courant, nous n'avons pu nous affranchir de la formation de ces oxydes. Nous avons ainsi conservé le protocole initial, d'autant que les éprouvettes de traction, une fois électro-polies, ont une exposition à l'air des de l'ordre de 2 journées au total (entre leur désenrobage et les essais de fatigue), impliquant l'évolution d'un oxyde natif en surface. Nous avons préféré concentrer nos efforts sur l'identification du pré-traitement cathodique permettant de réduire ces oxydes tout en garantissant une REH similaire pour une orientation donnée, qu'elle ait été ou non exposée à l'air de manière prolongée.

II.2.3.2. Oxide dissolution

La stabilité des films d'oxydes dépend du pH des solutions, mais tous peuvent être réduits à pH très acides [25,335], et ce dès l'open-circuit. Dans leur étude du nickel monocristallin {111} en milieu 0.05M H_2SO_4 + 0.095M NaOH, Zuili *et al.* [334] ont réalisé un pré-traitement potentio-dynamique de leur échantillon électropoli puis exposé à l'air. Ils ont appliqué un balayage en

potentiel à une vitesse de -5 mV/s de -40 mV/ESH jusqu'à -640 mV/ESH puis un balayage retour jusqu'en dessous du potentiel de corrosion. La quantité de charge attribuée à la réduction de l'oxyde (simplifié à la seule présence de NiO) en révélait une épaisseur de 0,6 nm, proche de celle que nous avons identifiée pour la même orientation dans notre étude. C. Lekbir et H. El Alami ont repris cette approche dynamique pour leurs échantillons longuement exposés à l'air, mais ne sont pas allés en deçà de -300 mV/ESH afin d'éviter au maximum l'absorption d'hydrogène en parallèle [25,111,333,341]. Celle-ci n'a cependant pas fonctionné dans notre étude, n'ayant que peu (voire pas) d'impact sur les courbes de polarisation obtenues. La réduction ne s'amorce significativement que pour des potentiels inférieurs à -350/-400 mV/ESH, probablement du fait de la présence de $NiSO_4$ d'après les travaux de Bryukvin *et al*. [337]. Nous avons alors simulé des courbes de polarisation dynamiques des trois orientations pour des échantillons qui ont été exposés à l'air 36h (≈ exposition des éprouvettes de fatigue), et ceux qui ont été mis immédiatement en solution d'analyse après l'électropolissage (échantillons non déformés) afin de comparer l'évolution des taux de recouvrement avant pré-traitement. L'objectif étant d'imposer un potentiel propre à chaque orientation et qui assure un taux de recouvrement en hydrogène proche de 1, là où la réaction d'Heyrovsky est majoritaire, afin d'empêcher l'absorption d'hydrogène. Ces essais, dont les résultats seront présentés en début de Chapitre 4, ont abouti au choix des conditions de réduction suivantes : -800 mV/ESH pour le Ni{100}, -750 mV/ESH pour le Ni{110}, -650 mV/ESH pour le Ni{111}. La réduction s'effectue dans des conditions potentiostatiques, sur une durée allant de 2 à 3 minutes selon la densité de courant atteinte. Ce prétraitement permet de garantir la stabilité de la densité de courant lors de l'étape de charge des essais pulsés ainsi que la comparabilité entre les électrodes, que leur temps de séjour ait été de quelques minutes à plusieurs heures à l'air ambiant. Les différences de comportement électrochimique entre les éprouvettes déformées et non déformées seront donc imputables à la déformation seule et non à l'impact d'un pré-traitement différent.

II.2.4. Fatigue tests

II.2.4.1. Conditions

Les conditions choisies pour les essais de fatigue se sont basées sur la courbe d'écrouissage cyclique du nickel monocristallin pour une sollicitation dans la direction <100> illustrée en Figure II-15 a)-b), d'après les travaux de thèse de G. Hachet [228,263]. Cet axe de sollicitation coïncide avec celui de nos éprouvettes de surface {011}. Nous avons vu dans le chapitre précédent que le stade de déformation III_0 mène à l'apparition de structures de dislocations en labyrinthes caractéristiques [242,261,262], et favorise d'autant plus la formation de lacunes que le nombre de cycles est important [268]. Nous avons alors souhaité reproduire ce niveau d'amplitude de déformation, en appliquant une déformation de ε_a=0,37% (soit 9,25 10^{-3} en

Figure II-15a), afin d'identifier l'impact de ces défauts en proche surface sur l'évolution de la diffusivité et la solubilité apparentes de l'hydrogène en fonction de la distance à la surface. Ces essais de fatigue ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'une micromachine de fatigue Figure II-15 c) à une vitesse de 2 µm/s pour les 200 premiers cycles, puis à une vitesse de 20 µm/s afin d'atteindre 10^4 cycles. Cette machine étant munie d'un capteur d'allongement (LVDT) et d'un capteur de forces, cela nous permet de suivre l'évolution de l'allongement imposé et de la force associée en fonction du temps Figure II-15 d).

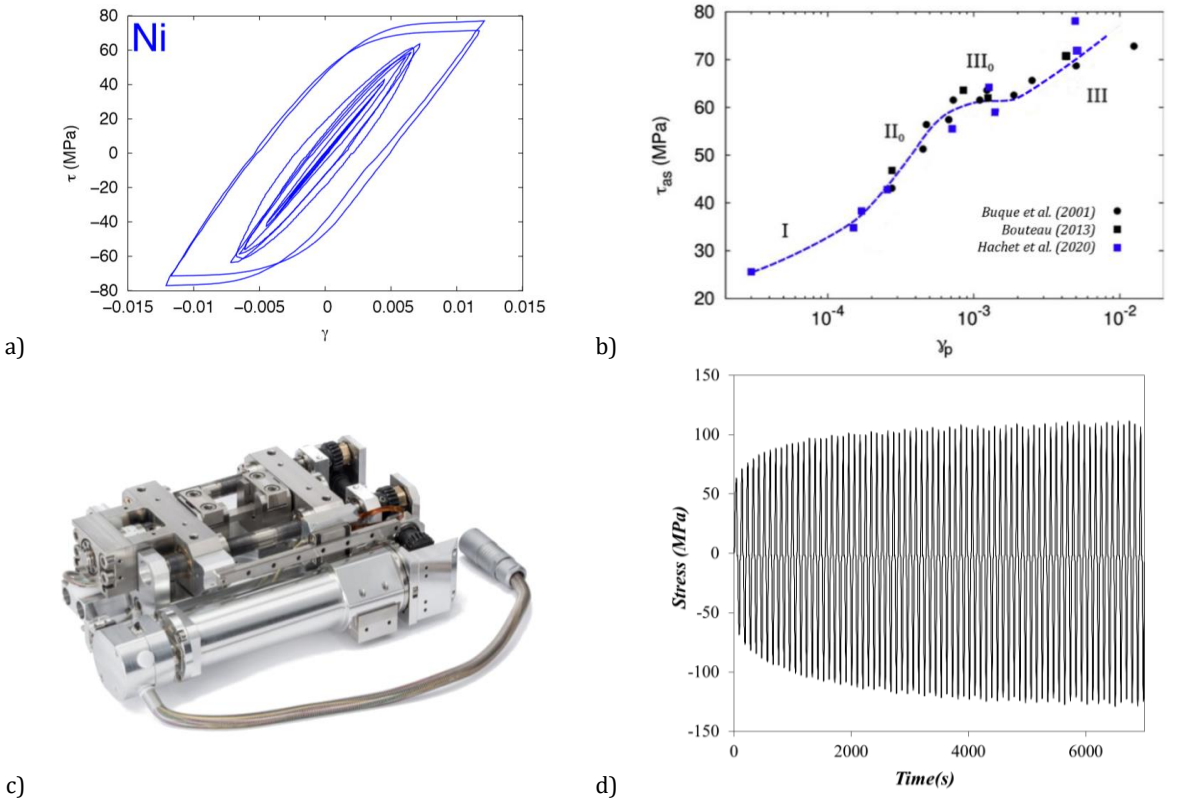


Figure II-15 : a) Shear stress-strain curves of the saturated cycles for pure Ni<100> [228] b) Cyclic stress-strain curves at different plastic shear strain amplitude from [228,263], with Bouteau's [264] and Buque's [256] data. The different hardening stages I, II_0, III_0 and III are indicated.) c) Picture of the Krammrath & Weiss GmbH fatigue micromachine 5kN used to perform cyclic tests. d) Evolution of the stress as the number of cycles increases, showing the hardening of the metal hardening.

II.2.4.2. Deformation structures characterization

Une fois les essais de fatigue réalisés, les structures de déformation en surface et subsurface ont été caractérisées à différentes échelles, allant de la plus macroscopique à la plus fine.

Microscopie optique (MO):

Les éprouvettes ont été observées à l'aide d'un microscope Keyence VHX-7000 juste après leur déformation afin d'identifier le nombre de bandes de glissement apparues en surface et d'en réaliser une cartographie pour les analyses suivantes (Figure II-16). L'inclinaison de ces bandes

(90° et 35°) correspond aux 8 systèmes de glissement activés lors d'une sollicitation d'un cfc selon une direction <100>.

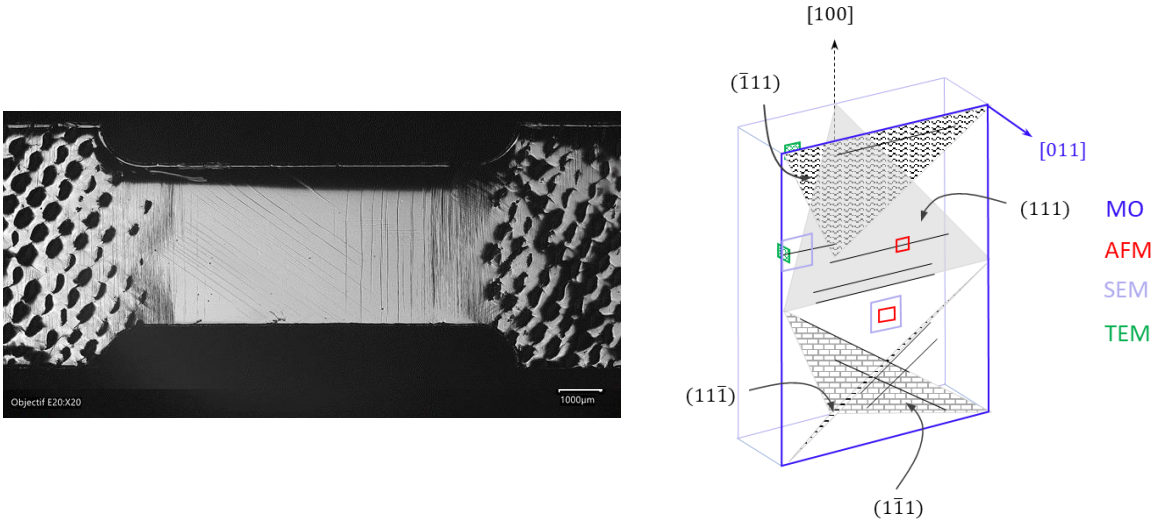


Figure II-16 : Optical micrograph (20×20) of the surface of a deformed {011} specimen with the associated sketch highlighting the activated slip planes.

Microscopie à force atomique (AFM) :

L'analyse AFM consiste à caractériser la rugosité de surface en balayant la surface des éprouvettes, au niveau des bandes de glissement ainsi que dans les inter-bandes, à l'aide d'une pointe de dimension atomique. Cette pointe est disposée à l'extrémité d'un levier dont la déflexion est corrélée aux forces de Van Der Waals d'interaction entre celle-ci et l'échantillon. Ce dernier est porté par un tube piezzo-électrique (Figure II-17). L'appareil utilisé est un AutoProbe CP Research-VEECO et nous avons utilisé le mode contact de l'AFM. La déflexion du levier est détectée à l'aide d'une photodiode. Afin de maintenir la force d'interaction constante entre la pointe et l'échantillon, la hauteur de ce dernier est asservie au gré des aspérités. La tension appliquée au système piezzoélectroique afin d'ajuster la position de l'échantillon est proportionnelle au signal enregistré, permettant d'imager la topographie de surface.

Microscopie électronique à balayage (MEB) :

En complément des micrographies optiques, nous procédons à l'observation des surfaces en SEM afin d'avoir une meilleure résolution à l'aide de l'imagerie en électrons secondaires, avec une tension de 5kV est sous ultravide. Le microscope utilisé est un ZEISS (Crossbeam 340 vp) muni d'une seconde colonne FIB (Focused ion beam). Une partie des lames minces pour les observations MET ont ainsi été prélevées par abrasion ionique (Figure II-18). Une fois les observations SEM réalisées, pour les échantillons déformés ainsi que ceux déformés ayant été chargé en hydrogène par la méthode pulsée. Ces lames permettront d'observer la microstructure au plus proche de la surface.

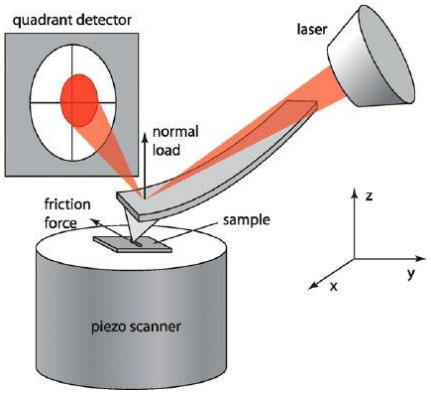


Figure II-17: Schematic of a typical AFM instrument, from [342].

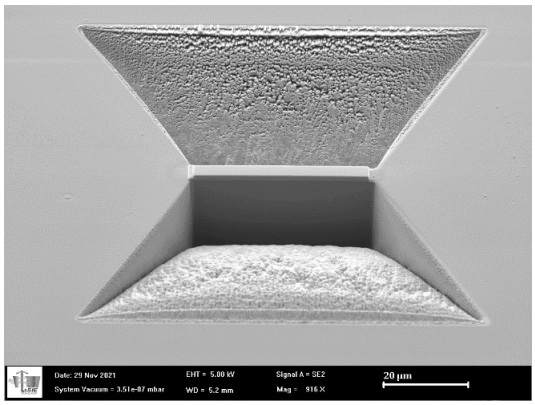


Figure II-18 TEM sample preparation with the FIB.

Microscopie électronique en transmission (MET)

Le dernier niveau de caractérisation est réalisé par microscropie électronique en transmission à l'aide d'un MET JEOL 2010 200 kV. Cette analyse permet d'observer la structure des dislocations, ce qui nous permet de déterminer la distribution ainsi que la densité de dislocations induites par la déformation plastique. Les éprouvettes pré-déformées puis chargées ont également été caractérisée par MET afin d'identifier l'impact de l'hydrogène post-déformation sur ces structures. Les analyses MET nécessitent la préparation de lames minces d'une épaisseur de l'ordre de 100-150 nm pour assurer la transparence des échantillons aux électrons. Les lames transverses à la surface ont été obtenues par érosion FIB (Figure II-18), tandis que les lames parallèles au plan de la surface ont été obtenues par attaque électrochimique à 150 nm de la surface. La préparation de ces dernières a largement été documentée, notamment par C. Lekbir et plus récemment par M. Duportal et G. Hachet dans leurs travaux de thèse respectifs [25,43,175,228]. Elle nécessite dans un premier temps l'amincissement mécanique de l'échantillon extrait de la zone utile de l'éprouvette (Figure II-19a-b) puis son perçage par attaque électrochimique. Celui-ci est réalisé dans un TenuPol-5 (Figure II-19c-d) par un double jet d'une solution contenant 25% d'acide nitrique et 75% de méthanol à 253 K sous une tension de 12V [228]. L'observation s'effectue au bord du trou, là où l'épaisseur est la plus fine. En plaçant le diaphragme du microscope dans le plan focal, il est possible de former une image à parti d'un faisceau d'électrons diffractés particulier selon les conditions de Bragg. Les plans diffractant à d'autres angles sont plus ombres sur ces images.

L'identification des densités de dislocations d'effectue par la méthode des intersections initialement proposée en 1967 par Smith *et al.* [43,343–345]. La densité de dislocation est définie comme la longueur cumulée de défaut par unité de volume :

$$\rho = l_{cum}/V \qquad \textit{Equation II-50}$$

où le volume V correspond au produit entre l'épaisseur t de la lame mince et son aire A. Pour pouvoir la calculer, nous dessinons une grille d'espacement aléatoire (Figure II-20) et de longueur totale L_T sur les images TEM. Le nombre total de dislocation N intersectant les droites est alors calculé. La longueur totale des dislocations projetée l_{tp} sur l'aire A de la surface observée est alors [228,344,345]:

$$l_{tp} = \left(\frac{\pi N}{2L_T}\right) A cos(\Psi) \qquad \textit{Equation II-51}$$

où Ψ=0 pour les monocristaux [228] et où dans le cas d'une distribution isotrope et homogène : $l_{cum} = 4l_{tp}/\pi$ [228,344,345]. En combinant ces équations nous obtenons donc :

$$\rho = \frac{4}{\pi A t} l_{tp} = \frac{2N}{tL_T} \qquad \textit{Equation II-52}$$

Cette estimation de la densité de dislocations nous permettra de remonter à une estimation du nombre de sites de piégeage de l'hydrogène en vue de le comparer à celui estimé par la technique électrochimique pulsée [326]:

$$N_{T\,dislo} = \frac{\pi a_{lat}^2}{2} \rho N_L \qquad \textit{Equation II-53}$$

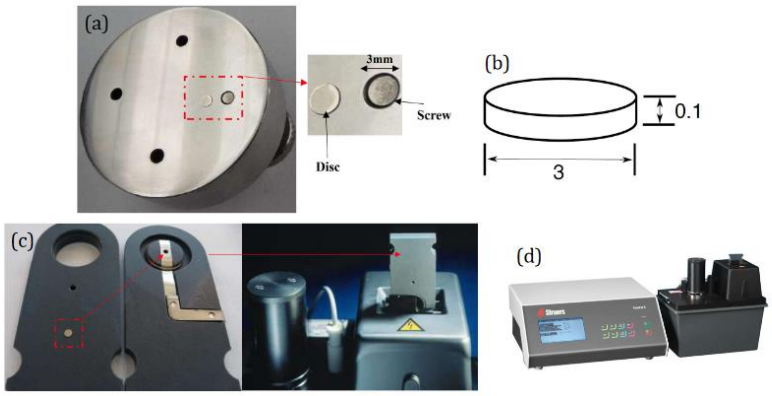


Figure II-19 : TEM sample preparation a) mechanical thinning) dimensions (mm) c)-d) Struers TenuPol-5, from [25,175].

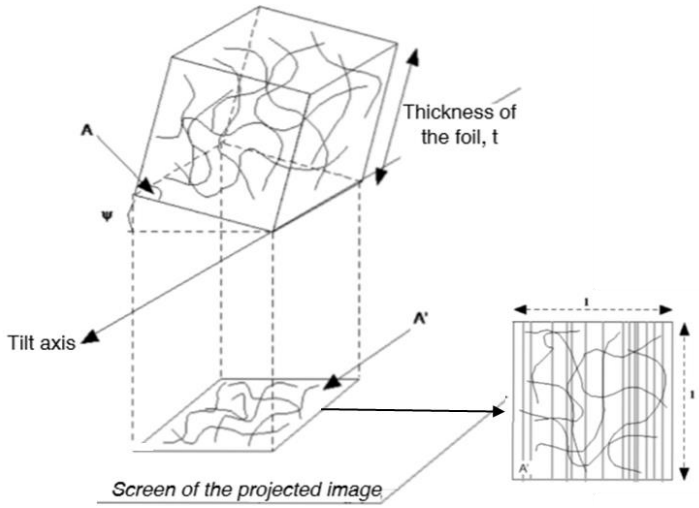
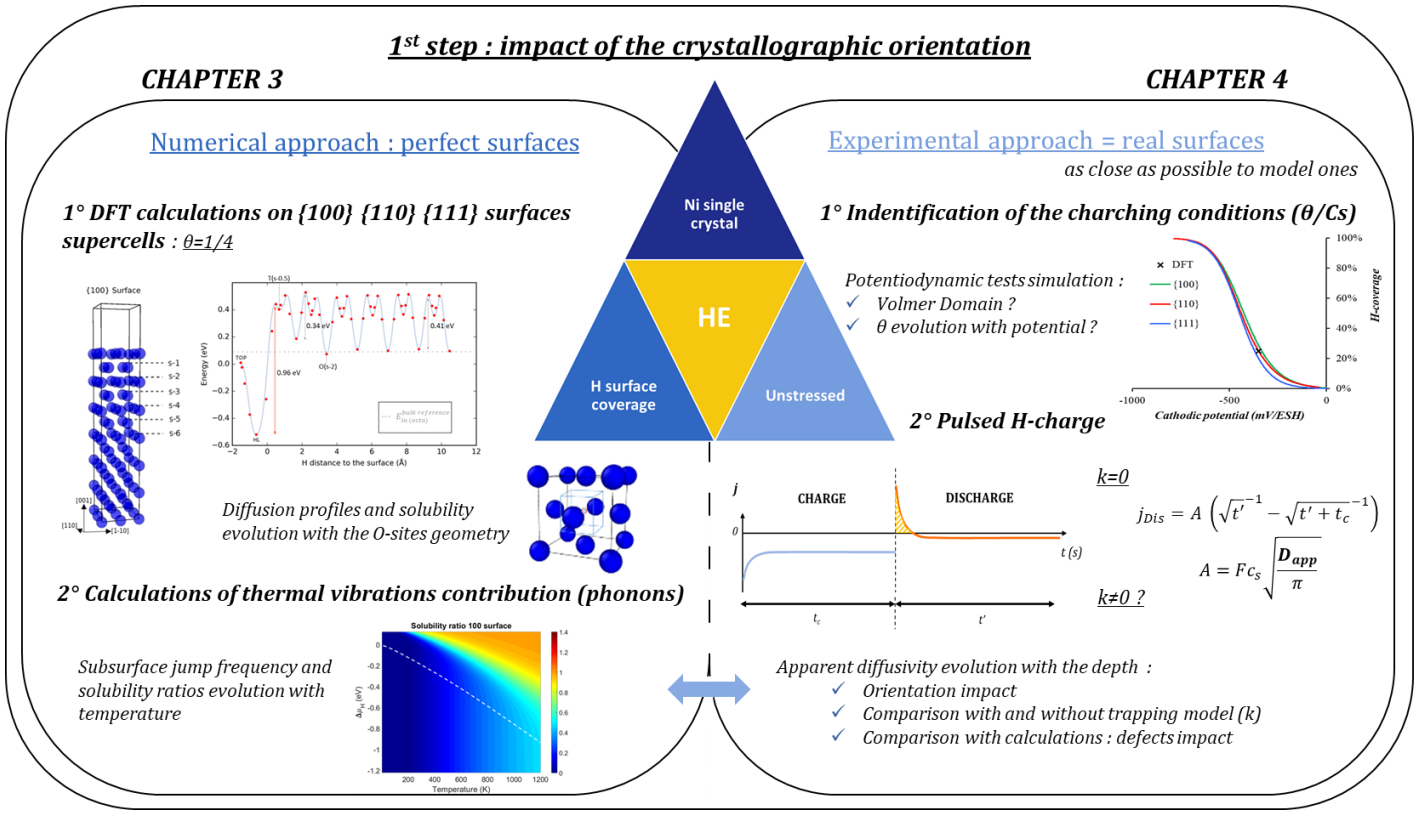
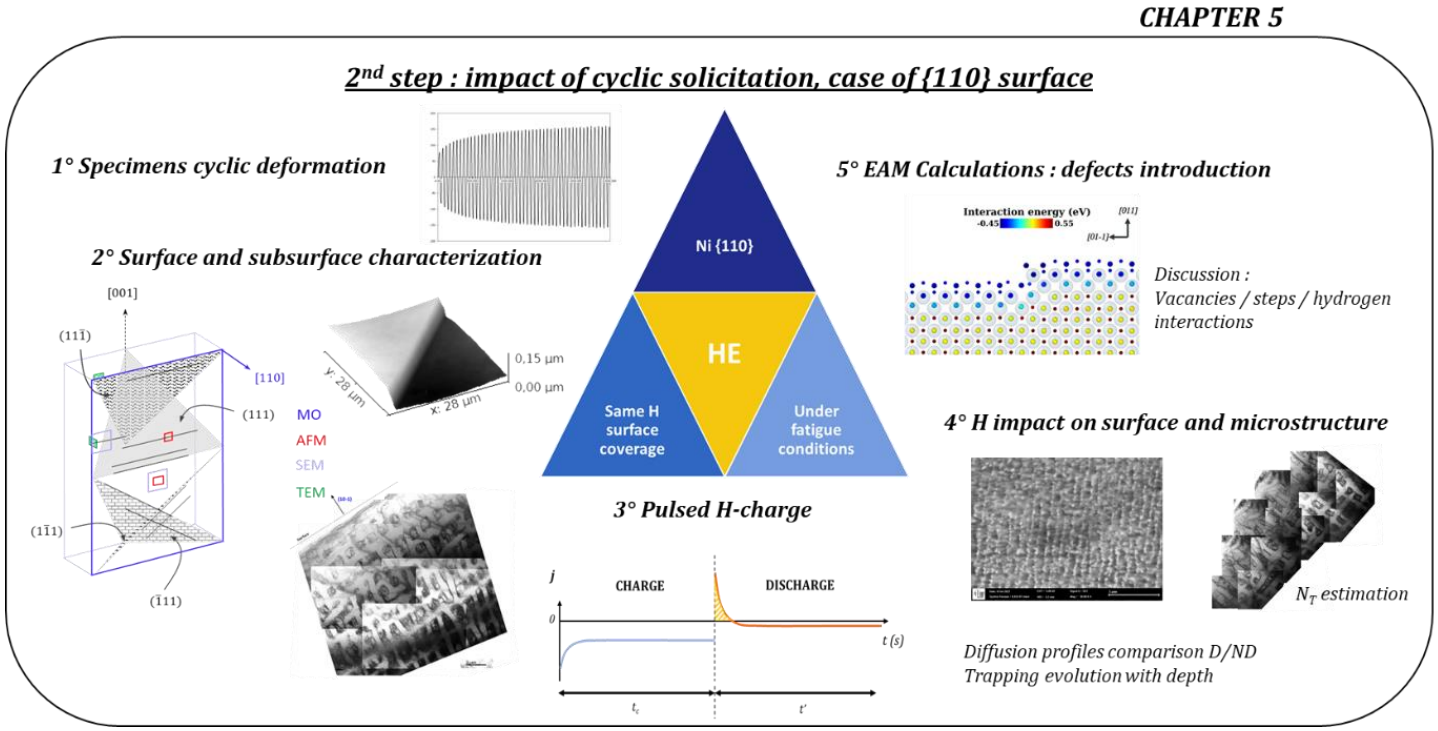


Figure II-20 : Illustration of a projected volume on screen in TEM adapted from [43,228] .

II.3. Approach graphic summary





III. Atomistic approach of the crystallographic orientation influence on the solubility and diffusion of hydrogen close to nickel surfaces

III. Atomistic approach of the crystallographic orientation influence on the solubility and diffusion of hydrogen close to nickel surfaces 111

III.1. Oriented supercells and hydrogen coverage 114

III.2. Hydrogen diffusion from the surface to the bulk 117

III.2.1. Ni{100} 118

III.2.2. Ni{110} 120

III.2.3. Ni{111} 121

III.2.4. Orientation impact on subsurface diffusion 124

III.3. Surface impact on local hydrogen solubility 126

III.3.1. Octahedral sites geometry and local elastic energy calculations 126

III.3.2. Surface induced displacement field and local elastic energy 130

III.3.3. Hydrogen induced displacement field and local elastic energy 131

III.3.4. From local geometry to long range interactions energy 133

III.4. Finite temperature correction 140

III.4.1. Clean surfaces 140

III.4.2. Vibration contributions on subsurface diffusivity 145

III.4.3. Vibration contributions on subsurface solubility 149

III.4.4. Configurational entropy 152

III.5. Conclusions 154

III.6. Conclusions (English version) 155

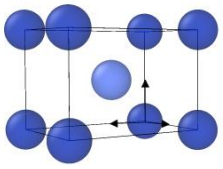
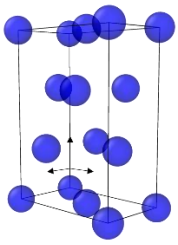
Dans ce chapitre nous nous sommes, dans un premier temps, consacré à l'étude des surfaces modèles {100}, {110} et {111} dans leur état fondamental par calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette première étape nous permet d'identifier le chemin d'absorption/diffusion de l'hydrogène à 0 K depuis un site d'adsorption en surface vers le cœur du nickel, ainsi que l'évolution des énergies de migration associées selon la distance aux surfaces. Les changements de géométrie des sites octaédriques du fait de la relaxation des surfaces ont été corrélés à la solubilité de l'hydrogène en ces positions. A ce stade, une première comparaison des comportements de subsurface selon l'orientation cristalline est alors possible. La solubilité obtenue par DFT a ensuite été confrontée à celle prédite d'après la théorie élastique. Tenant compte des interactions à longue distance, cette description permettra de discuter des potentielles contributions chimiques locales à l'enthalpie de mise en solution. Nous avons, dans un second temps, réalisé les calculs de phonons pour l'hydrogène en certaines configurations stratégiques de proche surface et à cœur. La contribution thermique de vibration ayant un impact important sur les énergies de migration et de mise en solution de l'hydrogène, il est nécessaire de l'ajouter avant d'employer ces résultats numériques à l'analyse des résultats expérimentaux, ces derniers étant obtenus à 291K. L'approche atomistique assure ici un complément significatif aux expériences permettant d'élucider certains détails mécanistiques qu'il est presque impossible d'identifier par des processus expérimentaux. Ces calculs DFT et de phonons nécessitent toutefois la création de supercellules représentant les surfaces {100}, {110} et {111} (cf. Chapitre II). Ces supercellules correspondent à un taux de recouvrement en hydrogène que nous tenterons d'approcher expérimentalement dans le chapitre suivant. Une partie de ces travaux ont permis d'aboutir à l'article suivant [117].

This chapter is first dedicated to the study of the {100}, {110} and {111} model surfaces at their ground state by calculations based on the density functional theory (DFT). This first step allows to identify the absorption/diffusion path of hydrogen at 0K from a surface adsorption site towards the nickel bulk, as well as the evolution of the associated migration energies with the depth. The octahedral sites geometry changes due to surface relaxation have been correlated with the solubility of hydrogen at these positions. At this stage, a first comparison between the subsurface behaviors according to the crystalline orientation is already possible. Afterwards, the solubility obtained by DFT was compared with the one predicted by the elastic theory. Taking into account the long-range interactions, this description will allow to discuss the potential local chemical contributions to the solution enthalpy. Then, we carried out phonon calculations for an hydrogen atom in certain strategic near-surface and bulk configurations. The thermal contributions of vibration having a significant impact on the hydrogen migration and solution energies, it is necessary to consider it before using these numerical results for the analysis of the experimental ones, the latter being obtained at 291K. The atomistic approach ensures here a significant complement to the experiments allowing to elucidate certain mechanistic details that are almost impossible to identify by experimental processes. However, these DFT and phonons calculations require the creation of supercells representing the surfaces {100}, {110} and {111} (cf. Chapter II). These supercells correspond to a certain hydrogen surface coverage rate that we will try to reach experimentally in the next chapter. Part of this work led to the following article [117].

III.1. Oriented supercells and hydrogen coverage

Afin de créer des supercellules représentant les surfaces {100}, {110} et {111} du nickel nous avons utilisé la méthode illustrée par Payne *et al.* [294] et plus récemment décrite par Tran *et al.* [118]. Cette méthode nécessite, dans un premier temps, d'identifier la maille unitaire orientée (OUC pour « Oriented Unit Cell ») [118] associée à chaque système de sorte que le vecteur $\vec{c}_{OUC}$ soit normal à l'orientation cristalline étudiée (Table III-1). Ces OUC comptent chacune un nombre d'atomes de nickel différent.

Table III-1 : Oriented unit cells for {100}, {110} and {111} systems.

	{100} OUC	***{110} OUC***	***{111} OUC***
$\vec{a}_{OUC}$	$\frac{1}{2}$ [1$\bar{1}$0]	[100]	$\frac{1}{2}$ [011]
$\vec{b}_{OUC}$	$\frac{1}{2}$ [110]	$\frac{1}{2}$ [01$\bar{1}$]	$\frac{1}{2}$ [$\bar{2}\bar{1}$1]
$\vec{c}_{OUC}$	[001]	$\frac{1}{2}$ [011]	[1$\bar{1}$1]
			
	2 Ni atoms	2 Ni atoms	6 Ni atoms

Après cela, les mailles unitaires ont été répétées dans les trois directions de l'espace et une certaine hauteur de vide (h_v) a été ajoutée dans la direction de $\vec{c}_{OUC,}$ menant aux supercellules de surfaces orientées appelées « slabs » [118] et portées par les vecteurs $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, tel que :

$$\vec{a} = X\,\vec{a}_{OUC}\,; \quad \vec{b} = Y\,\vec{b}_{OUC}\,; \quad \vec{c} = Z\,\vec{c}_{OUC} + h_v \frac{\vec{c}_{OUC}}{\|\vec{c}_{OUC}\|} \qquad \textit{Equation III-1}$$

Pour chacune des trois surfaces, la taille de répétition (X×Y×Z) des OUC et la hauteur de vide h_v nécessaire ont été déterminées par la convergence de :

- l'énergie de surface γ^{hkl},

$$\gamma^{\mathrm{hkl}} = \frac{(H^{hkl} - nH_{Ni})}{(2S)} \qquad \textit{Equation III-2}$$

avec H^{hkl} l'enthalpie du slab orienté représentant la surface {hkl} d'aire S et où n est le nombre d'atomes de nickel qu'il contient. H_{Ni} l'enthalpie par atome de nickel pour le cristal parfait.

- l'enthalpie de mise en solution de l'hydrogène ΔH_{sol} dans un site octaédrique positionné au milieu de l'empilement des atomes de Ni dans la direction de $\boldsymbol{c}_{OUC}$. Cette enthalpie doit tendre vers celle de l'hydrogène dans le nickel massif afin que le centre des supercellules orientées puisse être considéré comme tel :

$$\Delta H_{sol} = H_{H_i}^{hkl} - H^{hkl} - \frac{1}{2} E_{H_2} \qquad \textit{Equation III-3}$$

avec $H_{H_i}^{hkl}$ est l'enthalpie du slab orienté {khl} avec un atome d'hydrogène en position interstitielle i et E_{H_2} l'énergie de la molécule de dihydrogène calculée par la méthode de Joannopoulos *et al.*[294] (1/2 E_{H_2}=-15.872 eV).

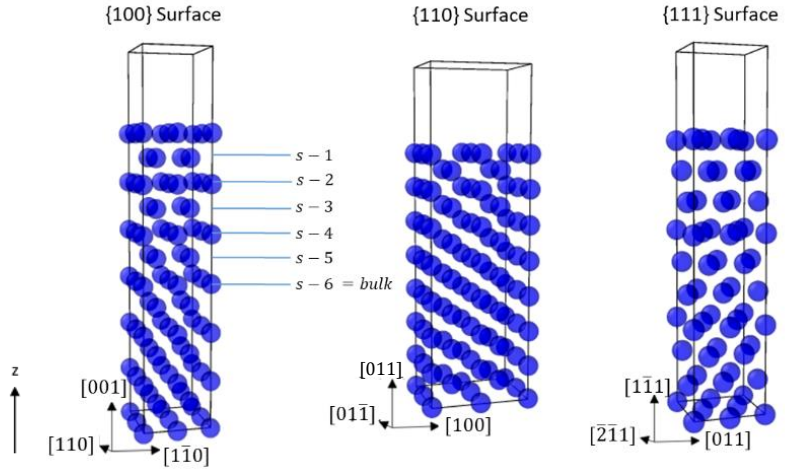


Figure III-1 : Clean Ni {100}, {110} and {111} slabs, with on Ni {100} slab octahedral interstitial sites positions along z indicated. Oriented bulk supercells correspond to the same slabs without vacuum.

L'ensemble des calculs DFT de cette étude ont été réalisés avec un échantillonnage de la zone de Brillouin basé sur la technique Monkhorst-Pack [295] d'une densité équivalente à 14×14×14 pour la cellule conventionnelle du nickel. Cette densité correspond également à l'échantillonnage $(50/\|\vec{a}\|) \times (50/\|\vec{b}\|) \times (50/\|\vec{c}\|)$ de Tran *et al.* [118]. Pour les trois slabs orientés, une hauteur de vide de 6 Å et un empilement d'atomes de Ni d'au moins 5 Å suffisent pour assurer une convergence d'énergie de surface avec une précision de 1 meV/Å^2. Les énergies de surface obtenues et présentées dans le tableau ci-contre (Table III-2) sont en accord avec les valeurs obtenues dans de précédentes études [91,113,118–120] (Table I-4). Pour la convergence de ΔH_{sol} à cœur, les slabs orientés doivent être agrandis dans les trois directions de l'espace. Pour la surface {100}, (2×2×6) répétitions de l'OUC {100} ont été employées (52 atomes). Pour la surface {110}, (2×2×7) répétitions du motif {110} ont été utilisées (60 atomes). Enfin, pour la surface {111}, (2×1×3) répétitions du motif de base sont suffisantes (40 atomes). Pour chacune de ces supercellules, la valeur ΔH_{sol} converge vers la valeur de référence de 0,11 eV avec une précision de 0,01 eV [32]. Cette précision étant meilleure que celle que l'on peut obtenir expérimentalement et comprise dans la dispersion des valeurs rapportées dans la littérature (Table I-7), il est

raisonnable de considérer que le milieu de ces supercellules à 0 K est assimilable au comportement de l'hydrogène dans le nickel massif. Les supercellules résultant de ces calculs de convergence sont représentées sur la Figure III-1 et ont été utilisées pour tous les travaux présentés dans ce chapitre.

Table III-2: Surface energies

	{100} surface	***{110} surface***	***{111} surface***
γ^{hkl} ***present work (eV /Å²)***	0.142	0.145	0.122

La relaxation des premières couches atomiques de surface et subsurface observée pour ces trois slabs orientés est en accord avec celle rapportée dans plusieurs études, numériques et expérimentales [112,113,120,122,127–129]. A savoir, une contraction puis une dilatation des premières distances interplan Δd_{12} et Δd_{23} rapportées en Table III-3. Comme cela a été mentionné dans le Chapitre 1, la surface orientée Ni {110} est la plus impactée en raison du plus grand nombre de liaisons rompues par rapport aux autres orientations. C'est par extension l'orientation la plus réactive, présentant l'énergie de surface la plus élevée. Au contraire, la surface {111} est la plus compacte, donc la moins réactive et la moins impactée par la relaxation de surface.

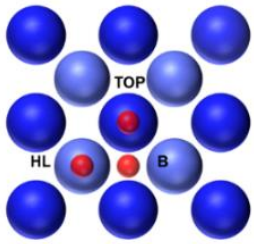
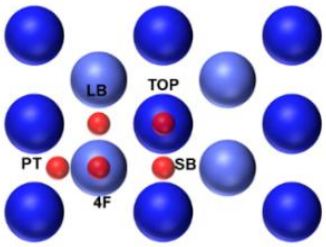
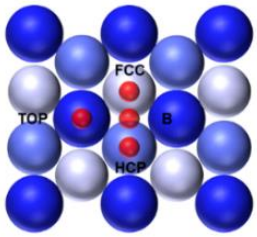
Table III-3: Lattice spacing changes between the two first Ni layers, and between the second and the third layers

{100} surface		***{110} surface***		***{111} surface***	
Δd_{12}	Δd_{23}	Δd_{12}	Δd_{23}	Δd_{12}	Δd_{23}
-2.8%	+1.5%	-9.9%	+2.9%	-1.0%	+0.2%

Pour chacune des trois supercellules construites, la surface était composée de 4 atomes de Ni. Les enthalpies d'adsorption de l'hydrogène ont ensuite été calculées à l'aide de l'Equation III-3 pour un taux de recouvrement θ de ¼ en chaque site d'adsorption. Les résultats correspondants sont résumés en Table III-4, et sont en assez bon accord avec ceux de Bhatia *et al.* [148] et Kresse *et al.* [112], ou Greeley *et al.* pour l'orientation {111} [150] (Table I-6). Néanmoins, certaines divergences sont à signaler concernant les sites Bridge. Pour le Ni {110}, les sites Long-Bridge (LB) s'avéraient plus stables que les Short-Bridge (SB) [112,148] alors que l'inverse a été mis en évidence ici, bien que les énergies demeurent assez proches. Comme les conditions de relaxation étaient différentes ainsi que la hauteur de vide, des tests supplémentaires ont été menés en utilisant la même supercellule que dans la référence [112] avec 5 couches de Ni et un vide de 10Å. Cependant, avec cette nouvelle supercellule, les SB restent plus stable, à la fois en relaxant complètement le système, ou en ne laissant se relaxer que les deux premières couches atomiques de nickel [112]. La différence obtenue entre les deux conditions de relaxation était de 3 meV pour LB et 1 meV pour SB, ce qui ne peut expliquer nos écarts plus élevés. L'absence de la correction

d'énergie de point zéro (ZPE) à ce stade de nos calculs peut alors être questionnée, son impact pouvant être non négligeable pour les adsorbats légers tel que l'hydrogène. Supposant que les effets de la ZPE ne modifient pas l'ordre de stabilité des sites d'adsorption, les différences pourraient alors résider dans les critères de convergence, densité de maillage de la zone de Brillouin ou le choix de la fonctionnelle. Concernant l'adsorption de l'hydrogène sur un site Ni {111} Bridge, les forces agissant sur les atomes de Ni sont restées supérieures à notre critère de convergence de $2{,}6\times10^{-4}$ eV/Å, de sorte que nous avons conservé l'énergie avec la force totale la plus faible sur tous les atomes ($5{,}2\times10^{-3}$eV/Å). L'enthalpie d'adsorption alors mentionnée figure toutefois parmi les plus proches des références (Table I-6). De plus, comme l'ont mentionné Greeley *et al*., ce site n'est pas un vrai minimum local, il se comporte comme un site de transition entre les sites FCC et HCP.

Table III-4 : Adsorption enthalpies (eV) of atomic H on high-symmetry sites for a ¼ coverage (θ) with a schematic representation on each supercell's surface. The lighter are the Ni atoms, the deeper they are. Then the darkest belong to the surface.

	{100} surface		**{110} surface**		**{111} surface**
Top	0.005		0.053		-0.033
Hollow	-0.523	PT 4F	-0.438 -0.223	FCC HCP	-0.596 -0.586
Bridge	-0.431	LB SB	-0.381 -0.413		-0.454
Schematic view					

III.2. Hydrogen diffusion from the surface to the bulk

Nous souhaitons par la suite identifier le chemin d'énergie minimum (MEP) de l'hydrogène depuis un site d'adsorption vers la subsurface puis vers le volume (*i.e.* le centre des supercellules). Les sites d'adsorption Top étant impliqués dans les réactions électrochimiques cathodiques en surface du nickel (OPD-H) [346] (I.3.3.1), à cet égard, les calculs climbing-NEB (cf. Chapitre II) ont été effectués en partant de ces derniers pour obtenir le chemin d'absorption le plus probable pour les trois orientations {100} {110} {111}. Tous les chemins possibles pour atteindre le premier site octaédrique de subsurface (s-1) ont été étudiés en vue de trouver ceux

qui présentent les énergies de migration les plus faibles. Nous rappelons que dans le nickel la diffusion interstitielle s'effectue d'un site octaédrique (O) à l'autre en passant par un site tétraédrique intermédiaire (T). Les calculs NEB ont alors été conduits pour trouver les points de col entre chaque section de diffusion O-T, et l'énergie de migration correspondante (ΔE_{mig}) de la subsurface vers le volume, permettant de tracer le profil de diffusion de l'hydrogène en fonction de la distance aux trois surfaces orientées. Les phénomènes quantique comme l'effet tunnel, dont l'effet peut être important à très basse température [87–89,219], n'ont pas été pris en compte dans ce travail, visant à employer ces résultats numériques pour interpréter les résultats expérimentaux à température ambiante.

III.2.1. Ni{100}

Pour l'orientation {100}, les sites tétraédriques (T) sont exactement situés entre deux sites octaédriques (O) le long de $\vec{c}$. Étant donné que la notation s-1, s-2, s-3, *etc*. ne considère que les sites O, les sites T ont été positionnés par rapport à la surface avec la notation suivante : s-0,5, s-1,5, *etc*. Les calculs NEB n'ont pas convergé pour un chemin de diffusion complet directement d'un site Top vers O(s-1) compte tenu de la distance à parcourir. Le chemin vers le site tétraédrique de subsurface T(s-0,5) a convergé. Cependant, il est énergétiquement défavorable par rapport à l'occupation intermédiaire d'un site Bridge ou Hollow. Pour un taux de recouvrement θ de ¼, l'hydrogène atomique tombera très probablement en premier dans l'un de ces sites, a fortiori le site Hollow qui est le plus stable. Le site B se comporte comme un site de transition [148]. Depuis les sites B ou HL vers O(s-1), le passage intermédiaire par le site T(s-0,5) est systématique, d'où le (T) mentionné dans le tableau ci-dessous (Table III-5). Globalement les énergies de migration obtenues dans notre étude sont légèrement inférieures à celles des études précédentes mentionnées [112,148]. Cela peut s'expliquer du fait que nous avons travaillé avec des supercellules plus grandes et des systèmes totalement relaxés [87]. La différence d'énergie la plus importante mise en évidence pour l'absorption de l'hydrogène depuis un site HL au site O(s-1) est due au passage par le site (T) intermédiaire dans notre étude.

Le graphique suivant, en Figure III-2, combine le chemin d'absorption le plus probable mis en évidence, avec le profil de diffusion de la supercellule Ni{100} vers le centre du slab. Il apparaît clairement qu'en terme de migration l'effet de la surface est concentré sur le tout premier site de subsurface avec une barrière d'énergie[28] de 0,34 eV séparant le site O(s-2) de O(s-1). Alors que pour l'hydrogène occupant tout autre site octaédrique, l'énergie de migration est de 0,40 eV, correspondant à la valeur à cœur du nickel en DFT [35,59] et en accord avec les données

[28] Valeur obtenue pour une erreur de force inférieure à 0,01 eV/Å sur chaque image

expérimentales de Völkl *et al.* [219] ou Fukai *et al.* [30] de 0,40 eV à 0,42 eV selon la température. De plus, l'hydrogène en site O(s-2) a une énergie de mise en solution inférieure à celle à cœur du nickel, traduisant une solubilité localement plus élevée. Concernant la désorption, de O(s-1) à T(s-0,5) l'énergie d'activation est également plus faible qu'à cœur (0,32 eV), et l'énergie requise pour passer du site T(s-0,5) à HL est seulement 0,04 eV. Cette désorption est plus favorable compte tenu de la compression locale entre les deux premières couches de Ni (Δd_{12} = -2,8 %) et la stabilité qu'offre un site HL. Ainsi, au-delà des deux premières couches Ni, la migration d'hydrogène en proche surface du Ni{100} se comporte déjà comme dans le volume.

Table III-5 : {100} Surface migration energies and absorption energies (eV) of atomic H.

To / ***From***	***Top***	***Hollow***	***Bridge***	***T (s-0.5)***	***O (s-1)***
Top	x	0.00	0.00	0.78	-
Hollow	0.53	X	0.09 *0.110* [a] *0.18* [b]	0.96 *1.13* [b]	(T) 1.16 *2.48* [b]
Bridge	0.44	0.00 *0.026* [b]	x	1.22	(T)
T (s-0.5)	0.38	0.04	0.38	x	0.10
O (s-1)	-	(T)	(T)	0.32 *0.27* [b]	x

[a] [112] [b] [148]

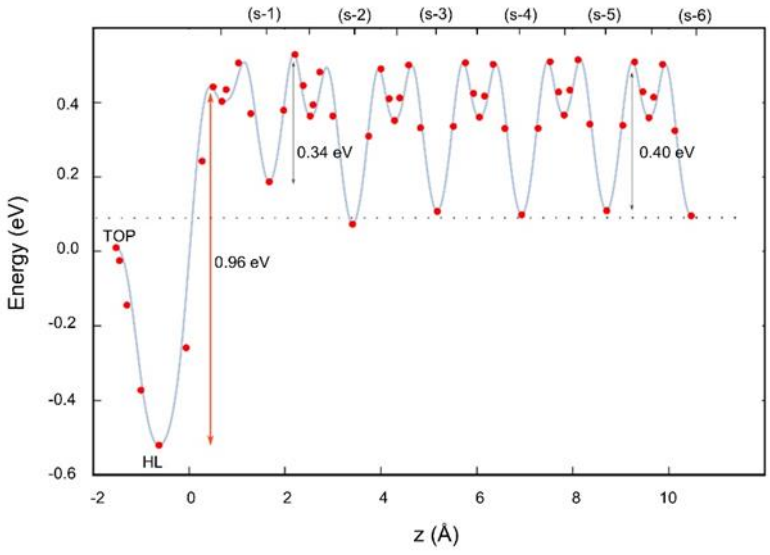


Figure III-2: Atomic H diffusion path in Ni {100} from a Top site towards the slab center (bulk-like), z position represents the H distance to the surface along $\vec{c}$. The grey dotted line corresponds to the {100} oriented bulk solution enthalpy.

III.2.2. Ni{110}

Pour l'orientation {110}, les sites T et les sites O coexistent à la même distance z de la surface, ce qui signifie que la notation s-1, s-2, s-3, *etc.* concerne les deux sites. Ainsi, comme les sites octaédriques nécessitent moins d'énergie pour être occupés, seuls O(s-1) ont été considérés pour calculer les énergies d'absorption possibles, et non les sites T(s-1) [148]. Compte tenu des résultats rapportés en Table III-6, l'hydrogène sur un site d'adsorption Top peut très facilement tomber dans n'importe quel autre site d'adsorption à l'exception du 4F. L'occupation de ce dernier requiert le passage par un site PT intermédiaire. De plus, comme pour le Ni{100}, le site O(s-1) n'a pas pu être atteint directement. Comme présenté dans le tableau ci-dessous, O(s-1) peut être atteint soit par le passage d'un site SB, ou PT, le second chemin étant le moins énergétique. De plus, PT étant accessible avec une barrière d'énergie à franchir de seulement 0,02 eV depuis le site SB, ou 0,10 eV depuis LB, ces sites sont les plus susceptibles de se comporter comme des intermédiaires entre les sites Top et PT dans le chemin d'absorption. Il est également remarquable que l'hydrogène en site 4F aura un temps de séjour court puisque le déplacement vers PT, SB ou LB ne nécessite aucune énergie supplémentaire. L'énergie d'absorption du site d'adsorption PT à O(s-1) est de 0,80 eV dans notre étude, ce qui correspond également aux résultats de Bhatia *et al.* [148].

Table III-6 : {110} Surface migration energies and absorption energies (eV) of atomic H.

To / ***From***	***Top***	***PT***	***4F***	***LB***	***SB***	***O (s-1)***
Top	x	0.00	(PT)	0.01	0.00	-
PT	(SB)	x	0.23	0.15 *0.100* [a] *0.091* [b]	0.06 *0.060* [a]	0.80 *0.763* [b]
4F	(PT)	0.00	x	0.00	0.00	(PT)
LB	0.46	0.10	0.17	x	0.09	(PT)
SB	0.47	0.02	0.19	0.11	x	1.12
O (s-1)	-	0.19	(PT)	(PT)	0.54	x

[a][112] [b][148]

D'après la Figure III-3, représentant le chemin d'absorption le plus probable pour la surface {110} avec le profil de diffusion vers le cœur, là encore, l'effet de relaxation de surface sur l'énergie de migration est limité aux premiers sites de subsurface. Pour atteindre O(s-3) à partir

de O(s-1), la barrière d'énergie[29] à franchir est de 0,38 eV. Alors que l'énergie de migration à fournir pour occuper les autres sites octaédriques est proche de 0,42 eV. Cette dernière, légèrement plus élevée que dans le cas de la supercellule Ni{100}, reste cohérente avec les valeurs numériques et expérimentales de diffusion à cœur. Concernant le processus de désorption, de O(s-1) vers un site d'adsorption PT, une énergie de migration de 0,19 eV est requise.

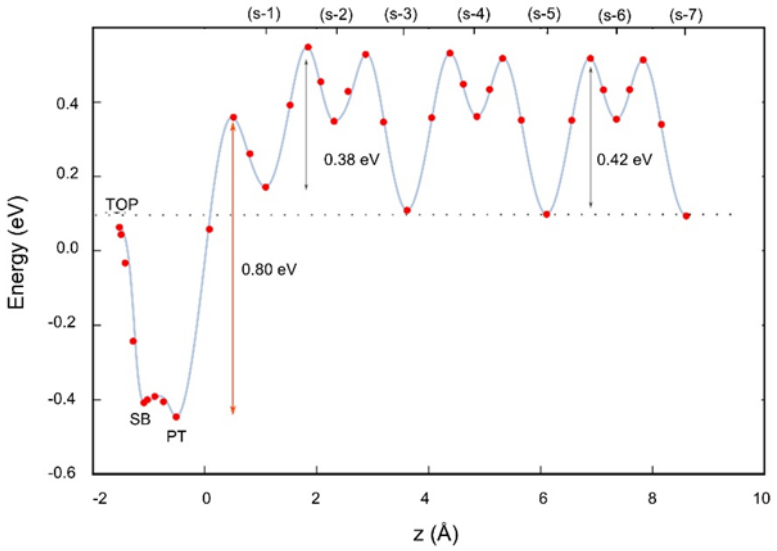


Figure III-3: Atomic H diffusion path in Ni {110} from a Top site towards the slab center (bulk-like), z position represents the H distance to the surface along $\vec{c}$. The grey dotted line corresponds to the {110} oriented bulk solution enthalpy.

III.2.3. Ni{111}

Le profil de diffusion pour l'orientation {111} est légèrement plus complexe. Pour la supercellule Ni{111}, le long de l'axe $\vec{c}$, deux sites T existent entre deux positions O, (I.4.1). Ceux-ci sont situés à 25 % et 75 % de la distance O-O projetée sur $\vec{c}$, les sites T sont ainsi notés : s-0,75, s-1,25, s-1,75, etc. (Table III-7). Nous présentons ici principalement le chemin impliquant le deuxième type de site T puisqu'aucune différence majeure n'a été observée dans le comportement de diffusion à l'approche du volume, en dehors de l'asymétrie du profil qui sera évoquée. D'après les résultats de migration de surface rapportés en Table III-8, à partir d'un site Top, l'hydrogène peut tomber spontanément dans un site FCC proche pour une surface {111} en raison de la barrière d'énergie négligeable. Le chemin de diffusion vers le deuxième site le plus stable, HCP, passe au préalable par un site B de transition [150]. L'énergie d'absorption de l'hydrogène depuis un site FCC est de 0,80 eV. Cette valeur est en accord avec celles rapportées dans la littérature [112,148,150]. Le chemin d'absorption Top-FCC-O(s-1) est représenté en traits pleins sur la Figure III-4. Une autre possibilité est l'absorption de l'hydrogène par un site HCP, via le 1er site

[29] Valeur a été obtenue pour une erreur de force inférieure à 0,05 eV/Å sur chaque image

tétraédrique de subsurface T(s-0,75) suivi de O(s-1), représenté en ligne pointillée bleue foncé sur la Figure III-4. Ce chemin est néanmoins beaucoup moins probable car T(s-0.75) est très instable en raison de la proximité de la surface. Si bien que nous avons été contraints de fixer les positions des atomes Ni et H afin de calculer la solubilité de l'hydrogène en cette position (Table III-7), conduisant à une force totale supérieure à nos critères de convergence (cf. Chapitre II). Pour autant, les valeurs d'énergie et d'enthalpie de mise en solution obtenues de cette manière sont très proches de celle rapportée par Greeley *et al.* [150].

Table III-7: Solution energies and enthalpies (eV) of atomic H for the first {111} subsurface sites depending on the supercell relaxation conditions. (*) corresponds to a system where H and Ni positions were fixed due to convergence troubles.

	fixed slab volume	***relaxed slab volume***	***Greeley et al.*** *[150]*
O (s-1)	0.105	0.129	0.10
T(s-0.75) under HCP	0.25 *	0.27 *	0.23
T(s-1.25) under Top	0.392	0.413	0.36
O (s-2)	0.128	0.152	0.17
T(s-1.75) on the top of a Ni atom	0.404	0.436	0.41
T(s-2.25) under a Ni atom	0.373	0.406	0.41

Table III-8: {111} Surface migration energies and absorption energies (eV) of atomic H.

To / ***From***	***Top***	***FCC***	***HCP***	***Bridge***	***T (s-0.75)***	***O (s-1)***	***T (s-1.75)***
Top	x	0.00	(B)	(FCC)	-	(FCC)	-
FCC	0.57	x	(B)	0.15 *0.150* [a]	-	0.80 *0.837* [b] *0.88* [c]	-
HCP	(B)	(B)	x	0.13 *0.12* [b]	0.8	(T)	-
Bridge	-	0.00	0.00	x	-	(FCC)	-
T (s-0.75)	-	-	0.0	-	x	0.2	-
O (s-1)	(FCC)	0.14 *0.17* [c]	(T)	(FCC)	0.32	x	0.51 *0.52* [c] *1.12* [b]
T (s-1.75)	-	-	-	-	-	0.21 *0.21* [c]	x

[a][112] [b][148] [c][150]

Une fois en position O(s-1), l'énergie de migration de l'hydrogène pour atteindre le deuxième site octaédrique O(s-2) passant par T(s-1,75) est plus élevée que dans le nickel massif, contrairement à ce qui a été observé pour le Ni {100} et {110}. Tandis que pour atteindre le troisième site O l'énergie de migration atteint 0,43 eV, avant de se stabiliser autour de 0,45 eV, dessinant localement un saut plus facile pour l'hydrogène avant de se comporter comme dans le cœur (Figure III-4). Comme également rapporté par Greeley et al., l'autre voie possible pour l'hydrogène en O(s-1) est d'atteindre un site T(s-1,25) avant O(s-2). Cependant, nos calculs NEB O(s-1)-T(s-1,25) n'ont jamais convergé pour les critères de force choisis avec la densité de maillage des points k imposée, contrairement au saut T(s-1,25)-O(s-2) qui implique une énergie d'activation de 0,23 eV. Ce problème de convergence a été observé de manière similaire pour les sauts O(s-2)-T(s-2,25) et O(s-3)-T(s-3,25) mais pas pour les autres. Nous avons décidé néanmoins de représenter ce chemin alternatif (la ligne pointillée sur la Figure III-4) avec les résultats dont l'erreur était la plus proche du critère de convergence pour discuter de l'asymétrie énergétique globale observée pour les deux chemins de diffusion.

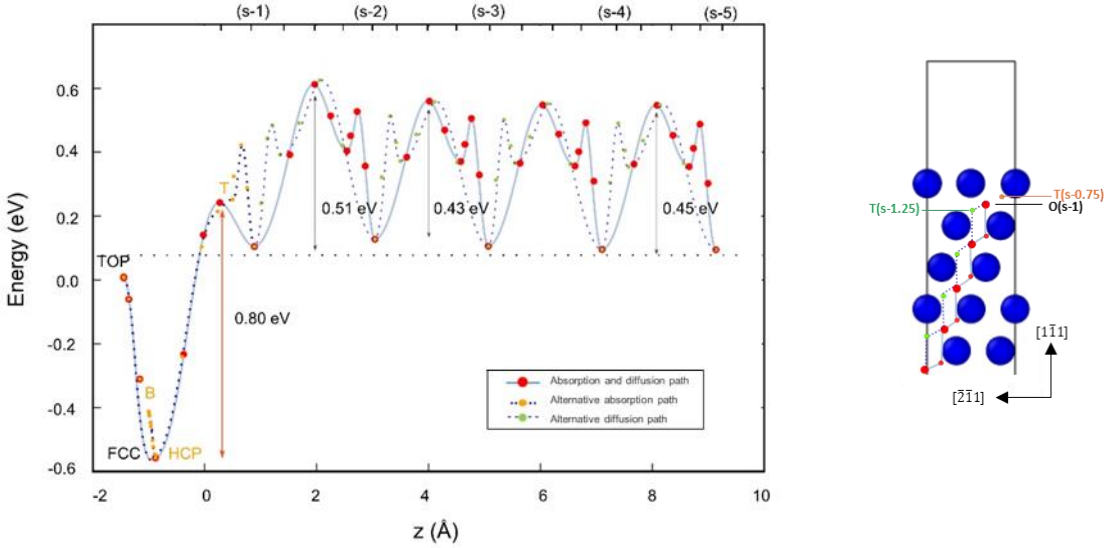


Figure III-4 : Atomic H diffusion path in Ni {111} from a Top site towards the slab center (bulk-like), z position represents the H distance to the surface along $\vec{c}$. The grey dotted line corresponds to the {111} oriented bulk solution enthalpy. On the right is represented the corresponding profiles in the half {111} slab.

Cette asymétrie, caractéristique de l'orientation {111} a également été mentionnée par Greeley *et al.* avec une énergie de migration de 0,52 eV et 0,26 eV pour respectivement les trajets O(s-1)-T(s-1,75) et O(s-1)-T(s-1,25) [150]. Celle-ci est due au fait que pour chaque saut O-O de cette orientation une section O-T est exactement selon l'axe $\vec{c}$ (dans la direction $[\bar{1}1\bar{1}]$), et l'autre dans la direction $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ décrivant un angle de 30° par rapport à l'horizontale. Ce deuxième type de saut est presque parallèle à la surface et implique une énergie de migration plus faible. Cependant, l'asymétrie ne correspond pas à un effet de la surface puisque nous avons constaté le même comportement pour la même supercellule sans vide. Il s'agit d'un effet du taux de recouvrement

en hydrogène imposé et coïncidant avec la direction de la diffusion, amenant à une forte interaction entre hydrogènes passant simultanément le premier point de col. Alors que le second point de col n'est pas impacté par le taux de recouvrement, la diffusion se faisant parallèlement à la surface. La même asymétrie est également observée par calculs EAM pour le même slab Ni{111} et disparait pour des slabs plus grands (plusieurs milliers d'atomes). De cette asymétrie résulte une énergie de migration à cœur supérieure à celle des autres orientations. Toutefois, en faisant la moyenne des énergies des deux points de col impliqués dans le saut O(s-3)-O(s-4), on obtient une barrière énergétique moyenne de 0,42 eV qui est en meilleur accord avec les valeurs de référence [35,59]. En utilisant ce même raisonnement pour le premier et deuxième saut O-O, les énergies de migration respectives deviennent alors 0,46 eV et 0,39 eV.

III.2.4. Orientation impact on subsurface diffusion

Grâce aux barrières énergétiques mises en évidence dans la section précédente, nous avons évalué numériquement le chemin d'absorption et de diffusion le plus probable pour que l'hydrogène atteigne le nickel massif à 0K à partir des surfaces {100}, {110} et {111}. Il est apparu qu'à partir de la position initiale du site Top (occupé lors d'un chargement électrochimique cathodique), l'hydrogène atteindra nécessairement un site de symétrie supérieure avant son absorption vers le premier site O sous la surface (s-1). Cependant, les valeurs d'énergie de migration obtenues dans cette étude sont valables pour le taux de recouvrement étudié (1/4). C'est-à-dire que d'autres sites d'adsorption pourraient également être occupés pour des taux de recouvrement plus élevés, impactant en conséquence les énergies d'absorption. De plus, les énergies de migration de l'hydrogène pourraient être plus favorables à la diffusion de subsurface en parallèlement aux surfaces étudiées, comme en témoignent certaines sections O-T de l'orientation {111}. Pour l'orientation {100}, la symétrie du système par rapport à la diffusion fait que toutes les barrières d'énergie ont été calculées. Seule la diffusion en subsurface depuis les sites O(s-1) vers T(s-1,5), et inversement, est significativement plus favorable. Demeure à identifier la diffusion parfaitement parallèle à la surface existant pour l'orientation {110}. Si celle-ci n'a pas été investiguée par DFT, nous l'avons prise en compte dans Chapitre V dans l'étude par potentiels empiriques EAM de la diffusivité de l'hydrogène aux abords d'une marche.

Basé sur l'application de la théorie des états de transition d'Eyring [83] à la diffusion interstitielle dans les métaux, le coefficient de diffusion peut s'écrire [35,78]:

$$D = n\beta d^2\Gamma \qquad \textit{Equation III-4}$$

avec n le nombre de sites octaédriques les plus proches voisins pour l'atome interstitiel (12 pour les métaux fcc), β correspond à la probabilité qu'un saut vers un site octaédrique le plus proche soit dans la direction de diffusion considérée (i.e. perpendiculaire à la surface), et enfin d est la projection de la distance de saut dans la direction de diffusion. Γ est défini comme la fréquence de

saut entre deux sites voisins les plus proches et est égal à l'inverse du temps de séjour moyen évoqué par Wert et Zener. Dans notre cas d'étude, même en position de subsurface, $n\beta d^2 = a_{lat}^2$ comme l'illustre le tableau ci-contre avec a_{lat} le paramètre de maille du nickel (Table III-9). A basses températures, la fréquence de saut Γ peut s'écrire [35] :

$$\Gamma = k_B T exp\left(-\frac{\left(\Delta E_{mig} + \Delta E_{ZP}\right)_{TS-O}}{k_B T}\right)/h \qquad \textit{Equation III-5}$$

Où h est la constante de Planck et ΔE_{ZP} correspond à la correction d'énergie de point zéro à cette barrière énergétique, nécessitant la réalisation de calculs de phonons que nous n'avons pas encore entrepris à ce stade. Wimmer *et al.* ont trouvé une correction ZPE de 0,038 eV pour le nickel massif, tandis que Metsue *et al.* l'ont identifiée à 0,05 eV [35,59]. Pour l'hydrogène en subsurface {111} Greeley *et al.* ont obtenu une correction ZPE autour de 0,03 eV [150]. Ces valeurs relativement proches ont pourtant été obtenues pour différentes supercellules, différentes concentrations en hydrogène et différents maillages de l'espace réciproque. Ayant travaillé dans notre étude avec les mêmes concentrations pour chaque orientation et à densité de maillage équivalentes, nous avons fait le choix de considérer que la correction ZPE est la même pour un atome H en subsurface ou à cœur d'un slab orienté (« bulk »). Cette approximation nous permet d'établir d'ores et déjà à 0 K et pour chaque orientation le rapport du coefficient de diffusion de l'hydrogène entre en subsurface *vs*. à cœur :

$$\frac{D_{sub}}{D_{bulk}} = \frac{\Gamma_{sub}}{\Gamma_{bulk}} \cong \exp((-\Delta E_{mig}^{sub} + \Delta E_{mig}^{bulk})/k_B T) \qquad \textit{Equation III-6}$$

Afin d'évaluer le rapport local pour les trois orientations cristallographiques étudiées, nous avons utilisé T = 291 K en supposant qu'à température ambiante les processus de diffusion restent proches de ceux à 0 K (l'effet tunnel n'étant pas exploré ici). Pour les orientations {100} et {110}, ce rapport n'a été établi que pour le premier site octaédrique de subsurface (Table III-10), celui-ci impliquant une énergie de migration significativement différente de celle à cœur. Pour l'orientation {111}, les deux premières couches atomiques présentent une énergie de migration différente vers le cœur, ce qui explique la plus grande extension spatiale pour cette orientation et les deux valeurs de rapport de fréquence de saut en Table III-10.

Table III-9 : D prefactor values for the three O(s-1) sites investigated.

	{100} slab O(s-1)	***{110} slab O(s-1)***	***{100} slab O(s-1)***
Diffusion direction	$[00\bar{1}]$	$[0\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}1\bar{1}]$
n	*8*	*7*	*9*
β	$^4/_8$	$^4/_7$ $^1/_7$	$^3/_9$
d	$^{a_{lat}}/_2$	$^{a_{lat}}/_{2\sqrt{2}}$ $^{a_{lat}}/_{\sqrt{2}}$	$^{a_{lat}}/_{\sqrt{3}}$
$n\beta d^2$	${a_{lat}}^2$	${a_{lat}}^2$	${a_{lat}}^2$

Table III-10 : Local acceleration of H diffusion. The values in brackets for {111} orientation refer to the corresponding mean migration energies by erasing the TS sites' energy asymmetry.

Crystallographic orientation	***Spatial extension of diffusion acceleration***	ΔE_{mig}^{sub}	ΔE_{mig}^{bulk}	$\frac{\Gamma_{sub}}{\Gamma_{bulk}}$
{100}	0.4 nm	0.34 eV	0.40 eV	9.8
{110}	0.4 nm	0.38 eV	0.42 eV	5.5
{111}	0.6 nm	0.51 eV (0.46) 0.40 eV (0.39)	0.45 eV (0.42)	0.1 (0.2) 2.2 (3.2)

D'après le tableau ci-dessus (Table III-10), si l'on peut certes parler d'une diffusivité supérieure de l'hydrogène en proches surfaces {100} et {110}, ce phénomène est moins net pour l'orientation la plus compacte. En effet, la fréquence de saut de l'hydrogène est dans un premier temps 10 fois moindre en 1ère couche de subsurface {111} qu'à cœur avant d'être trois fois plus élevée pour le second saut puis de se stabiliser. De plus, l'accélération est plus marquée pour l'orientation {100} et limitée spatialement aux deux ou trois premières couches atomiques pour les trois orientations. L'analyse à température finie demeure toutefois à réaliser afin d'identifier comment les vibrations thermiques affectent cette anisotropie de diffusivité en subsurface.

III.3. Surface impact on local hydrogen solubility

Nous souhaitons à présent évaluer l'effet des surfaces orientées {100}, {110} et {111} sur la solubilité de l'hydrogène dans les sites octaédriques en fonction de leur profondeur. Dans le Chapitre 1 nous avons vu que l'enthalpie de mise en solution peut être décomposée en différentes contributions élastiques et chimiques [17]. Travaillant ici avec le même matériau, nous formulons dans un premier temps l'hypothèse que la contribution chimique ne jouera pas un rôle majeur dans l'évolutivité de la solubilité et nous nous concentrons sur l'évolution de la contribution élastique.

III.3.1. Octahedral sites geometry and local elastic energy calculations

La solubilité locale de l'hydrogène sous l'action d'un champ de déformation est souvent pertinemment décrite par la contribution hydrostatique des contraintes qui s'y exercent [71,347–351]. Nous nous sommes alors attachés à caractériser précisément la géométrie de chaque site octaédrique, et *a fortiori* leur volume. Comme schématisé sur la Figure III-5, les atomes de nickel qui les définissent sont positionnés selon les directions cristallographiques [100], [010] et [001]. En utilisant la méthode de Voronoï, le volume disponible de chaque site peut être facilement évalué. A titre de référence, pour des structures de nickel non contraintes, ces sites présentent une forme cubique et un volume de 5,46 $Å^3$ lorsqu'ils sont vides et de 5,81 $Å^3$ en présence d'hydrogène. Un changement de volume traduit l'effet de la contribution hydrostatique du champ

de déformation, tandis qu'un écart par rapport à la géométrie cubique (*i.e.* les axes ne correspondent plus aux directions [100], [010] et [001]) représente une contribution de cisaillement. Cette dernière pourrait toutefois être non négligeable en proche surface, comme cela a été prouvé à proximité des joints de grains [71] et des cœurs de dislocations [352]. Afin de pouvoir l'évaluer, nous avons dans un premier temps ré-exprimé les positions des atomes de nickel relaxés de chaque slab dans une base commune orthonormée ($\vec{e}_1$, $\vec{e}_2$, $\vec{e}_3$) dont les vecteurs sont orientés dans les directions [100], [010] et [001].

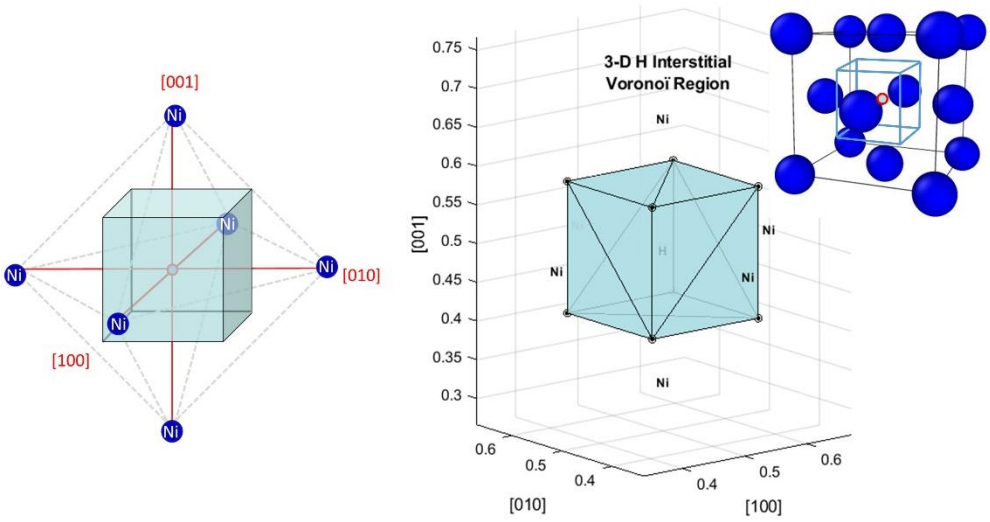
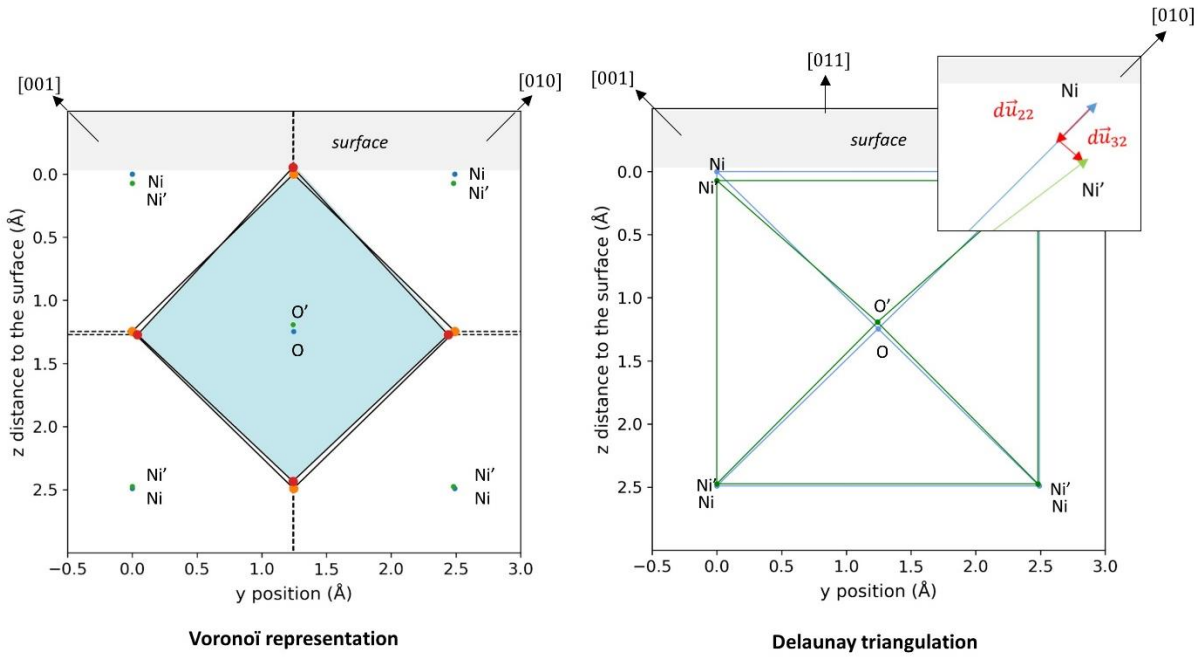


Figure III-5: Schematic representations of an octahedral site in unstressed nickel conventional lattice using Delaunay triangulation (grey dotted lines), with the associated Voronoï volume (blue cubic shape) and the crystallographic axes. The corresponding sketches for O(s-1) sites of the three oriented slabs are represented in Annex 10.

Les enthalpies de mise en solution de l'hydrogène utilisées pour calculer la solubilité locale cachent deux phénomènes énergétiques d'origine élastique : le déplacement des atomes de nickel dû à la relaxation de surface (i.e. la déformation initiale des sites octaédriques), et leur propension à s'accommoder pour héberger un hydrogène en site interstitiel. Celle-ci pouvant être plus ou moins élevée que dans le nickel massif compte tenu de la présence de vide à proximité. Deux étapes d'analyse ont alors été nécessaires pour découpler les contraintes locales induites par chacun de ces processus. La première étape a donc été d'évaluer la déformation locale des sites octaédriques sans hydrogène en fonction de leur distance aux surfaces {hkl} (étape 1, présentée en Figure III-6a), prenant comme référence le site octaédrique de la maille conventionnelle du nickel non contraint ($V_{O_{bulk}}$). Nous avons déterminé le champ de déplacement local $\vec{u}$ généré par chaque surface avec les positions Ni obtenues après calculs de relaxation. Cela a conduit à la matrice de déformation associée $\bar{\bar{\epsilon}}$ exprimée dans le cadre de faibles déformations :

$$\bar{\bar{\epsilon}} = \frac{1}{2}(\nabla\vec{u} + \nabla\vec{u}^T) = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{pmatrix}_{(\vec{e_1},\vec{e_2},\vec{e_3})} \qquad \textit{Equation III-7}$$

a)



b)

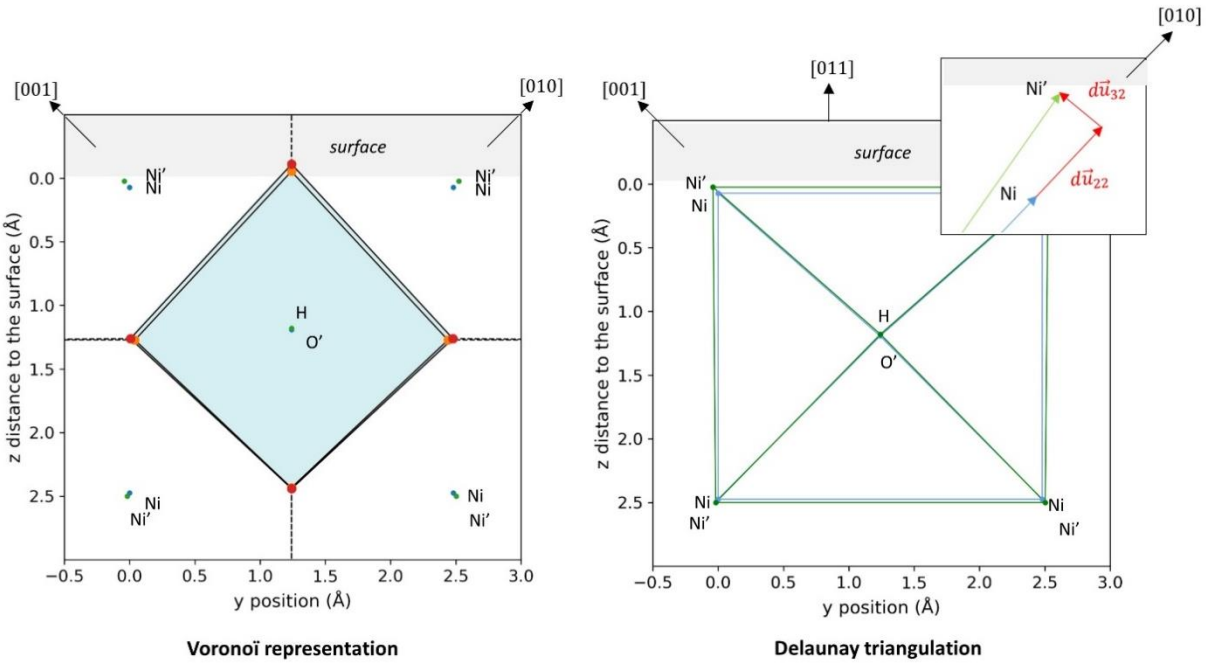


Figure III-6: 2D-scheme of an (s-1) vacant site in case of {110} surface representing step 1: assessing the volume and the shape change of the octahedron due to the surface, without hydrogen. Voronoï representation enables to see the available volume, while Delaunay triangulation permits to visualize the displacement field components in $(\vec{e_1}, \vec{e_2}, \vec{e_3})$ base. Ni represent the atoms positions of the reference (blue) [= site in unstressed nickel conventional cell] and Ni' (green) represent the atoms of the investigated z-site, with the respective centers O and O'. b) Step 2: assessing the volume and the shape change of the octahedron due to hydrogen insertion. Ni now represent the atoms positions of the reference (blue) [= equivalent z-site without H] and Ni' (green) represent the same atoms displaced by H.

Nous avons supposé que la déformation était la même pour tous les sites à une même distance z de la surface, de sorte que nous l'avons évaluée pour un seul site octaédrique à une position z donnée. Les contributions hydrostatiques et de distorsion (= cisaillement) à l'énergie élastique locale E_{el} de ces sites ont été estimées en raison de leur changement de forme et de volume, faisant l'approximation d'une élasticité isotrope. L'énergie élastique volumique est donnée par la relation suivante :

$$E_{el} = \oint \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} = \frac{1}{2}\sigma_{ij}\epsilon_{ij} \qquad \textit{Equation III-8}$$

Cette énergie peut être décomposée en contributions hydrostatiques E_{el}^{m} et de distorsion E_{el}^{d} :

$$E_{el} = E_{el}^{m} + E_{el}^{d} \qquad \textit{Equation III-9}$$

Où chacun de ces termes peut être exprimé :

$$E_{el}^{m} = \frac{3}{2}\sigma_m\epsilon_m = \frac{9K}{2}[\epsilon_m]^2, \qquad with\ \epsilon_m = \frac{1}{3}Tr(\bar{\bar{\epsilon}}) = \frac{\sigma_m}{3K} \qquad \textit{Equation III-10}$$

$$E_{el}^{d} = \frac{1}{2}\sigma_{ij}^{d}\,\varepsilon_{ij}^{d} = \mu\epsilon_{ij}^{d}\epsilon_{ij}^{d} = \frac{3}{2}\mu\left[\epsilon_{eq}^{d}\right]^2, \qquad with\ \sigma_{ij}^{d} = 2\mu\epsilon_{ij}^{d} \qquad \textit{Equation III-11}$$

Ces énergies volumiques ont finalement été multipliées par le volume du site octaédrique du nickel de référence ($V_{O_{bulk}}$). K et μ sont respectivement les modules de compressibilité (Bulk modulus en anglais) et de cisaillement du nickel, ϵ_m exprime le changement de volume par rapport au site de référence, et ϵ_{eq}^{d} la déformation équivalente de Von Mises généralisée :

$$\epsilon_{eq}^{d} = \sqrt{\frac{2}{3}\varepsilon_{ij}^{d}\varepsilon_{ij}^{d}} = \frac{2}{3}\frac{\sqrt{(\epsilon_{11}-\epsilon_{22})^2 + (\epsilon_{22}-\epsilon_{33})^2 + (\epsilon_{11}-\epsilon_{33})^2 + 6(\epsilon_{12}^2 + \epsilon_{23}^2 + \epsilon_{13}^2)}}{\sqrt{2}} \qquad \textit{Equation III-12}$$

Pour la seconde étape, la même procédure a été suivie mais cette fois pour évaluer la capacité de ces sites à accueillir un atome d'H (étape 2, présentée en Figure III-6b). En d'autres termes, les sites analysés lors de l'étape 1 sont devenus la nouvelle référence pour eux-mêmes lorsqu'un atome d'hydrogène y est inséré. En utilisant le champ de déplacement identifié après les calculs de relaxation, la matrice $\bar{\bar{\epsilon}}$ correspondante donne par extension l'excès local d'énergie d'origine élastique dû à l'insertion de H[30]. Le volume utilisé ici pour les calculs d'énergie est celui de référence pour chaque site (*i.e.* site équivalent sans H, V_O).

[30] Notons que pour cette deuxième étape les matrices de déformation ont été systématiquement corrigées de la différence entre les matrices de déformation liées à l'insertion d'un atome d'hydrogène des supercellules orientées sans vide (« bulks » orientés, cf. Figure III 1) et la supercellule (3×3×3) de la maille conventionnelle. En effet, certaines divergences ont été observées alors que la même matrice de déformation était attendue pour les « bulks » orientés. Ces différences pourraient être liées au maillage des points k pris sciemment avec la même densité pour tous nos systèmes, alors pour les orientations

III.3.2. Surface induced displacement field and local elastic energy

En suivant les différentes étapes mentionnées, nous avons obtenu les déformations hydrostatiques et de cisaillement, respectivement ϵ_m et ϵ_{eq}^d, et les énergies élastiques locales associées pour chaque site octaédrique. Puisque $\epsilon_m = \Delta V_O / 3V_{O_{bulk}}$ avec $\Delta V_O = V_O - V_{O_{bulk}}$ les dilatations volumiques locales ont été calculées en utilisant la valeur de référence $V_{O_{bulk}}$= 5.46Å^3. La Figure III-7a) révèle que tous les sites sont en compression, à l'exception du (s-2) pour l'orientation {110} dont la dilatation locale a déjà été mentionnée en Table III-3 (Δd_{23}). Ce site est aussi l'un des plus déformés avec le (s-2) de l'orientation {100}. L'énergie élastique locale pour le site de subsurface (s-1) de l'orientation {110} est près de 10 fois plus élevée que les autres en raison de sa forte compression. Les autres sites (s-1) sont également les plus impactés, mais cinq fois moins, et le site {110} (s-2) pourrait être en mesure d'héberger un atome d'hydrogène plus facilement que le site octaédrique de référence. Le rapport de chacune des contributions (hydrostatique et de distorsion) est présenté en Figure III-8 et montrent que les sites octaédriques dont le volume est supérieur à celui du nickel massif du fait de la relaxation de surface sont ceux dont le poids du cisaillement sur l'énergie élastique locale est le plus élevé. Toutefois, cette contribution de cisaillement est surtout pertinente pour les sites (s-2) susmentionnés car les énergies élastiques internes sont négligeables pour les sites de profondeur supérieure à 3 Å avec une valeur inférieure à 0,35 meV (Figure III-7b).

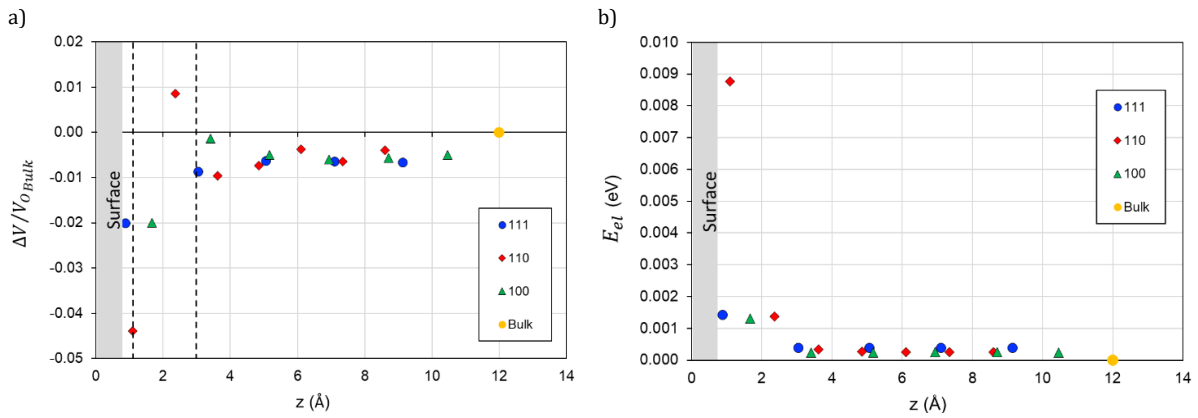


Figure III-7: a) Local volume dilatation of O sites depending on their z-distance to {100}, {110} and {111} surfaces and b) associated internal elastic energies, compared to the unstressed bulk reference (O site in relaxed conventional cell).

différentes de l'orientation {100} conventionnelle un maillage plus dense pourrait être requis pour caractériser précisément les champs de déplacement. De plus, la concentration en H était différente pour chaque slab orienté, et avec une densité beaucoup plus élevée dans les directions $\vec{a}$ et $\vec{b}$ que dans la direction $\vec{c}$. A l'inverse, pour la supercellule de la maille conventionnelle (3×3×3), la densité en hydrogène était exactement la même dans les trois directions. Cette correction, demeurant légère, nous permet toutefois de comparer les matrices de déformation de chaque orientation à une référence commune.

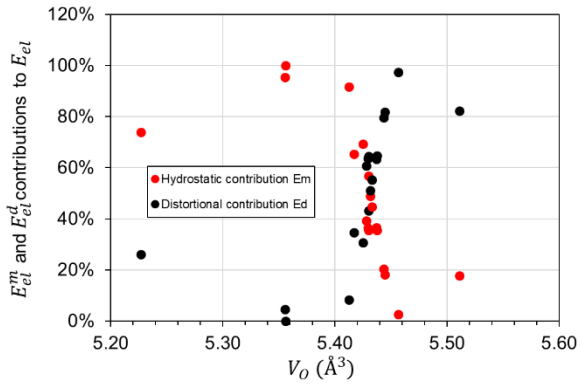


Figure III-8: Distortional and hydrostatic contributions to local elastic energy depending on the sites volume.

Avec cette première étape, nous avons donc identifié l'état initial de chaque site O en fonction de leur distance aux surfaces étudiées. Par ailleurs, un parallèle peut être établi entre ces valeurs de compression, toutes comprises entre -0,045 et -0,005, et celles observées à proximité d'une mono-lacune dans le nickel massif (entre -0,037 et -0,005) [349]. L'effet d'une surface en terme de déformation hydrostatique induite est du même ordre de grandeur que l'effet d'une lacune sur les sites octaédriques avoisinant. La même remarque s'applique à son étendue spatiale puisque le champ de déplacement devient négligeable au-delà d'une distance de 6 Å depuis le cœur d'une lacune. Elle coïncide avec la portée de l'accélération de la diffusion mentionnée précédemment. De plus, nous observons entre 1 et 3 Å de profondeur (Figure III-7a) la même classification entre les orientations cristallographiques que Metsue *et al.* ont obtenu pour les sites octaédriques le long de ces directions depuis le cœur d'une lacune [349].

III.3.3. Hydrogen induced displacement field and local elastic energy

Dans cette deuxième partie nous avons calculé le volume final des sites octaédriques suite à l'incorporation d'un H, leur variation relative par rapport à leur état initial (sans H), leur éventuelle distorsion par rapport à leur forme cubique à l'équilibre dans le nickel massif ($V_{H\,bulk}$) et le surplus d'énergie d'origine élastique local associé qu'il faut apporter à l'hydrogène pour occuper ces sites. Tout d'abord, comme présenté sur la Figure III-9a) le volume final de chaque site octaédrique V_H en fonction de leur profondeur présente le même profil que le profil de dilatation locale observé à l'étape 1 (Figure III-7a). En effet, le rapport $V_H/V_0 \approx 1{,}07$ a été respecté pour la plupart des sites, ceci explique le comportement linéaire de la Figure III-9b). Cependant, on remarque que pour les sites {111} et {110} (s-1), le ratio était beaucoup plus élevé. Cela signifie que, à partir de leur propre volume initial V_0, leur dilatation $(V_H\text{-}V_0)/V_0$ était beaucoup plus élevée que dans les autres sites, comme suggéré dans le prélude de cette partie. L'énergie élastique associée à ces sites est alors logiquement plus élevée que pour l'hydrogène occupant d'autres positions (Figure III-9c). Nous remarquons également que pour la grande majorité des sites O, les

contributions hydrostatiques ont largement dépassé celles de distorsion (Figure III-9d). Seuls les deux premiers sites de subsurface {110} ne peuvent être entièrement représentés par leur changement de volume.

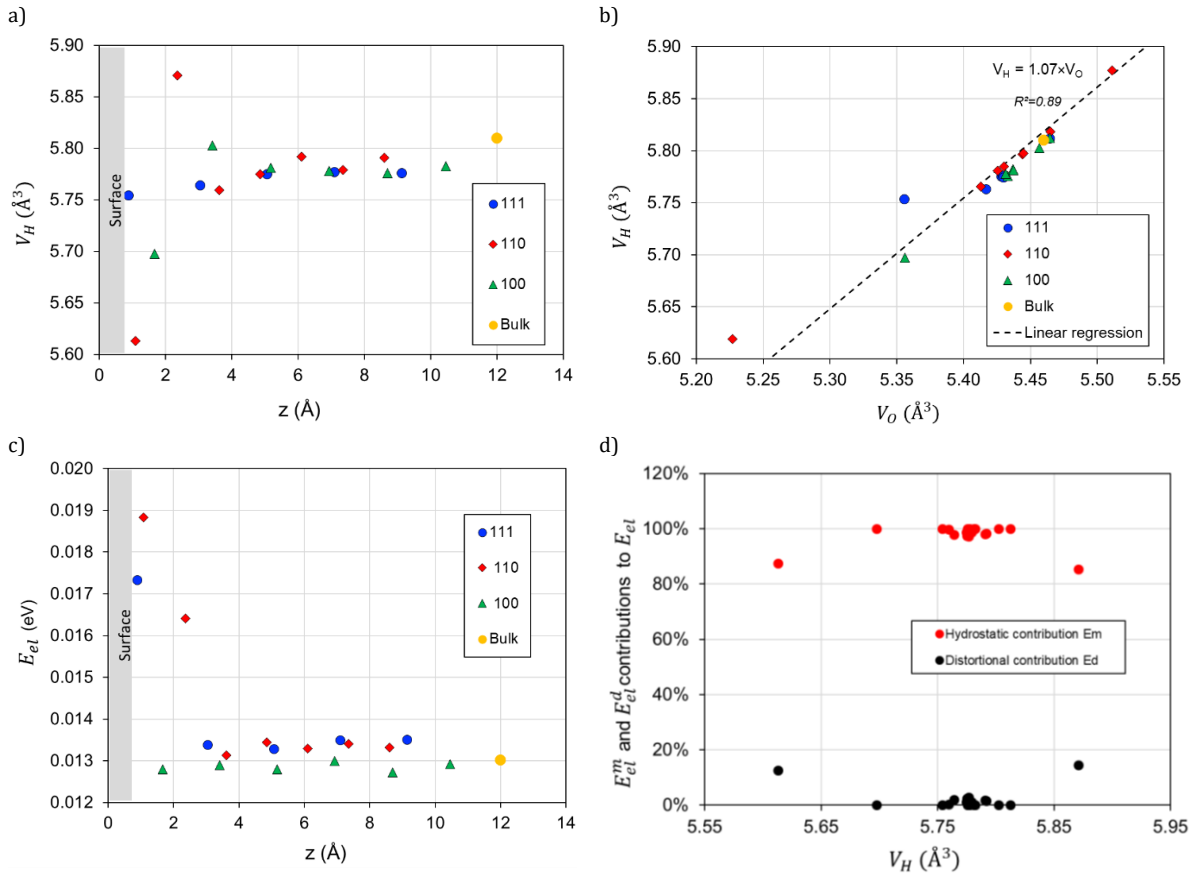


Figure III-9 : a) Octahedral sites volume with hydrogen as a function of their distance to the surface. b) Evolution between of the octahedral sites volume with hydrogen compared to the corresponding empty volume. c) Local elastic energy felt by a hydrogen atom depending on the host O-site distance to the surface. d) Distortional and hydrostatic contributions to local elastic energy depending on the site volume hosting a hydrogen atom.

Concernant l'orientation {100}, le rapport V_H/V_O a été parfaitement conservé pour chaque site. Il est également remarquable que la position O(s-2) {100} présente le volume le plus proche de la valeur de référence 5,81 Å^3 dans le nickel massif ($V_{H_{bulk}}$). Enfin, même si au centre de chaque slab orienté le volume V_H est inférieur de 0,02 Å^3 à $V_{H_{bulk}}$, toutes les énergies d'origine élastiques locales convergent vers celle du nickel massif à moins de 1 meV près (« Bulk » en Figure III-9c). Cependant, la valeur d'énergie élastique locale due à l'incorporation d'un atome d'hydrogène à cœur correspond à peine à 14% de l'enthalpie de mise en solution ΔH_{sol}^{bulk} associée (Figure III-10). Ce résultat peut être mis en vis-à-vis de celui de Aydin *et al.* [17] présentant que l'énergie élastique ne contribue qu'à hauteur de 10% de l'enthalpie de mise en solution, 90% étant imputable à une origine chimique. Néanmoins, leur résultat était obtenu par calcul DFT sur l'ensemble de leur système, et non seulement sur le site interstitiel qui accueille l'hydrogène, incluant donc les

interactions élastiques à longue distance, ce qui n'est pas le cas ici. De plus, outre les valeurs, cela n'explique pas que les profils d'enthalpie de mise en solution $\Delta H_{sol}(z)$ calculés par DFT à l'aide de l'Equation III-3 (Figure III-10) soient différents des profils d'énergie élastique locale E_{el} (Figure III-9c), en particulier pour les sites O(s-1) des orientations {100} et {111}. Cela met en évidence l'importance de l'exploration du champ de déformation à plus longue portée, et pas seulement des six atomes de Ni composant l'octaèdre.

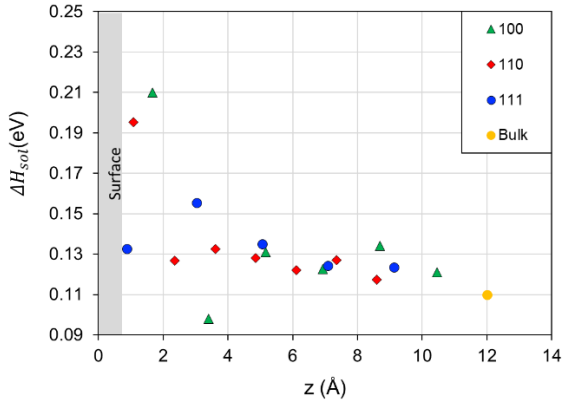


Figure III-10 : Hydrogen solution enthalpy evolution with the depth (z) of O sites.

III.3.4. From local geometry to long range interactions energy

III.3.4.1. Solution enthalpy vs. local volume

Compte tenu de la différence d'amplitude entre $\Delta H_{sol}(z)$ et l'énergie d'origine élastique locale E_{el}, nous avons décidé dans un premier temps d'exprimer directement la solubilité de l'hydrogène en fonction du volume local, les contraintes hydrostatiques liées à son insertion étant majoritaires (Figure III-9d). D'une part, la solubilité de l'hydrogène atomique $s(z,T)$ dans chaque site octaédrique à une position z et une température T données est liée à l'énergie d'incorporation associée $\Delta H_{sol}(z)$ par la loi de Sieverts :

$$s(z,T) = \sqrt{\frac{p_{H_2}}{P_{o_{H_2}}(T)}}\, e^{\frac{-\Delta H_{sol}(z)}{k_B T}} \qquad \textit{Equation III-13}$$

Cette relation nous permet une première estimation[31] pour chaque site du ratio de solubilité local de l'hydrogène à température ambiante (300K) par rapport à la solubilité dans un site octaédrique dans le nickel massif $s_o(T)$:

$$\frac{s(z,T)}{s_o(T)} = \exp\left(\frac{\Delta H_{sol}^{bulk} - \Delta H_{sol}(z)}{k_B T}\right) \qquad \textit{Equation III-14}$$

[31] Comme pour les calculs de diffusion, la contribution thermique par calculs de phonons sera déterminée par la suite. Il s'agit d'une première approche.

D'après l'expression du potentiel chimique de l'hydrogène sous l'action d'un champ de contraintes hydrostatiques $\sigma_m(z)$, le rapport de solubilité local peut également s'exprimer comme suit [64,349]:

$$\frac{s(z,T)}{s_o(T)} = \exp\left(\frac{\overline{v_H}\,\sigma_m(z)}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\overline{v_H}\,K}{k_B T}\frac{\Delta V}{V}\right) \qquad \textit{Equation III-15}$$

Où $\overline{v_H}$ est le volume molaire partiel d'hydrogène, représentant la dilatation globale du volume lorsqu'un atome d'hydrogène est inséré à cœur du nickel, et où $\Delta V/V = (\mathrm{V_H} - V_{H\,bulk})/\,V_{H\,bulk}$ représente ici la dilatation d'un site accueillant un atome d'hydrogène par rapport au volume de référence dans le nickel massif ($V_{H\,bulk}$ =5,81 Å^3). En combinant les deux dernières équations, nous obtenons :

$$\Delta H_{sol}(z) = -\overline{v_H}\,K\frac{\Delta V}{V} + \Delta H_{sol}^{bulk} \qquad \textit{Equation III-16}$$

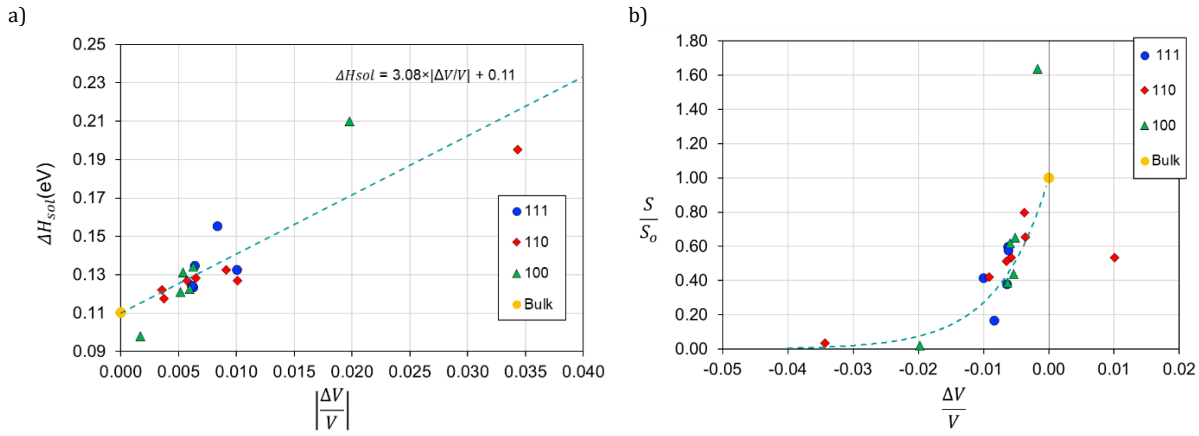


Figure III-11: a) H insertion energy depending on the local volume dilatation. b) The corollary representation using the solubility ratio.

Comme l'ont fait précédemment Zhou *et al.* et Li et al. à proximité de différentes familles de joints de grains [11,351], l'évolution de l'enthalpie d'insertion de l'hydrogène a été représentée en fonction de la dilatation relative des sites en Figure III-11a). Toutes orientations confondues, la pente moyenne qui en résulte est de 3,08 eV. La représentation équivalente en termes de ratio de solubilité calculé avec l'Equation III-14 est illustrée en Figure III-11b). D'après l'Equation III-16 et ayant identifié $\overline{v_H}$ =2.25 10^{-3} ± 0.04 nm^3/at. au sein des bulks orientés nous pouvons remonter à une estimation du valeur moyenne de module de compressibilité K du nickel égale à 219 GPa [32].

[32] Notons qu'une représentation d'après les volumes relatifs des sites avant insertion de l'hydrogène, soit $\Delta V/V = (\mathrm{V_O} - V_{O\,bulk})/\,V_{O\,bulk}$, donne une estimation K =171 GPa (cf. Annexe 11). Cette approche est plus appropriée pour l'extraction de K mais donne une moins bonne description de la solubilité compte tenu de la distorsion initiale de certains sites (Figure III-8) n'impactant finalement que peu l'insertion de l'hydrogène (Figure III-9a). La représentation choisie dans ce chapitre tient compte de l'effet du champ de déformation généré par la surface au travers du volume final qu'occupe l'hydrogène ($\mathrm{V_H}$).

Si le volume molaire partiel est en accord avec les études DFT précédentes, avec $\overline{v_H}$ =2,31 10^{-3} nm^3/at. pour Nazarov *et al.* [46] et 2,22 10^{-3} nm^3/at. pour Metsue *et al.* [32], le module de compressibilité du nickel tend plutôt à se situer entre 180 et 204 GPa [30,85,101], même si une valeur de 221 GPa a été rapportée par You *et al.* [38]. En examinant chaque orientation séparément, la Figure III-11a) a révèle une relation linéaire claire propre aux sites des slabs {100} et {110} avec une pente plus élevée pour la première orientation. Une telle linéarité n'est pas identifiable pour l'orientation {111}, les sites octaédriques correspondants semblent alternativement suivre les régressions linéaires des orientations {100} et {110}, suggérant un comportement intermédiaire. Ces variations de pente révèlent que les surfaces peuvent présenter des constantes d'élasticité différentes du volume, ce qui n'a pas été évoqué jusqu'à présent. Or, comme l'a montré Shenoy, les modules de compressibilité surfaciques sont très différents selon l'orientation de surface, et présentent l'ordre suivant pour le nickel K(001) > K(111) > K(110) [353]. Ce dernier élément est particulièrement intéressant au regard des évolutions de pente mises en évidence sur la Figure III-11a) puisque nous avons obtenu le même classement entre les trois orientations, suggérant un module de compressibilité différent en subsurface de celui à cœur et dépendant de l'orientation cristallographique. Nous avons alors souhaité vérifier expérimentalement les différences de compressibilité des surfaces orientées par essais de nano-indentation sur trois monocristaux de nickel. Cependant, la géométrie de l'indent utilisé, et par conséquent les profondeurs investiguées (de l'ordre de la centaine de nm), ne nous ont pas permis d'identifier d'effet de surface, amenant à K = 184 GPa pour les trois monocristaux [354]. Nous n'excluons cependant pas cette piste, des améliorations du dispositif méritent d'être apportées, notamment au travers de l'augmentation du rayon de l'indent.

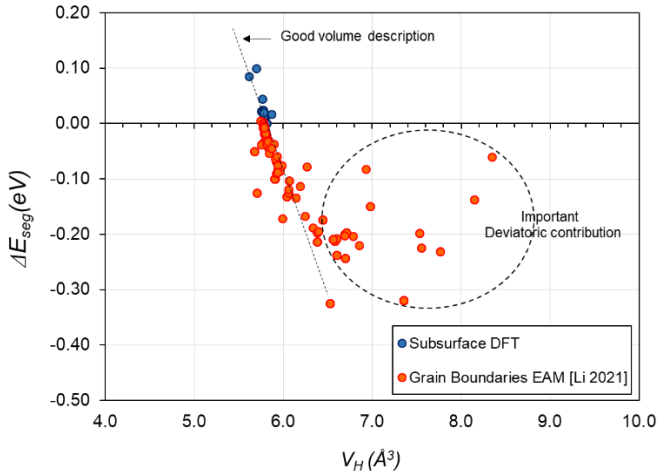


Figure III-12 : Segregation energy ΔE_{seg} depending on the local volume available for the hydrogen atom. The segregation energy represents the hydrogen solution energy excess close to a defect ΔE_{sol}(H-def) vs. the equilibrium solution energy in perfect bulk ΔE_{sol}(H-bulk) (i.e. ΔE_{seg}= ΔE_{sol}(H-def)-ΔE_{sol}(H-bulk)). Here are represented the results close to a perfect nickel low Miller index surfaces obtained by DFT, and close to different types of grain boundaries in nickel [11].

Bien que cette représentation ne convienne pas à tous les sites, en particulier le site (s-2) de l'orientation {110}[33], le volume local qu'occupe l'hydrogène s'avère être malgré tout un bon descripteur de sa solubilité en proche surface. Un tel comportement linéaire entre l'enthalpie d'insertion et le volume avait déjà été présenté par Hallil *et al.*, et Li *et al.* à proximité des joints de grains Σ3 pour les sites interstitiels les moins déformés [11,71]. Il convient cependant de noter que, dans leur étude, les sites investigués étaient plus favorables à l'accueil d'un atome d'hydrogène que le nickel massif, contrairement à notre étude où les sites sont globalement en compression et donc moins favorables, avec une énergie de ségrégation négative (Figure III-12). De plus, dans le présent travail, seul l'effet des atomes de nickel premiers voisins de l'hydrogène est considéré dans l'énergie élastique locale alors que dans les calculs par potentiels empiriques des références [11,71], l'impact des deuxièmes et troisièmes voisins sur le champ de contrainte local a été comptabilisé. Leur approche rend les valeurs d'énergies élastiques directement comparables aux énergies de ségrégation de l'hydrogène à proximité des joints de grains par la prise en compte des interactions à longue distance.

III.3.4.2. Comparison with elastic theory prediction

En vue de considérer les champs élastiques à longue distance, nous allons à présent confronter nos calculs *ab initio* de $\Delta H_{sol}(z)$ avec une approche par la théorie élastique appliquée aux défauts ponctuels [355–357]. Cette analyse est d'autant plus importante que les calculs DFT, par la limitation de taille des supercellules qu'ils impliquent, peuvent se trouver impactés par les forces images générées par les défauts du fait de leur portée élastique en $1/r^2$ [349,357,358]. Bien que la taille des supercellules employées dans cette étude aient été définies sur des critères énergétiques pertinents, l'impact de champ de déformation à longue distance par l'insertion d'un interstitiel ainsi que les forces images qui en découlent doivent être prises en compte. Elles permettront de finaliser la description de la solubilité en termes de contribution élastique à l'énergie.

En théorie élastique, la représentation d'un défaut ponctuel tel qu'un atome en position interstitielle se fait par un modèle de dipôle élastique [355,359]. Selon ce modèle, l'énergie d'interaction entre un défaut ponctuel et un champ de déplacement extérieur s'exprime [355,359] :

$$E_{int}(z) = -\sum_{i,j} P_{ij}\epsilon^{s}_{ij}(z) \qquad \textit{Equation III-17}$$

Dans le cadre de notre étude $\bar{\bar{\epsilon}}^{s}(z)$ est le tenseur de déformation du site octaédrique, situé à la distance z de la surface, généré par la relaxation de surface (III.3.2). $\bar{\bar{P}}$ est le tenseur dipôle

[33] Site en dilatation et dont la contribution de cisaillement était la plus proche de 20 % (Figure III-9d),

élastique qui caractérise l'insertion d'un atome d'hydrogène en site octaédrique à cœur du nickel. Nous le notons ici $P^{H_{octa}}$. Ce dernier peut être identifié par simulation atomistique d'après l'équation suivante [356,357,360]:

$$P_{ij}^{H_{octa}} = -V\sigma_{ij}^{H_{octa}} \qquad \textit{Equation III-18}$$

où $\sigma_{ij}^{H_{octa}}$ sont les contraintes internes totales induites par l'insertion d'un atome d'hydrogène en site octaédrique dans une supercellule de nickel massif et V le volume de la boite de simulation. Metsue *et al.* [361] avaient procédé à l'identification de $P^{H_{octa}}$ dans le nickel massif par calculs DFT en utilisant différentes tailles de supercellules basées sur la répétition de la maille primitive et de la maille conventionnelle. Pour les différentes boites de simulation utilisées dans leur étude, le tenseur des contraintes obtenu par l'insertion d'un hydrogène en site octaédrique est purement hydrostatique (σ_m) et isotrope, comme l'est par conséquent $P^{H_{octa}}$. En traçant l'évolution de $-\sigma_m$ en fonction de 1/V, illustrée en Figure III-13, ces derniers identifient $P^{H_{octa}} = 4{,}45\ 10^{-19} Id$ en joules, soit $P^{H_{octa}} = 2{,}78\ Id$ en électronvolt. Récemment, Connétable et Maugis ont identifié $P^{H_{octa}} = 2{,}75\ Id$ pour une supercellule de 108 atomes et $P^{H_{octa}} = 2{,}73\ Id$ pour 32 atomes de nickel [362]. D'après ce modèle, l'enthalpie de mise en solution de l'hydrogène s'exprime alors :

$$\Delta H_{sol}(z) = \Delta H_{sol}^{bulk} + E_{int}(z) \qquad \textit{Equation III-19}$$

Table III-11: $P^{H_{octa}}$ for different bulk nickel supercells.

	Metsue et al. [361]	***{100} oriented bulk***	***{110} oriented bulk***	***{111} oriented bulk***
$P^{H_{octa}}$	$\begin{pmatrix} 2.78 & 0 & 0 \\ 0 & 2.78 & 0 \\ 0 & 0 & 2.78 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2.73 & 0 & 0 \\ 0 & 2.73 & 0 \\ 0 & 0 & 2.79 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2.72 & 0 & 0 \\ 0 & 2.70 & 0 \\ 0 & 0 & 2.81 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2.75 & 0 & 0 \\ 0 & 2.68 & -0.01 \\ 0 & -0.01 & 2.73 \end{pmatrix}$

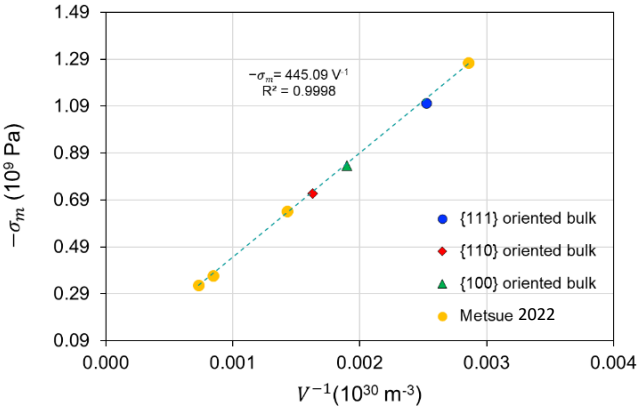


Figure III-13 : Evolution of the hydrostatic stress σ_m due to the insertion of a hydrogen atom in the octahedral site of bulk nickel for different sizes of supercells. Yellow points and linear regression comes from A Metsue's work [361] and other points come from this study using oriented bulk supercells (i.e. slabs in Figure III-1 without vacuum).

Afin que cette prédiction élastique de la solubilité tienne compte des forces images pouvant être impliquées dans nos trois systèmes d'étude (Figure III-1), nous avons déterminé P^{Hocta} pour les mêmes supercellules mais en l'absence de vide (« bulks orientés »). Les tenseurs de contrainte obtenus sont purement hydrostatiques pour les orientations {100} et {110} mais non isotropes, et présentent des composantes déviatrices légères pour l'orientation {111}. Les matrices P^{Hocta} qui en résultent sont rapportées en Table III-11. Cette absence d'isotropie est vraisemblablement liée à l'impact des différences de concentration en hydrogène selon les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ des supercellules, contrairement aux références mentionnées. Cela traduit bien la présence de forces images dans nos systèmes. Néanmoins, les contributions hydrostatiques aux contraintes ($\sigma_m = Tr(\bar{\bar{\sigma}})/3$) respectent l'évolution obtenue par Metsue *et al.* en Figure III-13.

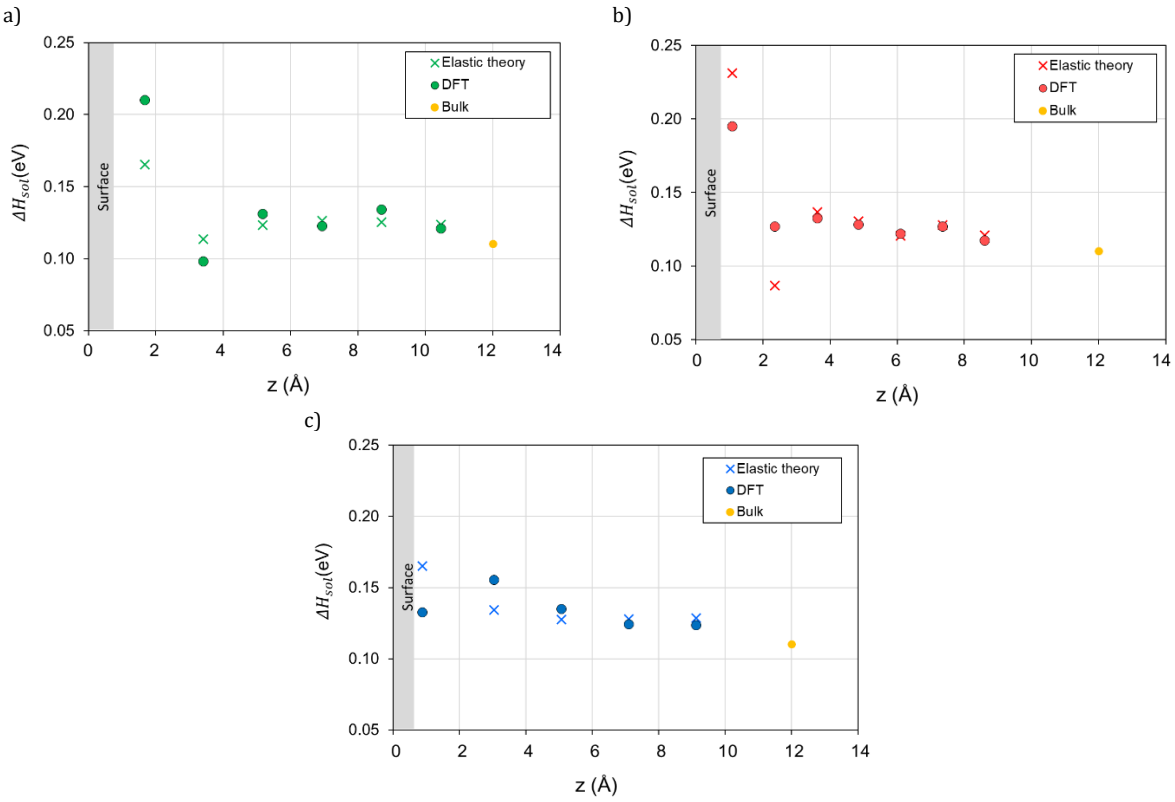


Figure III-14 : Comparison of the hydrogen solution enthalpy evolution calculated by DFT and predicted by the elastic theory of point defects for a) {100} slab) {110} slab and c) {111} slab.

Les évolutions de $\Delta H_{sol}(z)$ prédites par le modèle élastique sont présentées en Figure III-14. Il en découle plusieurs éléments. D'une part la théorie élastique offre une très bonne description de la solubilité de nos trois systèmes à distance des surfaces. De plus, nous avons observé que l'utilisation d'un dipôle élastique commun P^{Hocta}, celui de Metsue *et al.*, n'a un impact que très faible sur les énergies obtenues[34], ne modifiant pas l'allure des profils en Figure III-14. Ce point suggère un impact mineur des forces images sur la solubilité calculée par DFT. La bonne

[34] Inférieur à 1 meV à distance des surfaces et de l'ordre du meV pour les sites (s-1).

corrélation entre approche élastique et DFT étant ainsi davantage imputable à la prise en compte des interactions élastiques à longue distance. D'autre part, pour ce qui est des premiers sites de subsurface (s-1) et (s-2), si ce modèle élastique offre une relativement bonne prédiction de l'évolution de la solubilité de l'hydrogène, surtout pour les orientations {100} et {110}, il en demeure que les écarts énergétiques sont élevés.

Différentes explications peuvent alors être avancées. La première prend appui sur la Figure III-9b, où il semble y avoir un lien entre le surplus de capacité des sites (s-1) des orientations {110} et {111} à accueillir un atome d'hydrogène ($V_H > 1.07V_O$) et la surestimation de l'enthalpie d'insertion de l'hydrogène en ces positions par la théorie élastique. A l'inverse, bien que moins marqué, le site (s-1) de l'orientation {100} a une capacité un peu moindre à accueillir un atome d'hydrogène, il en résulte une sous-estimation de l'enthalpie de mise en solution par la théorie élastique. Emerge alors l'idée que ces écarts entre la théorie élastique et les résultats DFT pourraient également venir d'une évolution locale du module de compressibilité K en proche surface du nickel, dépendante de l'orientation, comme cela a été évoqué précédemment. D'après la formule d'Aydin *et al.* du module de compressibilité, il est possible d'estimer sa valeur locale à une pression *p* donnée en fonction de la distance *z* à la surface [17] :

$$K(p,z) = -\frac{\partial \Delta H_{sol}(p,z)}{\partial \mathrm{V_{Ni}}(p)}(V_{NiH}(p,z) - V_{Ni}(p)) \qquad \textit{Equation III-20}$$

où $V_{NiH}(p,z)$ et $V_{Ni}(p)$ sont respectivement le volume des supercellules avec et sans hydrogène après relaxation à une pression *p*. En utilisant les calculs DFT réalisés jusqu'ici, nous avons pu remonter à une première estimation de l'évolution de K en fonction de la distance des sites octaédriques à la surface {111}[35]. Celle-ci est illustrée en Figure III-15. Nous remarquons d'une part que par cette méthode nous obtenons à cœur un module de compressibilité local s'approchant davantage des valeurs mentionnées dans la littérature [30,85,101,354]). D'autre part, pour le site (s-2) le K local semble plus faible qu'à cœur, permettant d'expliquer l'enthalpie de mise en solution de l'hydrogène identifié par DFT supérieure à celle prédite par la théorie élastique en cette position. Néanmoins, cette approche ne semble pas expliquer les disparités au niveau du site (s-1) entre DFT et élasticité, le coefficient de compressibilité local étant identifié comme le même qu'à cœur à cet endroit. Cette hypothèse mériterait toutefois la réalisation de calculs dédiés afin de valider ou d'invalider ces observations, ce pour les trois systèmes étudiés.

[35] Cette approche nécessite que les pressions imposées p soient les mêmes pour l'hydrogène en chaque position z. Par manque de temps nous n'avons pu procéder au lancement de nouveaux calculs, et avons utilisé les calculs DFT à volume constant, correspondant à une pression imposée p. Seule l'orientation {111} correspondait à une pression similaire pour chaque site octaédrique (écarts relatifs ≤1% entre les configurations).

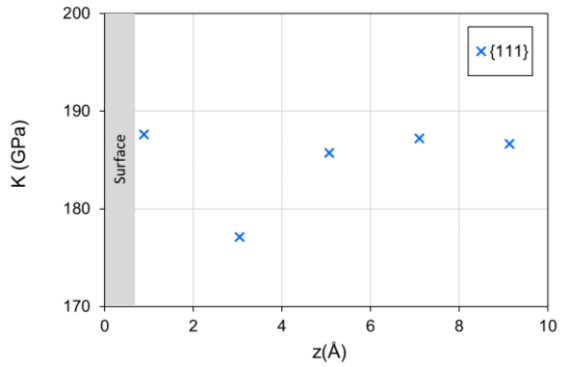


Figure III-15 : Evolution of the bulk modulus K with the O-site distance to {111} surface

La seconde explication serait qu'à proximité des surfaces les contributions chimiques à l'énergie, faisant référence aux forces des liaisons H-Ni [17,38], auraient finalement un impact non négligeable sur la solubilité. La description purement élastique de la solubilité serait alors insuffisante en ces positions. Les différences de forces de liaisons chimiques à proximité des surfaces sont d'autant plus probables que ces sites sont les plus déformés et non symétriques (cf. Annexe 10). En effet, les variations des distances inter-plans par la relaxation de surface ont pour conséquence que les atomes de nickel qui constituent les sites octaédriques ne sont pas tous équidistants avec l'atome d'H qu'ils hébergent. Ce qui peut impacter les forces de liaisons.

III.4. Finite temperature correction

Il nous reste maintenant à établir l'évolution des propriétés de diffusion et de solubilité de l'hydrogène avec la température. Nous avons évoqué dans le Chapitre 2 que seules les contributions de vibration des atomes seront explorées et non l'effet des excitations électroniques compte tenu de l'impact mineur de ces dernières sur l'énergie du solide. Pour cela nous avons entrepris des calculs de phonons dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique (cf. Chapitre II). Ces calculs étant conduits à volume fixe, ils donnent accès à l'énergie libre du système F(V,T).

III.4.1. Clean surfaces

Les calculs de phonons sont dans un premier temps menés sur nos supercellules orientées représentant les trois surfaces ainsi que sur une supercellule de nickel parfait de 64 atomes (maille primitive 4×4×4 servant de référence) avec le programme PHON [304] (cf. Chapitre II et Annexe 9). Les relations de dispersions $\omega(\vec{k})$ obtenues pour chacune de nos surfaces d'intérêt sont représentées en Figure III-16 et sont en accord avec les spectres de phonons des trois surface de bas indices des métaux cfc [363,364]. Les fréquences de vibration du Ni sont comprises entre 0 et 10 THz. L'évolution des énergies libres de surfaces $F_{\gamma}^{hkl}(V,T)$ en fonction de la température ont ainsi pu être représentées en Figure III-17 à l'aide des équations suivantes :

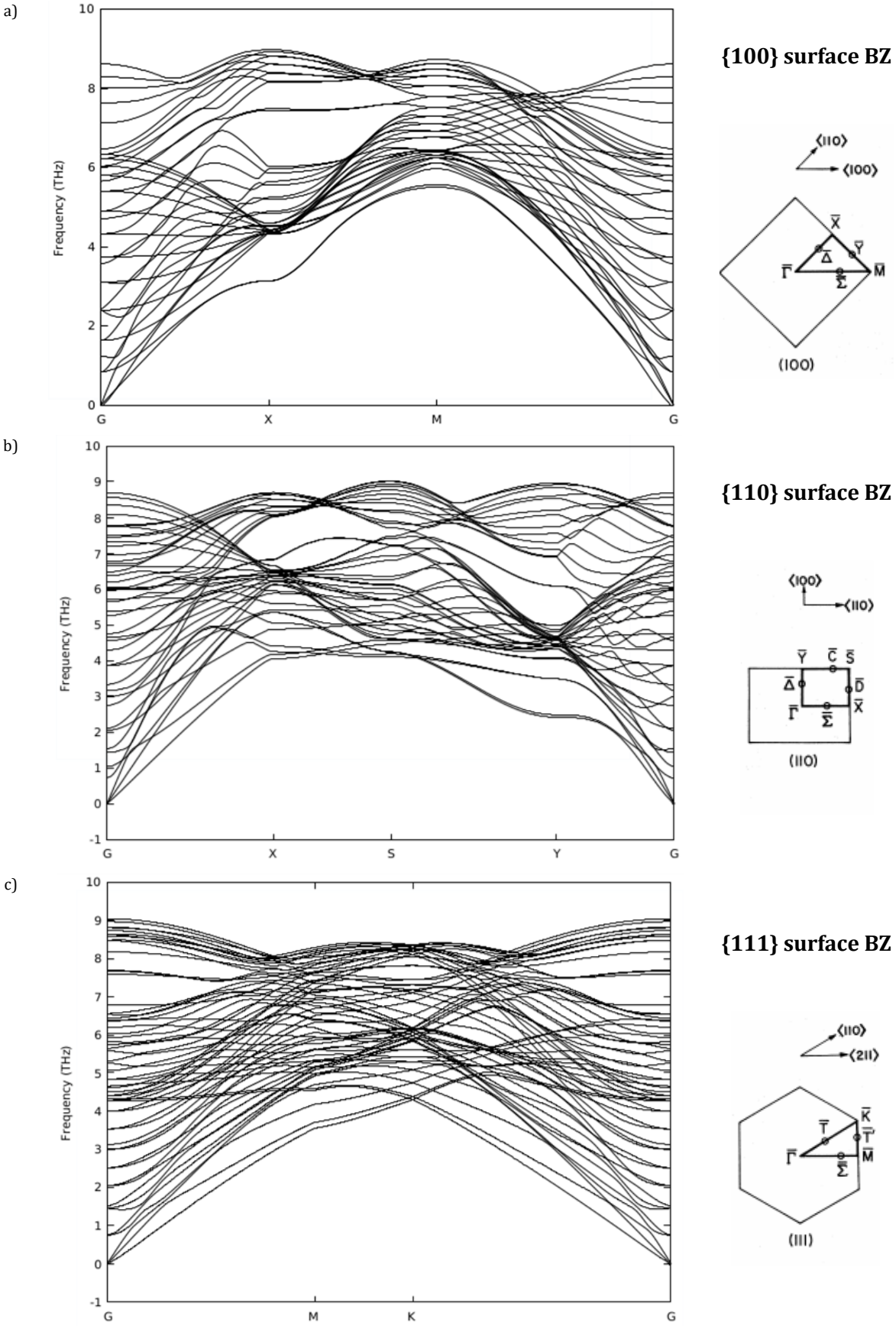


Figure III-16: Dispersion relation $\omega(\vec{k})$ of surface phonons along high symmetry points of a) {100}surface, b) {110}surface and c) {111} surface with a scheme of the corresponding surface (2D) Brillouin Zone from [363].

$$\mathrm{F}_{\gamma}^{\mathrm{hkl}}(V,T) = \frac{F^{hkl}(V,T) - nF_{Ni}(V,T)}{2S} \qquad \textit{Equation III-21}$$

avec

$$F^{hkl}(V,T) = H^{hkl}(T = 0K, V) + F_{vib}^{hkl}(T,V) \qquad \textit{Equation III-22}$$

$$F_{Ni}(V,T) = H_{Ni}(T = 0K, V) + F_{vib\,Ni}(T,V) \qquad \textit{Equation III-23}$$

où $F^{hkl}(V,T)$ est l'énergie libre de la supercellule représentant la surface {hkl} correspondant à la somme de l'énergie à 0 K calculée par DFT $H^{hkl}(T = 0K, V)$, et $F_{vib}^{hkl}(T,V)$ l'énergie libre de vibration de la même supercellule. Il en est de même pour l'énergie libre par atome de nickel $F_{Ni}(V,T)$ du cristal parfait. Nous rappelons ici que :

$$F_{vib}(V,T) = \bar{E}_{vib}(V,T) - TS_{vib}(V,T) \qquad \textit{Equation III-24}$$

D'après la Figure III-17, nous observons que la température tend à stabiliser les énergies de surface, ce phénomène étant d'autant plus marqué que les surfaces sont moins denses. Cette diminution de l'énergie libre principalement portée par les atomes de surface au travers du terme entropique, le programme PHON permettant de discriminer la contribution aux énergies ($\bar{E}_{vib}$ *et* F_{vib}) et à l'entropie de vibration S_{vib} de chaque couche d'atome de nickel selon leur distance à la surface. Une fois de plus, cette observation est similaire à celle des atomes de nickel avoisinant une lacune [85].

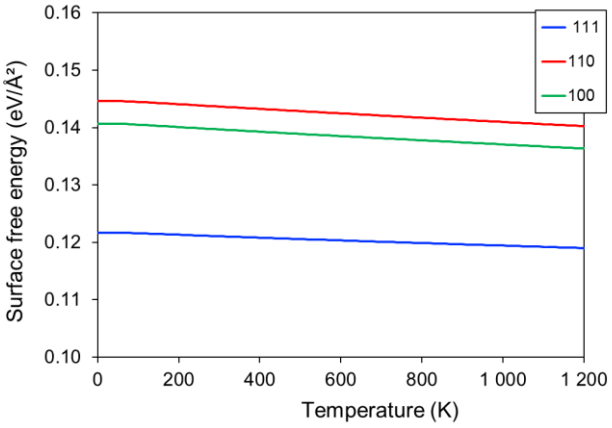
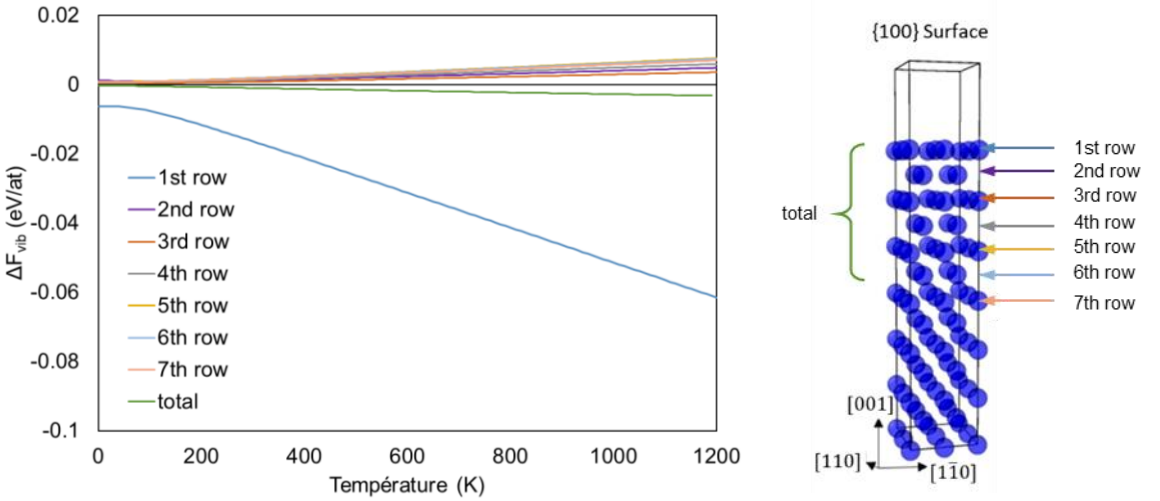


Figure III-17: Surface free energies evolution with temperature

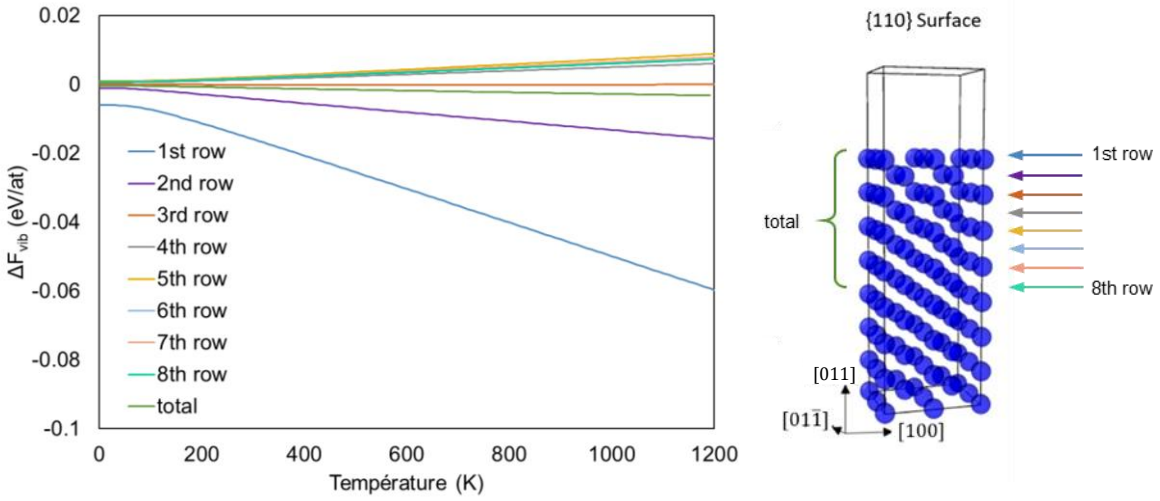
Nous avons ensuite vérifié que le comportement vibratoire du nickel au cœur des supercellules correspond à celui du nickel massif. Pour cela nous avons tracé en fonction de la température l'écart d'énergie libre de vibration $\Delta F_{vib}(T,V)$ entre les atomes de nickel selon leur distance aux surfaces et l'énergie libre de vibration du nickel parfait (Figure III-18). La même procédure pour les contributions $\bar{E}_{vib}$ et S_{vib} est présentée en Annexe 12 en guise d'illustration pour la surface {111}.

$$\Delta F_{vib}(T,V) = F^{hkl}(T,V)/n - F_{Ni}(T,V) \qquad \textit{Equation III-25}$$

a)



b)



c)

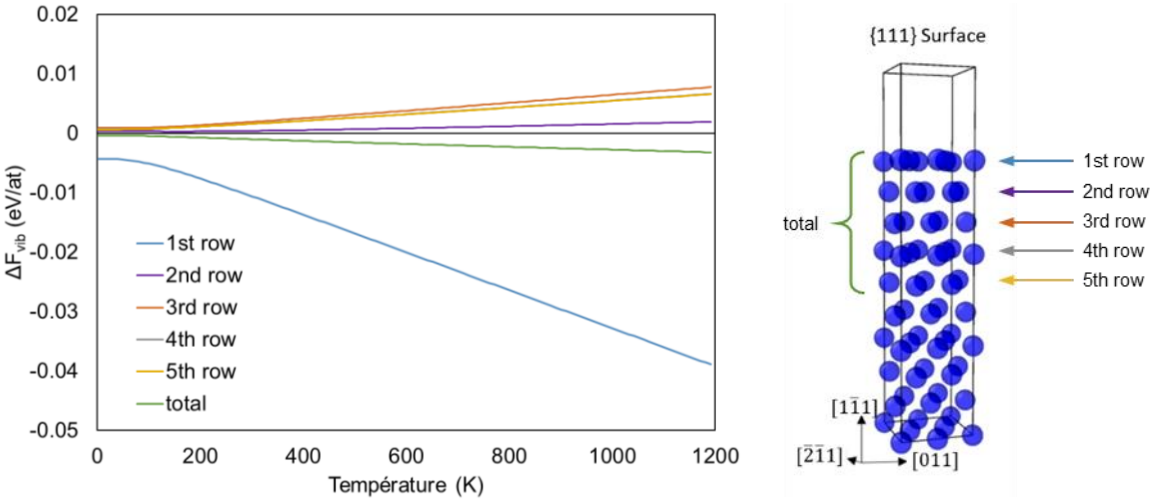


Figure III-18 : ΔF_{vib} (eV/at) evolution with temperature for each row of atoms.

La Figure III-18 illustre notamment les dires précédents quant à l'impact majeur de la première couche d'atomes sur l'énergie libre de vibration de surfaces. Les couches plus à cœur présentent toutefois un écart au comportement du nickel massif, surtout à haute température au travers de la contribution entropique de vibration. Si l'utilisation d'une hauteur de vide plus importante ne semble pas diminuer ces écarts (d'après d'autres calculs préliminaires réalisés), l'augmentation de la taille des supercellules le permettrait certainement. Mais cela nécessite la réitération de l'ensemble des calculs de diffusion et de solubilité pour un taux de recouvrement en hydrogène plus faible (des calculs de relaxation par DFT préliminaires étant nécessaires pour chaque configuration étudiée pour les phonons). Compte tenu du temps imparti et du temps de prise en main de cette partie de la thèse, nous avons préféré poursuivre les calculs de phonons sur ces supercellules pour plusieurs raisons :

- A 300 K, température d'intérêt pour la partie expérimentale, les écarts des contributions de vibration par rapport au nickel parfait rapportés en Table III-12 sont inférieurs à 2 meV/at, ce qui est acceptable compte tenu de la précision des calculs DFT rapportés jusqu'ici ;
- Pour une orientation donnée, il y a bien une évolution entre les atomes de nickel en proche surface et à cœur où les énergies libres de vibration convergent vers la même évolution avec la température ;
- Enfin, ces contributions de vibration des surfaces libres serviront d'état de référence pour les mêmes supercellules avec hydrogène dans les calculs de solubilité à température finie. Ce qui ne laissera *a priori* que l'impact de la concentration en hydrogène à cœur comme dernier obstacle à la comparaison entre orientations. Ce point sera évoqué plus en détails à la fin du chapitre.

Nous disposons ainsi de suffisamment d'éléments pour poursuivre la discussion sur l'impact de la vibration sur la solubilité et la diffusivité de l'hydrogène, les calculs de phonons permettant à minima de comparer pour une orientation donnée l'évolution de ces propriétés en fonction de la distance à la surface.

Table III-12 : $\Delta F_{vib}(T = 300K)$ depending on the Ni atoms position and the slab orientation (eV/atom).

	{100} slab	***{110} slab***	***{111} slab***
1st row	*-0.0164*	*-0.0154*	*-0.0104*
2nd row	*0.0013*	*-0.0040*	*-0.0004*
3rd row	*0.0008*	*-0.0001*	*0.0019*
center	*0.0017*	*0.0017*	*0.0015*

III.4.2. Vibration contributions on subsurface diffusivity

Dans leurs travaux, Wimmer *et al.* ont proposé une définition du coefficient de diffusion considérant l'occupation temporaire des sites tétraédriques intermédiaires [35]. Cette correction, en plus des calculs de phonons et de la dilatation thermique du réseau permet la bonne corrélation entre approche numérique et les résultats expérimentaux de la diffusivité de l'hydrogène dans le nickel [35]. Néanmoins, d'après leurs calculs, l'impact de la dilatation thermique du réseau et la prise en compte du passage par un site tétraédrique métastable ont un effet d'amplitude égale sur le coefficient de diffusion mais de signe opposé, leurs contributions s'annulant. S'agissant ici d'une première approche, les calculs de phonons pour l'hydrogène en sites tétraédriques et la dilatation thermique du réseau n'ont donc pas été pris en compte. Les calculs de phonons ont été réalisés pour l'hydrogène en sites octaédriques de subsurface (s-1) et au niveau des sites de transition (TS) qui les suivent ainsi qu'au centre de chaque supercellule (Figure III-19). Dans le cas de l'orientation {111} le site O(s-2) et de transition associé ont été également été investigués (Figure III-19) compte tenu de l'accélération locale de la diffusion suggérée à 0 K en 2e couche de subsurface, à l'inverse de la première (Table III-10).

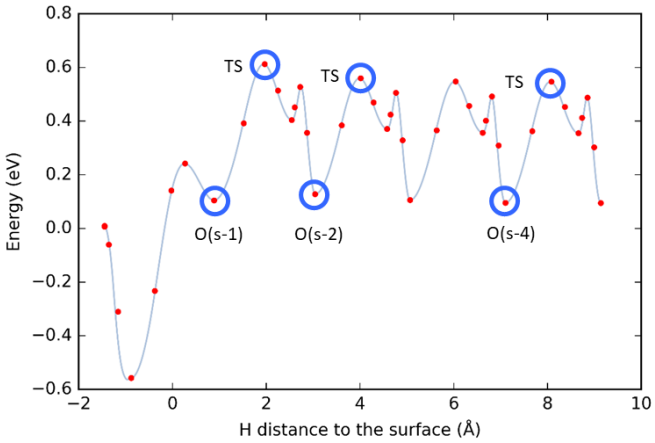


Figure III-19 : {111} hydrogen diffusion profile with circled in blue the special hydrogen positions where the phonons calculations were performed.

En tenant compte des calculs de phonons, l'expression de la fréquence de saut illustrant la diffusivité locale de l'hydrogène devient :

$$\Gamma(V,T) = k_B T exp\left(-\frac{\Delta F_{mig}(V,T)_{TS-O}}{k_B T}\right)/h \qquad \textit{Equation III-26}$$

avec

$$\Delta F_{mig}(V,T)_{TS-O} = \Delta E_{mig}(V,T=OK)_{TS-O} + \Delta F_{vib_{mig}}(V,T)_{TS-O} \qquad \textit{Equation III-27}$$

$$\Delta F_{vib_{mig}}(V,T)_{TS-O} = F_{vib_{H_{TS}}}(V,T) - F_{vib_{H_O}}(V,T) \qquad \textit{Equation III-28}$$

où $\Delta F_{mig}(V,T)_{TS-O}$ et l'énergie libre de migration, $\Delta E_{mig}(V,T=OK)_{TS-O}$ la contribution de migration à 0 K identifiée précédemment par calculs climbing-NEB. $F_{vib_{H_{TS}}}(V,T)$ et $F_{vib_{H_O}}(V,T)$

sont respectivement les énergies libres de vibration pour l'hydrogène en site de transition et en site octaédrique. L'évolution des fréquences de saut pour l'hydrogène en subsurface et à cœur des supercellules en fonction l'inverse de la température sont représentée en Figure III-20. L'évolution de Γ, et donc de la diffusivité de l'hydrogène, est similaire pour les orientations {100} et {110}, avec une fréquence de saut plus élevée en subsurface qu'à cœur. L'accélération locale est plus prononcée pour l'orientation {100}, tandis que Γ(s-1) de l'orientation {110} tend à s'approcher de la valeur à cœur à mesure que la température augmente. L'orientation {111} présente un comportement opposé avec une diffusivité moins favorable en subsurface qu'à cœur comme cela avait été évoqué à 0 K, à la différence qu'à présent même Γ(s-2) est inférieure à la valeur de Γ à cœur. Le ratio des fréquences de saut $\Gamma_{sub}/\Gamma_{bulk}$ de l'hydrogène en subsurface par rapport au centre des slabs a ainsi été corrigé à température ambiante (291 K) en Table III-13. Ces ratios sont significativement impactés par la vibration du réseau en température, avec une multiplication respectivement par 6 et par 3 pour les proches surfaces {100} et {110} des ratios préliminaires issus des calculs DFT, tandis qu'ils sont divisés par 20 pour les positions (s-1) et (s-2) de la subsurface {111}.

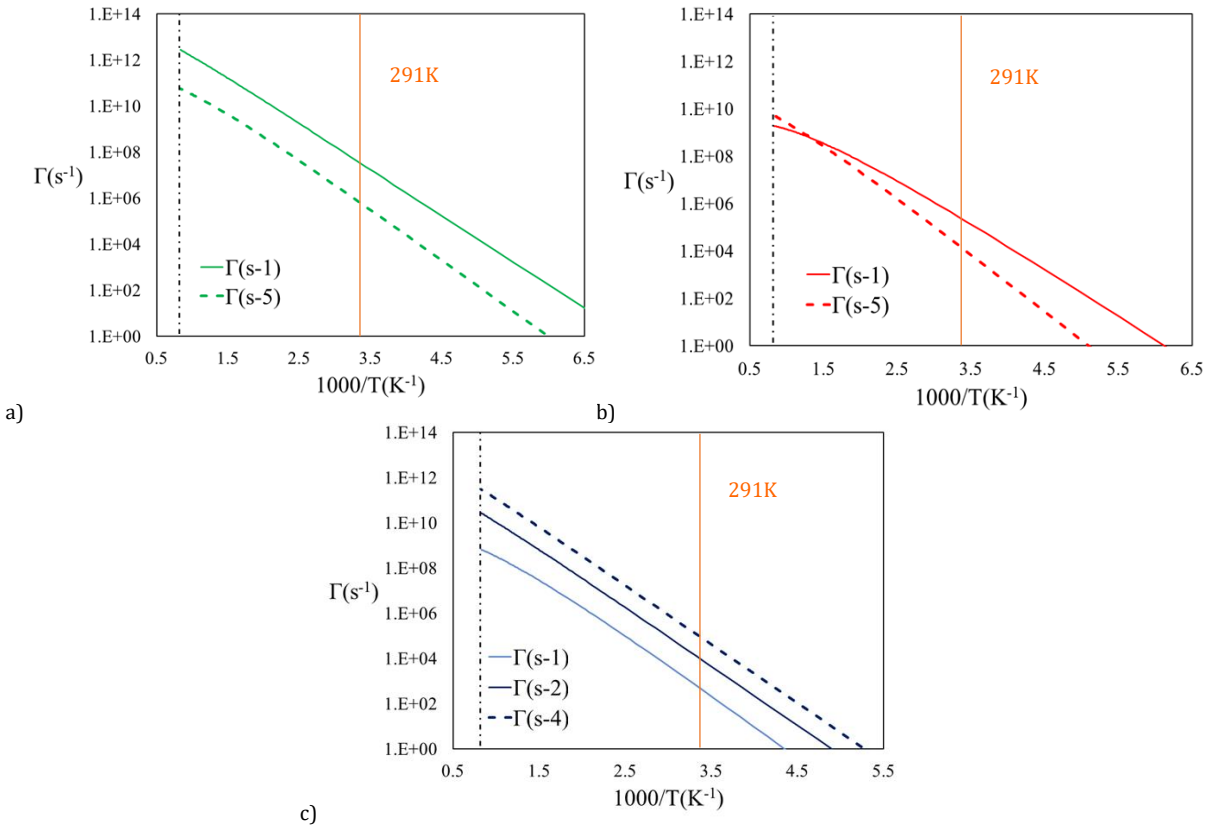
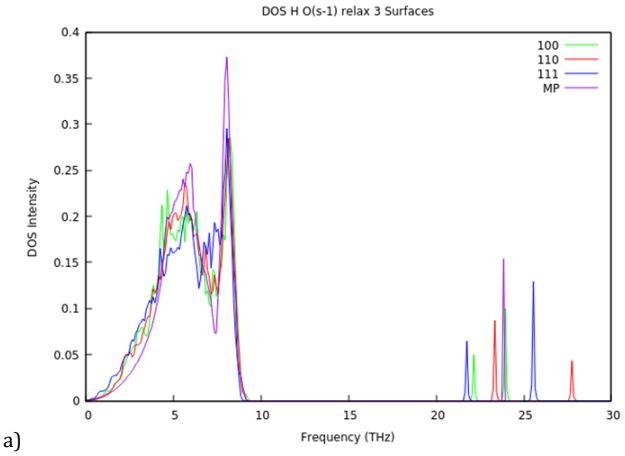


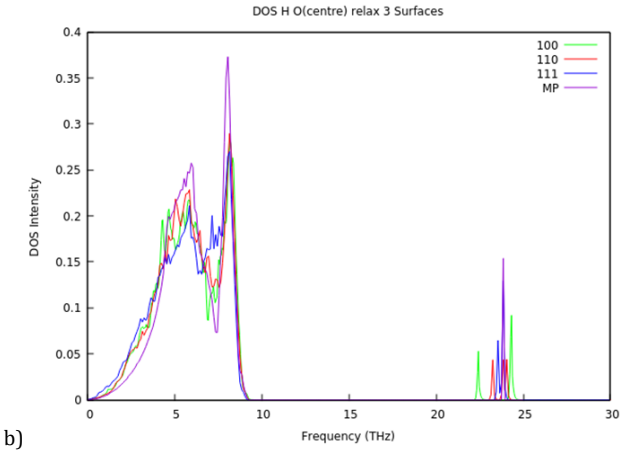
Figure III-20 : Jump frequencies evolution with the inverse of temperature for hydrogen in subsurface layers and at the center (bulk-like) of a) {100}, b) {110} and c) {111} slabs.

Table III-13 : Thermal vibrations contributions jump frequency ratios at ambient temperature with phonons calculations.

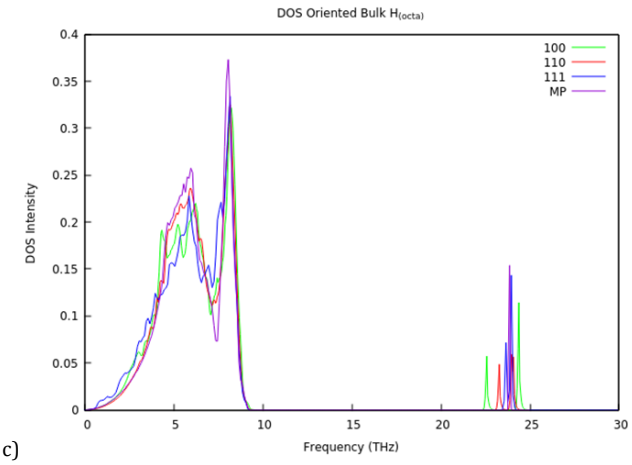
Crystallographic orientation	$\frac{\Gamma_{sub}}{\Gamma_{bulk}}$ **(T = 291 K)**	
	without phonons	**with phonons**
{100}	9.8	54.8
{110}	5.5	17.9
{111}	0.1 (0.2)	$5.1\ 10^{-3}$
	2.2 (3.2)	0.1



a)



b)



c)

Figure III-21 : Nickel (0-10 THz) and hydrogen (20-30 THz) phonons density of states (DOS) for hydrogen in octahedral sites a) in (s-1) layer, b) at surface supercells center, c) in equivalent oriented bulk supercells. "MP" corresponds to the bulk reference using a supercell based on the repetition (4×4×4) of the nickel primitive cell.

Néanmoins, il apparait que la diffusivité à cœur est différente selon le système étudié. Comme présumé au préalable, ces différences de fréquence de saut ne correspondraient pas à un impact des surfaces à longue distance. En effet, d'après les spectres de densités d'état pour l'hydrogène en site octaédrique au centre des slabs orientés (Figure III-21b) et des supercellules « bulk » correspondantes (Figure III-21c), les fréquences de vibration de l'hydrogène sont quasiment identiques, avec un léger décalage des fréquences vers des valeurs plus faibles. Les valeurs associées sont présentées en Table III-14. On y observe néanmoins une levée de dégénérescence par rapport à l'unique fréquence de vibration de l'hydrogène en cette position dans le nickel massif de référence de 23,8 THz. Cette fréquence de vibration étant dépendante du volume (*i.e.* des conditions de relaxation appliquées dans les calculs DFT préliminaires) elle demeure en accord avec celles de Hachet *et al.* de 23.55 THz ainsi que de Wimmer *et al.* de 24.3 THz [35,101].

Table III-14 : Hydrogen vibration frequencies ω (THz) depending on the octahedral site occupied. These results are given for a specific volume. For each orientation the phonons calculations were held for the same volume per Ni atom (or lattice parameter), corresponding to the volume of the fully relaxed oriented bulk supercell with a hydrogen atom in O site.

	Ref.	***{100}***			***{110}***			***{111}***			
THz	***Bulk***	***(s-1)***	***center***	***bulk***	***(s-1)***	***center***	***bulk***	***(s-1)***	***(s-2)***	***center***	***bulk***
ω_1	*23.8*	*22.2*	*22.5*	*22.6*	*23.4*	*23.2*	*23.3*	*21.7*	*23.7*	*23.6*	*23.7*
ω_2		*24.0*	*24.3*	*24.4*		*23.9*	*24.0*	*25.5*	*23.8*	*23.8*	*23.8*
ω_3					*27.7*	*24.0*	*24.1*		*24.0*		

Concernant les levées de dégénérescence mentionnées, nous constatons d'après la Figure III-21a que celles-ci sont bien plus marquées en proche surface. Dans leurs travaux, Greeley *et al.* avaient identifié trois fréquences propres de l'hydrogène en position O(s-1) du Ni{111} le même taux de recouvrement (1/4) que notre étude : 23,7 THz, 25,6 THz et 25,7 THz. Les deux dernières sont proches de la valeur doublement dégénérée obtenue ici, tandis que la première est nettement plus élevée (Table III-14). Cependant, dans leur étude, Greeley *et al*. ont réalisé les calculs de phonons sur l'atome d'hydrogène seul en maintenant les atomes de nickel à une position fixe. Cette approche peut amener à l'obtention de fréquences de vibration à cœur plus élevées [35], ce qui risque d'être d'autant plus marqué en proche surface. De plus, la taille des supercellules employées n'est pas la même que dans notre étude, correspondant à une concentration volumique en hydrogène différente. Par la répétition tripériodique des slabs, les distances entre atomes d'hydrogène de supercellules adjacentes sont différentes selon ces trois directions de l'espace. En Annexe 13 nous avons alors tenté de corréler les modes propres de vibration l'hydrogène en site octaédrique et de transition avec les directions cristallographiques des axes $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ portant les supercellules. Nous ne sommes toutefois pas parvenus à identifier un lien entre les deux.

Néanmoins, il apparait clairement que plus la concentration volumique en hydrogène est élevée, plus la contribution des fréquences de vibration aura d'impact sur les énergies libres obtenues (cf. Annexe 13), et par conséquent sur la fréquence de saut. Une analyse de l'impact des concentrations à cœur au travers de l'entropie de configuration, inspirée notamment des travaux de Nazarov *et al*. et de Metsue *et al.* [22,365], sera alors proposée en dernière partie de ce chapitre. Avant cela, la comparaison des ratios des fréquences de saut selon la distance aux surfaces demeurant pertinente, tout comme l'identification de l'évolution de la solubilité, nous poursuivons alors notre propos en étudiant l'évolution de la solubilité locale de l'hydrogène en fonction de la température ainsi que de la pression d'hydrogène P_{H_2} environnante.

III.4.3. Vibration contributions on subsurface solubility

Comme présenté dans l'état de l'art, la solubilité est définie en supposant un équilibre thermodynamique entre l'hydrogène en solution et l'hydrogène environnant, ce qui se traduit par l'égalité des potentiels chimiques correspondants, $\frac{1}{2}\mu_{H_{2(g)}}$ et μ_{H_L} [15,16,19]. Les expressions respectives de ces potentiels chimiques étant :

$$\mu_{H_L} = \mu^o_{H_L} + RT \ln\left(\frac{c_{H_L}}{1 - c_{H_L}}\right) \qquad \textit{Equation III-29}$$

et pour P_{H_2}< 0.1 GPa [19,22,32] :

$$\mu_{H_{2(g)}} = \mu^o_{H_{2(g)}} + k_B T ln\left(\frac{P_{H_2}}{p_o}\right) \qquad \textit{Equation III-30}$$

avec $\mu^o_{H_{2(g)}}$ le potentiel chimique standard de l'hydrogène et p_o =1 atm, s'exprimant [21] :

$$\mu^o_{H_{2(g)}} = E_{H_{2(g)}} + \frac{1}{2}h\nu_{H_2} + k_B T\left[\ln\left(1 - \exp\left(\frac{h\nu_{H_2}}{k_B T}\right)\right) + \ln\left(\frac{p_o}{P_{o_{H_2}}(T)}\right)\right] \qquad \textit{Equation III-31}$$

où $\frac{1}{2}h\nu_{H_2}$ est l'énergie de point zéro de la molécule d'H_2, $P_{o_{H_2}}(T)$ comprend les degrés de liberté de translation et de rotation du gaz parfait diatomique ($m_{H_2} = 3.34\ 10^{-27} kg$ est la masse de la molécule de dihydrogène, I_R le moment d'inertie, *h* la constante de Planck). [19–21] :

$$P_{o_{H_2}}(T) = \frac{\left(2\pi m_{H_2}\right)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \times \frac{8\pi^2 I_R}{2h^2} \times (k_B T)^{\frac{7}{2}} \qquad \textit{Equation III-32}$$

Cette expression est valable pour T > 86 K [21]. Nous avons employé ici les valeurs de Metsue *et al*. avec $I_R = 4{,}68\ 10^{-48} kg/m^2$ et ν_{H_2}=132,1 THz [32], proches des valeurs expérimentales de $4{,}56\ 10^{-48} kg/m^2$ et 132,1 THz respectivement [366].

Pour une faible concentration en hydrogène c_{H_L}, l'égalité des potentiels chimique amène à l'expression souvent proposée pour la solubilité (cf. Chapitre I):

$$s = c_{H_L} = \sqrt{\frac{P_{H_2}}{p_o}} \exp\left(-\frac{\left(\mu^o_{H_L} - \frac{1}{2}\mu^o_{H_{2(g)}}\right)}{k_B T}\right) = \sqrt{\frac{P_{H_2}}{p_o}} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_{sol}}{k_B T}\right) \qquad \textit{Equation III-33}$$

Dans notre étude, ayant travaillé en température à volume constant, cette expression devient[36] [367]:

$$s = c_{H_L} = \sqrt{\frac{P_{H_2}}{p_o}} \exp\left(-\frac{\Delta F^\circ_{sol}}{k_B T}\right) \qquad \textit{Equation III-34}$$

Avec $\Delta F^o_{sol}(V,T)$ l'énergie libre standard de mise en solution de l'hydrogène en site octaédrique :

$$\Delta F^o_{sol}(V,T) = F^{hkl}_{H_O}(V,T) - F^{hkl}(V,T) - \frac{1}{2}\mu^o_{H_{2(g)}}(T) \qquad \textit{Equation III-35}$$

$$F^{hkl}_{(H_O)}(V,T) = E^{hkl}_{(H_O)}(V, T = 0\ K) + F_{vib_{(H_O)}}(V,T) \qquad \textit{Equation III-36}$$

$F^{hkl}_{(H_O)}(V,T)$ correspond à l'énergie libre totale (calculs DFT à 0 K + phonons) pour une supercellule orientée sans (ou avec) hydrogène en site octaédrique (H_O).

Nous définissons $\Delta \mathrm{F}^{\mathrm{p}}_{sol}$ l'énergie libre partielle de mise en solution de l'hydrogène, telle que :

$$\Delta \mathrm{F}^{\mathrm{p}}_{sol} = \Delta F^o_{sol}(V,T) - \frac{1}{2}k_B T ln\left(\frac{P_{H_2}}{p_o}\right) \qquad \textit{Equation III-37}$$

Sans faire l'approximation de c_{H_L}faible, la solubilité s'exprime alors :

$$c_{H_L} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta F^p_{sol}}{k_B T}\right)} \qquad \textit{Equation III-38}$$

A l'aide des calculs DFT et de phonons menés jusqu'ici en proche surface (s-1) (voire (s-2)) et à cœur des supercellules, il est alors possible de définir un ratio de solubilité pour l'hydrogène en site octaédrique de subsurface :

$$\frac{s(T)}{s_o(T)} = \frac{c_{H_L}(s-1)}{c_{H_L}(c)} = \frac{1 + \exp\left(\frac{\Delta F^p_{sol}(c)}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\Delta F^p_{sol}(s-1)}{k_B T}\right)} \qquad \textit{Equation III-39}$$

---

[36] D'après les travaux de Metsue *et al.* [32] basés sur [367] :

$$\Delta H_{sol}(P,T) = \Delta E_{sol}(V,T) + T\alpha(P,T)K(P,T)V^{relax}(P,T)$$
$$\Delta S^{nc}_{sol}(P,T) = \Delta S^{nc}_{sol}(V,T) + \alpha(P,T)K(P,T)V^{relax}(P,T)$$

avec K le module de compressibilité, α le coefficient de dilatation thermique et V^{relax} le volume de relaxation du système. Ces deux expressions amènent à :

$$\Delta G^o_{sol}(P,T) = \Delta H_{sol}(P,T) - T\Delta S^{nc}_{sol}(P,T) = \Delta E_{sol}(V,T) - T\Delta S^{nc}_{sol}(V,T) = \Delta F^o_{sol}(V,T)$$

L'évolution de ces ratios est représentée en fonction du potentiel de l'hydrogène $\Delta\mu_H$ (*i.e.* de la pression P_{H_2}) ainsi que de la température en Figure III-22. Cette représentation est inspirée des travaux Nazarov *et al.* et de Metsue *et al.* [32,365] sur les interactions hydrogène-lacune au sein du nickel et du fer (cfc). En guide à la lecture a été représentée l'évolution de $\Delta\mu_H$ pour $P_{H_2} = 10^5 Pa$ sur ces diagrammes. On identifie alors que pour le taux de recouvrement imposé, la solubilité locale de l'hydrogène en proche surfaces d'orientations {100} et {110} évolue de manière similaire avec la température et la pression. Pour $P_{H_2} = 10^5 Pa$ et à 300 K, la solubilité en site O(s-1) de l'orientation {100} n'atteint que 5% de la solubilité à cœur, de même que pour le site O(s-1) de l'orientation {110}. La solubilité de l'hydrogène en site O[s-1) de l'orientation {111} correspond déjà 60% de la solubilité à cœur de l'hydrogène et en O(s-2) elle atteint 55% de celle-ci. Notons toutefois que pour une même pression d'hydrogène, lorsque la température dépasse 600 K la solubilité en site O(s-2) devient plus élevée qu'à cœur, ce qui n'est pas le cas du premier site de subsurface. Cette solubilité de l'hydrogène supérieure en subsurface {111} par rapport aux deux autres orientations, combinée aux fréquences de saut moins favorables au processus de diffusion vers le cœur en ces positions suggèrent un temps de séjour de l'hydrogène en proche surface {111} supérieur lors d'un chargement électrochimique ou gazeux.

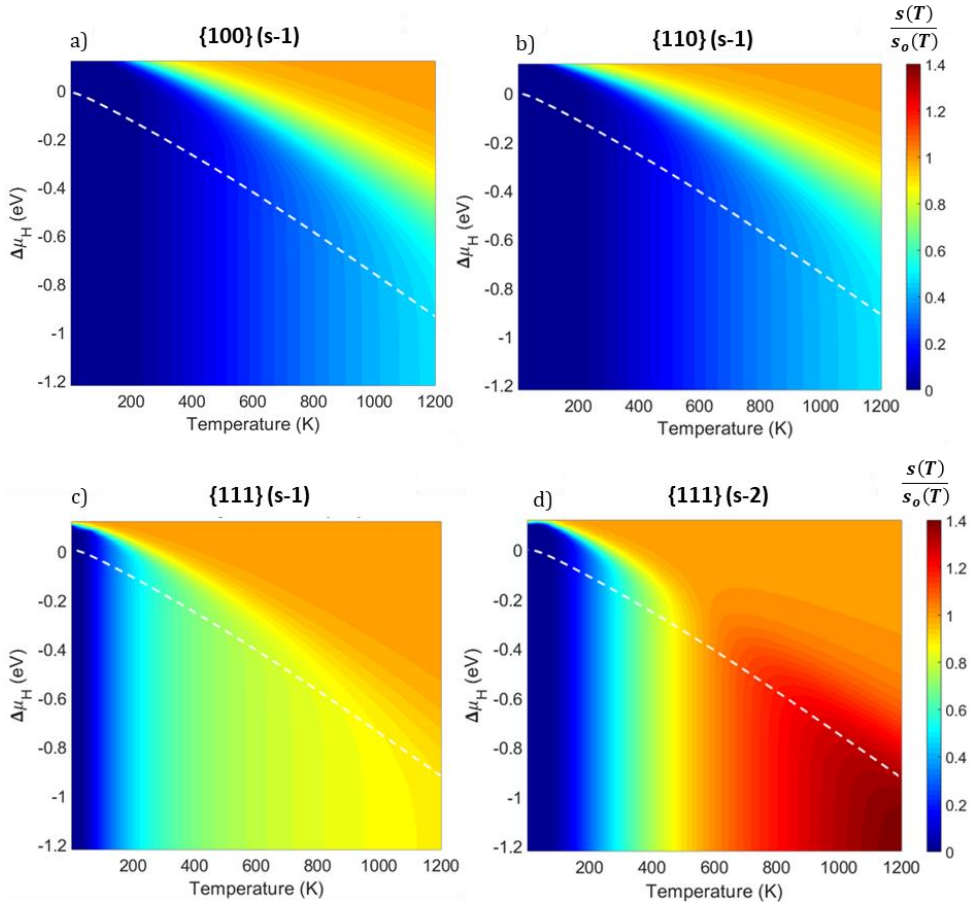


Figure III-22 : Hydrogen solubility ratios depending on the hydrogen chemical potential (or P_{H_2}) and the temperature expressed for a) {100} octahedral (s-1) subsurface site; b) {110} octahedral (s-1) subsurface site; c) {111} octahedral (s-1) subsurface site and c) {111} octahedral (s-2) subsurface site. $\Delta\mu_H = 1/2(\mu_{H_{2(g)}} - \mu^o_{H_{2(g)}}(0\ K))$. White dotted line correspond to $\Delta\mu_H$ for $P_{H_2} = 10^5 Pa$.

III.4.4. Configurational entropy

Dans cette dernière partie nous avons analysé les écarts d'énergie observés entre nos systèmes au travers de l'entropie de configuration S^{conf}. L'objectif étant, idéalement, de parvenir à corriger de ce terme les énergies libres de mise en solution et ainsi de recourir à une référence commune pour les trois supercellules concernant la solubilité et la diffusivité de l'hydrogène à cœur. Pour cela nous nous sommes inspirés des travaux de Narazov *et al.* ainsi que de Metsue *et al*. basés sur une approche thermodynamique combinée à un modèle de mécanique statistique [22,365].

Dans l'ensemble grand canonique, l'énergie de libre J d'un système Ni-H peut être définie telle que [22]:

$$J = N_x \Delta F_{sol}^{p} - TS^{conf} \qquad \textit{Equation III-40}$$

où N_x est le nombre de sites occupés par l'hydrogène, respectivement ici de transition (x=*TS*) ou octaédriques (x=*O*) pour un système considéré. L'équilibre thermodynamique étant défini par :

$$\frac{\partial J}{\partial N_x} = O \qquad \textit{Equation III-41}$$

nous pouvons ainsi exprimer l'entropie de configuration propre à chaque système, à la fois lorsque les sites octaédriques et de transition sont occupés (X étant le nombre d'atomes dans une supercellule, $N_{TS} = 1/2X$ et $N_O = 1/X$) :

$$S^{conf} = k_b \ln(\Omega) = \frac{N_x}{T} \Delta F_{sol}^{p} \qquad \textit{Equation III-42}$$

ou encore :

$$\Omega = \exp\left(\frac{N_x}{k_B T} \Delta F_{sol}^{p}\right) \qquad \textit{Equation III-43}$$

Les évolutions de ces entropies de configuration en fonction de la température ont été représentées en Figure III-23 pour les slabs orientés, lorsque l'hydrogène se trouve en site de transition et en site octaédrique loin de la surface (position « c » = centre, là où le comportement à cœur de l'hydrogène est considéré comme atteint). La même représentation a été effectuée pour les bulks orientés (*i.e.* supercellules identiques, en l'absence de vide) en Figure III-24. Nous rappelons que les supercellules {111}, comptant le moins d'atomes de nickel, sont les plus concentrées en hydrogène. A l'inverse les supercellules {110} sont les moins concentrées, avec un nombre d'atomes de nickel similaire à celui de la supercellule de référence (Maille Primitive 4×4×4). D'après la Figure III-24, nous constatons que l'entropie de configuration calculée pour les bulks orientés suit bien l'ordre suggéré par les écarts de concentration entre orientations. De plus, l'écart marqué au système de référence montre que la répartition inhomogène dans les trois

directions de l'espace, du fait de la géométrie des bulks orientés, présente un impact sur l'entropie de configuration du système. Cependant, nous observons qu'au-delà de 250K cette contribution devient faible, S^{conf} approchant 10^{-5} eV/K.

Pour les slabs orientés, cet effet d'ordre n'est pas observé (Figure III-23). Ces derniers présentant la même géométrie que les bulks orientés, le vide en plus, ce résultat suggère donc que l'effet de la concentration est fort probable sur ces systèmes mais qu'il ne suffit pas à lui seul sur nos écarts de comportement de l'hydrogène (fréquence de saut et énergie libre de mise en solution) lorsqu'il est au centre des slabs orientés. Ces différences peuvent être aussi bien le résultat de forces images, que liées à la présence de vide avec la relaxation locale des atomes en proche surface. Pour autant, nous formulons le même constat qu'au-delà de 250 K ces diverses contributions ont un impact mineur sur l'énergie libre.

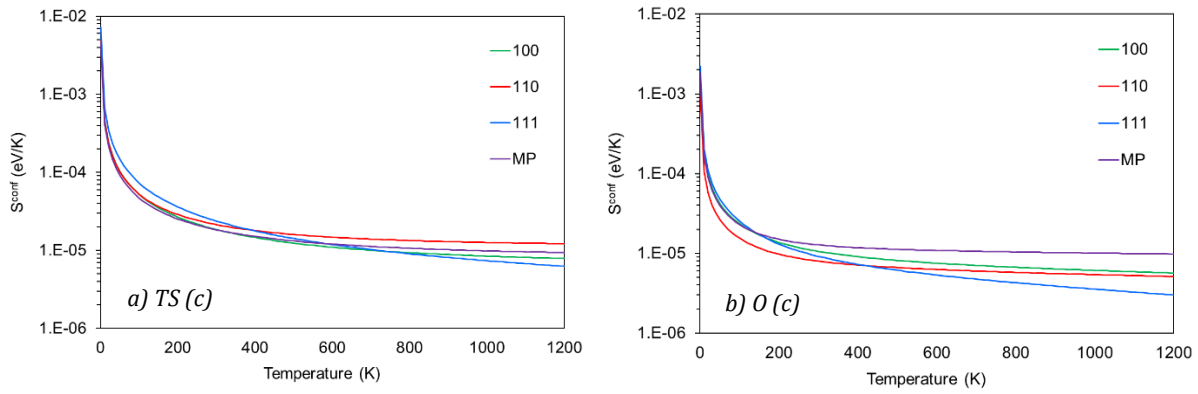


Figure III-23 : S^{conf} evolution with temperature for the oriented slabs compared to the (4×4×4) primitive cell (MP) a) for an hydrogen atom in a transition site at the supercell center (c), b) for an hydrogen atom in an octahedral site at the supercell center (c).

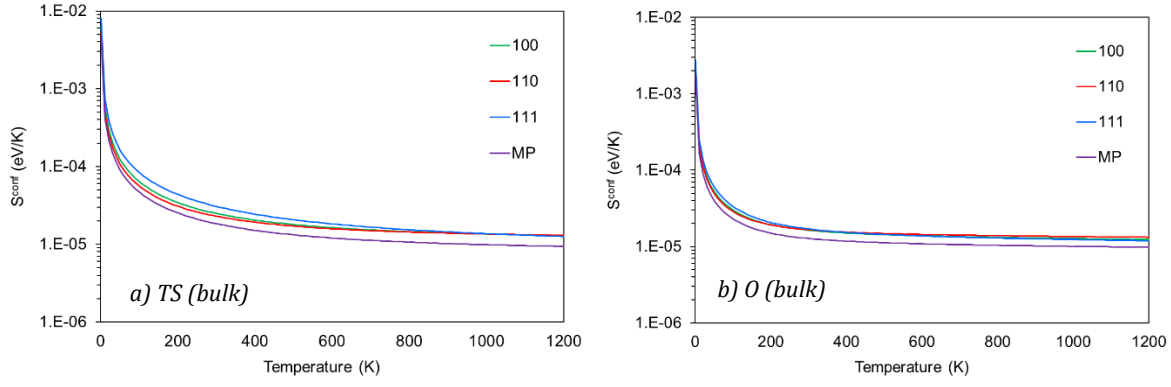


Figure III-24 : S^{conf} evolution with temperature for the oriented bulk systems compared to the (4×4×4) primitive cell (MP) a) for an hydrogen atom in a transition site, b) for an hydrogen atom in an octahedral site.

III.5. Conclusions

A partir des calculs DFT à 0 K, une anisotropie de diffusion et de solubilité de l'hydrogène a été identifiée en fonction de l'orientation cristallographique des surfaces du nickel. Cependant, cette anisotropie est limitée aux premières couches atomiques. L'impact des surfaces sur les sites octaédriques de subsurface est du même ordre de grandeur que l'effet d'une lacune sur les sites octaédriques qui l'entourent, tant du point de vue de l'amplitude de la contraction générée sur ces sites que de l'extension spatiale de leur effet. Concernant la diffusivité, la fréquence de saut de l'hydrogène en subsurface {100} est nettement supérieure à celle identifiée en subsurfaces {110} et {111}. Cette dernière offre, en revanche, une fréquence de saut plus faible que dans le nickel massif, ce comportement étant inversé au niveau de la 2ème couche de subsurface.

A propos de la solubilité de l'hydrogène, l'enthalpie de mise en solution ne peut être directement décrite par l'énergie d'origine élastique locale associée à l'insertion d'un atome d'hydrogène dans un site octaédrique, celle-ci ne tenant pas compte du champ de déplacement des atomes à longue distance. Néanmoins, du fait de la contribution hydrostatique majeure identifiée, le volume que l'hydrogène parvient à occuper localement donne une bonne description de la solubilité. La prise en compte du champ de déplacement généré à longue distance par l'insertion d'hydrogène a été permise à travers le modèle dipôle élastique. Cette approche confirme que loin des surfaces, les variations d'enthalpie de la solution d'hydrogène sont d'origine purement élastique. En revanche, si la théorie élastique offre une prédiction qualitativement correcte de la solubilité proche de la surface (sites (s-1) et (s-2)), les déviations d'énergie observées par rapport à la DFT soulèvent la possibilité d'une contribution chimique non négligeable. La distorsion de ces sites a été sous-estimée par le cadre de l'élasticité isotrope employé, ce qui semble avoir un impact sur les forces de liaison locales. L'autre hypothèse de ces écarts implique la définition d'un module de compressibilité local à proximité des défauts.

Enfin, l'addition des contributions des vibrations thermiques aux énergies a permis d'identifier l'évolution de la diffusivité et de la solubilité de l'hydrogène sous la surface en fonction de la température. Les phonons semblent avoir un impact majeur sur les rapports de fréquence de saut de l'hydrogène près des surfaces. Il exacerbe l'intensité des accélérations ou décélérations locales de diffusion de l'hydrogène calculées par DFT et jusqu'ici extrapolées à température ambiante. Autour de la surface orientée {111}, la diffusivité de l'hydrogène apparaît finalement moins favorable qu'à cœur pour les deux premières couches de subsurface et pas seulement la première. De plus, dans ces positions, l'hydrogène a une solubilité plus proche de celle du cœur, ce qui suggère un temps de séjour de l'hydrogène près de la surface {111} supérieur aux deux autres orientations de surface lors des essais de chargement, ce qui pourrait impliquer une formation de défauts plus élevée.

III.6. Conclusions (English version)

From the DFT calculations at 0K, an anisotropy of hydrogen diffusion and solubility was identified as a function of the crystallographic orientation of the nickel surfaces. However, this anisotropy is limited to the first atomic layers. The impact of surfaces on subsurface octahedral is similar to the effect of a vacancy on surrounding octahedral sites, both in terms of spatial extent as well as contraction magnitude. Concerning the diffusivity, the hydrogen jump frequency in the {100} subsurface is clearly higher than the identified one in the {110} and {111} subsurfaces. In contrast, the latter offers a lower jump frequency than in bulk nickel, this behavior is nonetheless reversed at the 2nd subsurface layer at 0K.

Regarding the solubility, the solution enthalpy cannot be directly described by the local elastic energy associated with the insertion of a hydrogen atom in an octahedral site as this description did not take into account the long-range displacement field of atoms. Nevertheless, the volume that the hydrogen atom manages to occupy locally gives already a good description of the solubility. The elastic dipole model allowed us to consider the long distance interactions induced by the insertion of hydrogen. This approach confirms that, far from surfaces, the origin of the variations of hydrogen solution enthalpy is purely elastic. However, if the elastic theory offers a qualitatively correct prediction of near-surface solubility (sites (s-1) and (s-2)), the observed energy deviations from the DFT raise the possibility of a local significant chemical contribution. The distortion of these sites was underestimated by the isotropic elasticity framework employed, which locally impacts atoms binding strengths. The other hypothesis of these variations implies the definition of a local bulk modulus close to defects.

Finally, the addition of the thermal vibrations contributions to the energy made it possible to identify the evolution of the diffusivity and the solubility of hydrogen as a function of the temperature. Phonons appear to have a major impact on hydrogen jump frequency ratios near surfaces. It exacerbates the intensity of the local accelerations or decelerations of hydrogen diffusion calculated by DFT, so far extrapolated at room temperature. Finally, at the first two {111} subsurface atomic layers, the hydrogen diffusivity finally appears less favorable than far from the surface, and not only the first one. Moreover, in these positions, the hydrogen has a solubility closer to that of the core, suggesting a longer residence time of hydrogen near the {111} surface than the other two surface orientations. Experimentally, this observation could result in a higher {111} subsurface defect formation during hydrogen charging.

IV. Electrochemical exploration of the surface crystallographic orientation impact on the hydrogen subsurface diffusivity

IV. Electrochemical exploration of the surface crystallographic orientation impact on the hydrogen subsurface diffusivity 157

IV.1. Cathodic pre-treatment identification 160

IV.2. REH kinetic on oriented and oxide-free surfaces 165

IV.3. Surface preparation and pulsed technique final protocol 168

IV.4. Pulsed technique experimental curves 170

IV.4.1. Open circuit potential reference 170

IV.4.2. Hydrogen charging current densities 170

IV.4.3. Discharge current densities 172

IV.5. Orientation effect on hydrogen apparent subsurface diffusivity 173

IV.5.1. Analysis approach 173

IV.5.2. Results and discussion 177

IV.6. Deepening H-{110} subsurface behavior 182

IV.6.1. Without hydrogen trapping 182

IV.6.2. With hydrogen trapping 186

IV.7. Opening: coverage effect on H-subsurface diffusive behavior 190

IV.8. Conclusions 192

IV.9. Conclusions (English version) 194

Dans ce chapitre nous souhaitons déterminer l'évolution de la diffusivité apparente de l'hydrogène en subsurface des monocristaux de nickel {100}, {110} et {111} à partir d'un chargement électrochimique pulsé en milieu H_2SO_4 1M désaéré. Le principe de cette méthode, ainsi que la cellule électrochimique d'analyse, ont été présentés dans le Chapitre II et sont illustrés ci-contre en Figure IV-1. Afin d'identifier l'impact de l'orientation cristallographique sur la diffusivité de l'hydrogène, comme cela a été effectué précédemment par DFT pour un taux de recouvrement θ de 1/4, il nous faut au préalable identifier le potentiel de chargement E_c correspondant à ce même taux de recouvrement en hydrogène pour les trois orientations. De plus, en vue d'assurer la comparabilité entre approches numériques et expérimentales, il est impératif que l'état de surface obtenu après la préparation des échantillons soit au plus proche des surfaces modèles étudiées à l'échelle atomique. Ce second point exige l'obtention d'une rugosité minimale et l'absence d'écrouissage résiduel du polissage mécanique ainsi que l'absence d'oxydes. Les deux premières conditions sont satisfaites par le protocole d'électro-polissage présenté en Chapitre II. Néanmoins celui-ci amène à la présence d'une couche passive en surface impactant la réponse électrochimique des trois électrodes. L'étape préliminaire de ce chapitre consiste alors en l'identification du pré-traitement cathodique à imposer aux électrodes {100}, {110} et {111} permettant de réduire les oxydes présents tout en limitant le risque d'entrée d'hydrogène lors de cette étape. Ensuite, les constantes cinétiques de la REH et le taux de recouvrement en hydrogène au niveau des trois surfaces orientées en fonction du potentiel pourront être identifiés, finalisant ainsi le protocole des essais pulsés de cette étude. Les résultats des essais pulsés seront alors discutés pour chaque orientation et analysés en supposant un contrôle diffusionnel de la cinétique réactionnelle. Bien que le piégeage se joue majoritairement au niveau de la surface d'entrée de l'hydrogène [229,230], il ne sera pas pris en compte en premier lieu, les travaux de thèse de C. Lekbir le suggérant trop faible pour être détecté à proximité des surfaces monocristallines de nickel non déformées [368]. Son impact sera étudié en deuxième lecture des courbes de désorption de l'hydrogène obtenues pour les échantillons {110} non déformés, et servira de référence pour les échantillons {110} pré-déformés en fatigue dans le chapitre suivant.

In this chapter we wish to determine the evolution of the apparent diffusivity of hydrogen at the subsurface of nickel {100}, {110} and {111} single crystals from a pulsed electrochemical charging in a deaerated H_2SO_4 1M medium. The principle of this method, as well as the electrochemical analysis cell, were presented in Chapter II and are illustrated in Figure IV-1. First, so as to identify the impact of the crystallographic orientation on hydrogen diffusivity, as previously done by DFT for a coverage θ of 1/4, we must find the charging potential E_c to apply to the samples that corresponds to the same θ value for the three orientations. Moreover, to ensure the comparability between numerical and experimental approaches, it is imperative that the surface state obtained after the preparation of the samples is as close as possible to the model surfaces studied at the atomic scale. This second point requires to obtain a minimum roughness and the absence of residual hardening from the mechanical polishing as well as the absence of oxides. The first two conditions are satisfied by the electro-polishing protocol presented in Chapter II. Nevertheless, this process leads to the presence of a passive layer on the surface which impacts the electrochemical response of the three electrodes. Then, the preliminary step of this chapter consists in identifying the cathodic pre-treatment to be imposed on the electrodes {100}, {110} and {111} allowing to reduce the oxides while limiting the risk of hydrogen entrance during this step. Then, the kinetic constants of the HER (Hydrogen Evolution Reaction) and the hydrogen coverage rate θ on the three oriented surfaces can be identified according to the potential, thus finalizing the protocol of the pulsed tests of this study. The results of the pulsed tests will then be discussed for each orientation and analyzed assuming a diffusional control of the reaction kinetics (II.2.2.2). Firstly, hydrogen trapping will not be considered, although it was reported dominant at the inlet surface [229,230], since the thesis work of C. Lekbir suggested it too weak to be detected close to undeformed nickel monocrystalline surfaces [368]. Its impact will be studied in the second reading of the hydrogen desorption curves obtained for the undeformed {110} samples, and will serve as a reference for the pre-deformed {110} samples in fatigue in the following chapter.

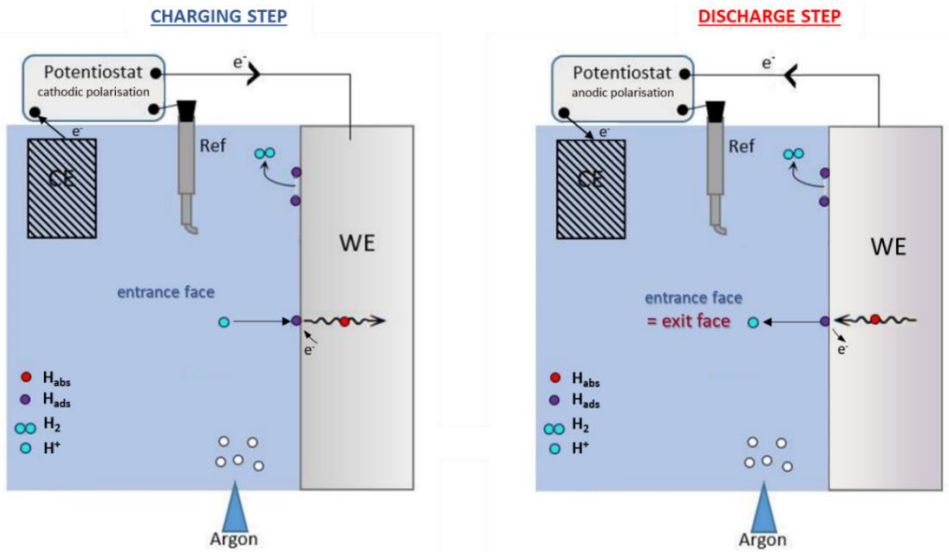


Figure IV-1: Schematic representation of hydrogen charging pulsed technique, adapted from M. Duportal's thesis [175].

IV.1. Cathodic pre-treatment identification

Pour identifier les conditions permettant de réduire les oxydes de surface nous réalisons des essais potentiodynamiques dans le domaine cathodique au sein de la même cellule électrochimique que celle employée pour les essais pulsés. A l'issue de l'étape d'électropolissage il a été évoqué la présence d'oxydes venant bloquer les sites réactionnels de l'hydrogène (cf. Chapitre II, et Annexes 8 et 9). Lors des essais potentiodynamiques, ces oxydes se manifestent par l'absence d'une droite de Tafel unique (comportement cathodique non linéaire) pour chacune des courbes de polarisation obtenues [327] (illustrées en Figure IV-2). Cette absence de linéarité avait également été relevée par H. El Alami pour l'orientation {111} et le nickel polycristallin [111], ainsi que par A. Godon pour des revêtements de nickel polycristallins texturés {110} [340] après électropolissage dans le même milieu.

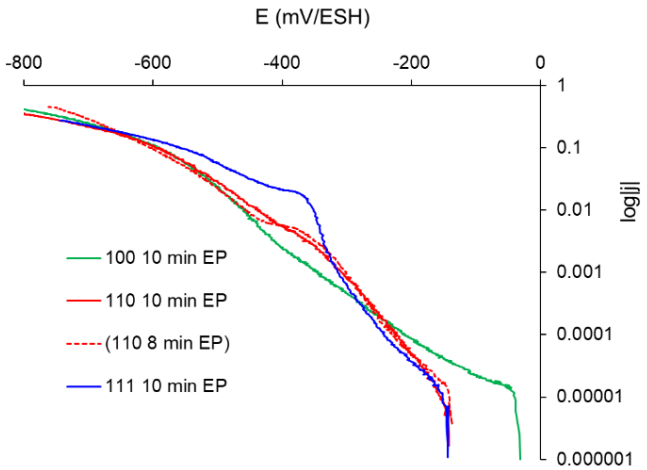


Figure IV-2: Cathodic potentiodynamic curves after 10 min of electropolishing (EP) for {100}, {110} and {111} single crystals. The Ni{110} polarization curve after 8 min of electropolishing is also represented since it is closer to the average behavior of this electropolished electrode in H_2SO_4 (1M), with an activity peak between -300 and -450 mV/ESH.

Ce comportement, d'autant plus marqué pour les orientations {110} et {111}, traduit notamment la présence de produits de corrosion soufrés (cf. Annexe 9) qui peinent à être réduits à des potentiels supérieurs à - 400 mV/ESH en surface du nickel en milieu H_2SO_4 [337]. En effet, d'après la Table IV-1 regroupant l'analyse XPS quantitative menée par le laboratoire PLACAMAT (Bordeaux) sur les surfaces monocristallines électropolies, le ratio S/Ni est le plus élevé pour ces deux orientations, compris entre 30 et 40%, alors qu'il n'est que de 10% pour l'orientation {100}. Cette dernière, pourtant davantage impactée par l'oxydation[37], semble plutôt présenter la signature des espèces NiO, $Ni(OH)_2$, composants classiques d'une couche passive de nickel [114,334,369]. La Figure IV-2 illustre donc un comportement cathodique initial très différent entre les surfaces du {100} , {110} et {111} du nickel dans notre milieu d'étude après électropolissage. Ces différences de réactivité cathodique ne peuvent à ce stade être uniquement imputées aux orientations cristallines, ou alors dans le sens où elles sont impactées différemment par la dernière étape de préparation de surface.

Table IV-1 : XPS quantitative analysis realized on the 3 oriented surfaces after electropolishing (EP), compared to a reference {100} sample polished mechanically up to a 4000 SiC grade. The notation refers to the elements detected (C,O,Ni…) and the shell from which the detected core electrons come from (1s, 2p …). Ni2p peaks present two components $^1/_2$ and $^3/_2$ due to spin-orbit split.

	***C1s* (at.%)**	***O1s* (at.%)**	***Ni2p*$_{3/2}$ (at.%)**	***S2p* (at.%)**	***Cl2p* (at.%)**	***Si2p* (at.%)**	***N1s* (at.%)**
Ref {100} #4000	47.4	26.0	26.6	-	-	-	-
{100} EP	43.6	38.2	12.0	2.0	1.3	-	2.8
{110} EP	53.8	29.6	10.1	4.2	-	1.6	0.6
{111} EP	50.9	28.7	14.5	4.3	-	-	1.4

Nous avons modifié plusieurs paramètres du protocole d'électropolissage pour tenter d'obtenir une surface exempte de ces oxydes (la densité de courant, la concentration en acide sulfurique du bain d'électropolissage, la vitesse d'agitation de ce dernier et la durée d'électropolissage), ce pour chaque orientation. N'ayant pas réussi à aboutir au résultat escompté [38], nous avons concentré

[37] D'après les spectres XPS du Ni2p et l'épaisseur estimée de la couche d'oxyde présentés dans le Chapitre II, ainsi que le ratio 0/Ni d'autant que l'attribution de l'oxygène aux pollutions carbonées est plus faible pour l'échantillon {100} (Table IV-1).

[38] Nous faisons toutefois remarquer qu'une durée plus courte de l'électropolissage, de l'ordre de 4 min, semble limiter l'oxydation en surface {100}, d'après son comportement électrochimique (meilleure linéarité, plus proche de celle obtenue pour les échantillons non électropolis). Cette observation peut être mise en regard de la Figure II-13 où l'on pouvait observer pour cette orientation une diminution relative de l'épaisseur consommée par rapport à l'épaisseur théorique pour des temps d'électropolissage croissants. Ce constat mériterait d'être confirmé par des analyses XPS supplémentaires. Une analyse MET devrait également être réalisée pour confirmer que le retrait de 30 µm suffit à garantir l'absence d'écrouissage de surface résiduel. Ce constat n'est cependant pas partagé par les deux autres orientations.

nos efforts sur l'identification d'un protocole de réduction de ces oxydes en surface des monocristaux non déformés (exposition à l'air après EP contrôlée, 2-3 min) commun aux éprouvettes pré-déformées en fatigue (exposition à l'air cumulée autour de 2 jours), tout en minimisant le risque d'entrée de l'hydrogène. L'utilisation d'un prétraitement commun permet d'assurer la comparabilité de notre étude avec et sans déformation [370].

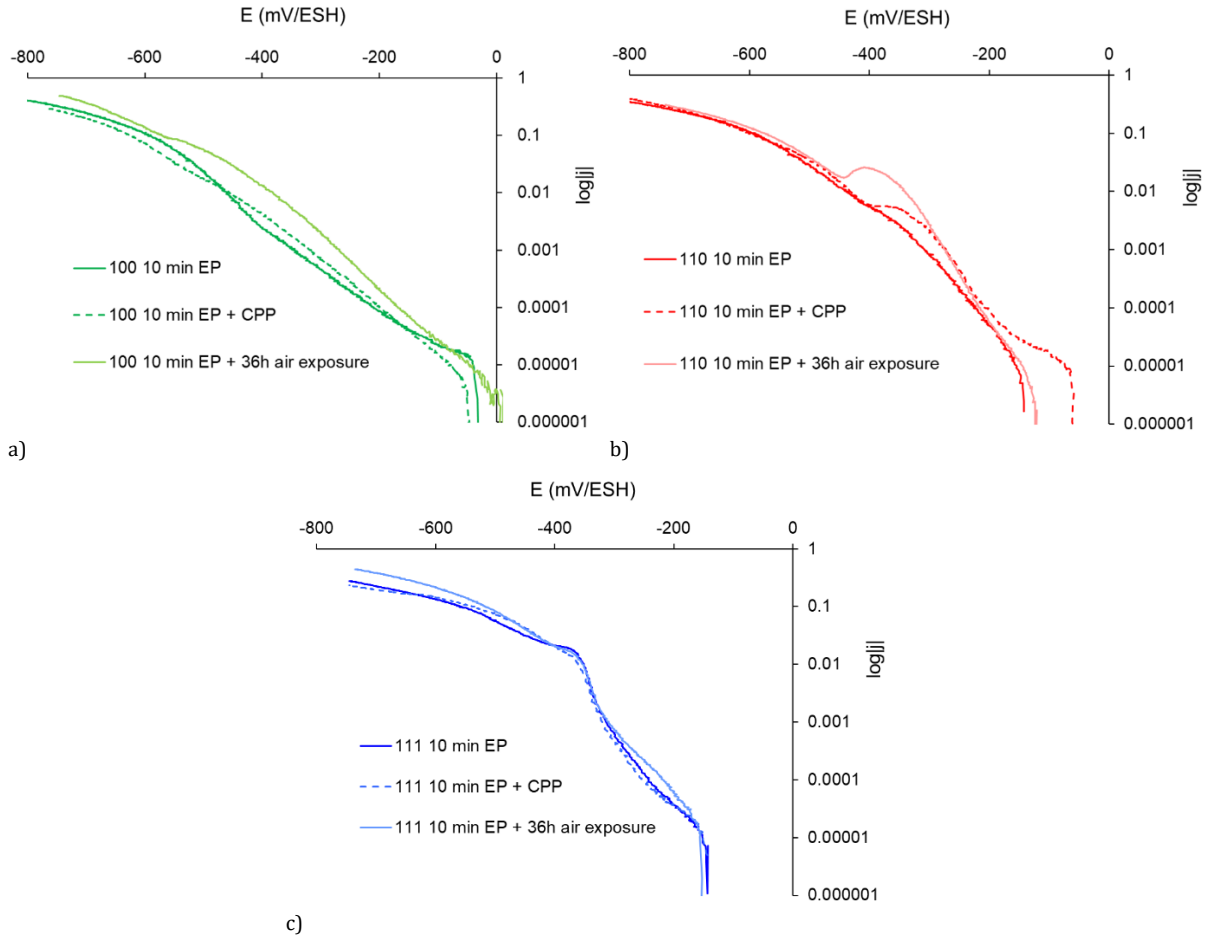


Figure IV-3: Cathodic polarization curves after EP, after EP plus a cyclic potentiodynamic polarization (CPP) from the OCP to -350 mV/ESH, and after EP plus 36h of air exposure at ambient temperature; for a) {100}, b) {110} and c) {111} single crystals surface orientations.

En Figure IV-3 sont ainsi représentées les courbes de polarisation des trois orientations après une exposition d'environ 36h à l'air libre des surfaces électropolies. Nous notons à cette occasion l'impact mineur de cette exposition prolongée à l'air pour la surface {111}, offrant une saisissante superposition des courbes, à l'inverse des orientations moins compactes {100} et {110}. Les mesures de résistance à la polarisation effectuées[39] et rapportées en Table IV-2 confirment ces observations, l'orientation {100} s'avérant être la plus impactée par l'exposition à l'air. Sont ajoutées à cette même figure les courbes de polarisation obtenues à la suite d'un prétraitement

[39] Nous avons pour cela utilisé les premiers points des courbes de polarisation, correspondant à une surtension maximale de 10 mV par rapport à l'OCP.

cathodique cyclique, proche de celui suggéré par les travaux de C. Lekbir et H. El Alami [25,111] (CPP pour « Cyclic Potentiodynamic Polarization »). Leur prétraitement jusque -300 mV/ESH n'ayant amené à aucune modification des courbes, nous sommes allés légèrement au-delà, jusque -350 mV/ESH à une vitesse de -5mV/s. Ce potentiel correspond au début de la gamme où les oxydes se réduisent et où le taux de recouvrement en hydrogène demeure encore faible (autour de 5%) d'après leurs travaux de thèse [25,111]. Or, il s'avère que ce pré-traitement, suivant ici immédiatement l'étape d'EP, n'est toujours pas suffisant pour assurer la réduction totale des oxydes. Par contre, la réalisation d'une pré-polarisation dynamique (non cyclique) jusqu'entre -600 mV/ESH et -800 mV/ESH, le permet d'après les courbes de polarisation obtenues. La Figure IV-4 en illustre un exemple pour les échantillons exposés préalablement à l'air libre. Nous remarquons alors, qu'une fois réduites, le comportement cathodique est devenu similaire pour les trois surfaces du nickel, de la même manière que pour J. Li en milieu NaOH [12], avec des droites de Tafel de la REH clairement identifiables. Cette similitude d'évolution de l'hydrogène serait, d'après les travaux de Barber *et al.,* caractéristique d'électrodes propres et actives [204], dont résulte une sursaturation en H_2 en surface. Ce constat est en adéquation avec la nette amélioration de la résistance à la polarisation Rp observée en Table IV-2. Pour les trois orientations Rp devient inférieure à 1 kΩ.

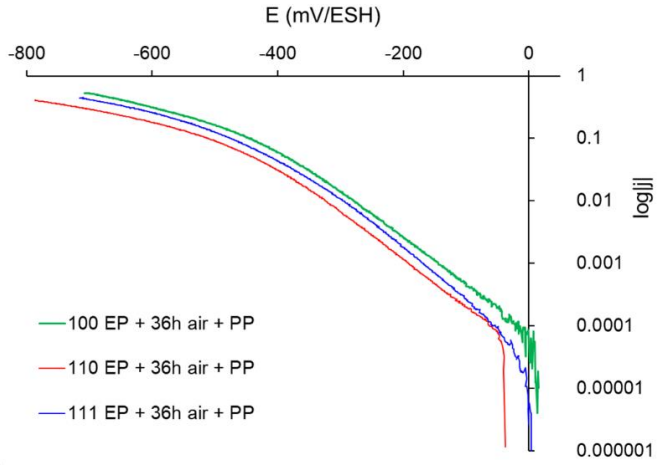


Figure IV-4 : Polarization curves of nickel {100}, {110} and {111} surfaces after 10 minutes of electropolishing (EP), 36h of air exposure at ambient temperature and an initial potentiodynamic polarization (PP) up to -800 mV/ESH in order to remove the oxides.

Table IV-2 : Resistance to polarization measured (Rp, in kΩ) depending on the surface preparation conditions. The last line combines different experiments, the Rp variability being described by the standard deviation (std. dev.).

Rp (kΩ)	***{100}***	***{110}***	***{111}***
After EP 10 min	1.06	1.56	1.18
After EP 10 min + 36h air	7.75	3.09	0.80
After EP 10 min + 36h air + PP	0.31	0.19	0.63
Average value after oxide reduction (std. dev.)	0.50 (0.27)	0.60 (0.20)	0.60 (0.13)

Néanmoins, le caractère dynamique de ce traitement ne peut être conservé lors des essais pulsés. En effet, le passage à vitesse lente par des potentiels où la réaction de Volmer prédomine avec des taux de recouvrement en hydrogène conséquents risquerait de favoriser son absorption. Nous cherchons alors à identifier un potentiel de réduction propre à chaque orientation et correspondant à un taux de recouvrement en hydrogène proche de 1. A cette condition, les recombinaisons d'Heyrovsky sont majoritaires en surface [12,25,111], ce qui réduit au maximum le risque d'absorption d'hydrogène en parallèle. L'étude de l'évolution du taux de recouvrement en hydrogène passe par l'identification des couples $\{k_i, b_i\}$ (i = Volmer, Tafel et Heyrovsky) garantissant la meilleure simulation de la densité de courant j(E) obtenue pour les échantillons électropolis (Figure IV-3) d'après la procédure explicitée dans le Chapitre II (II.2.2.3). Cependant, cette méthode présume que seule la REH se produit en surface. La simulation n'est donc pas réalisable en l'absence de linéarité des courbes de polarisation. Néanmoins, grâce aux essais préliminaires de ce chapitre, nous avons constaté que la fin de courbe de polarisation des échantillons oxydés (E < -500 mV/ESH) coïncide avec celle obtenue après réduction (Figure IV-5a). La simulation a alors été réalisée sur les courbes de polarisation des échantillons non réduits en prolongeant la pente en fin de courbe vers les potentiels les plus anodiques (la Figure IV-5b en montre un exemple dans le cas de l'orientation {110}). Les évolutions du taux de recouvrement en hydrogène θ résultant de ces simulations est présenté en Figure IV-6. Nous identifions alors comme potentiels de réduction : -650 mV/ESH pour le Ni{111}, -750 mV/ESH pour le Ni{110} et -800 mV/ESH pour le Ni{100}. Ces potentiels correspondraient à un taux de recouvrement proche de 1 pour chaque orientation cristalline, que les échantillons aient été exposés longuement à l'air libre ou non.

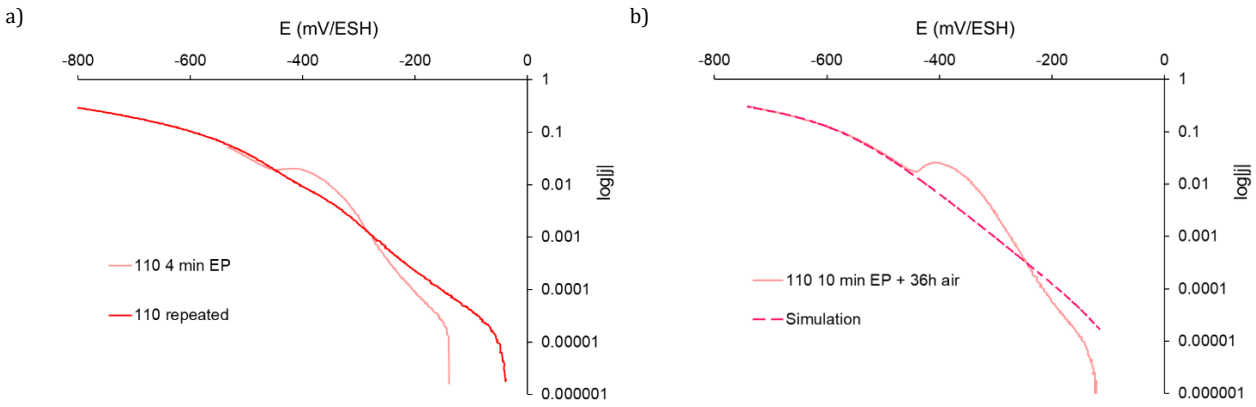


Figure IV-5 : a) Polarization curve for Ni{110} before and after oxide reduction. b) Polarization curve for Ni{110} obtained after 10 min of EP and the applied current density simulation.

Différents temps de pré-traitement, allant de 1 à 10 minutes, ont ensuite été testés afin d'identifier la durée minimale à imposer. Il est ressorti de cette étude que 2 minutes dans les conditions préalablement décrites suffisent, combinées à l'atteinte d'une stabilisation de la densité de

courant mesurée autour d'une valeur cible (Table IV-3). Celle-ci s'avérant finalement être le critère le plus pertinent, certains pré-traitements cathodiques préalables aux essais pulsés ont alors pu atteindre 3 minutes (voire 5 dans de rares cas). Une difficulté réside toutefois dans l'appréciation de l'atteinte de ces densités de courant seuil, compte tenu de la chute ohmique de la solution. S'il a été évoqué dans le Chapitre II que l'utilisation d'une allonge de Luggin permet de maintenir une distance inférieure à 4 mm entre l'électrode de référence (ESS) et l'échantillon afin de limiter ce phénomène [321] ; à ces potentiels, son impact est tel qu'une variation de la distance de l'ordre du millimètre peut entrainer une variation de la densité de courant cathodique pouvant atteindre +/-50 mA/cm^2 d'un essai à l'autre.

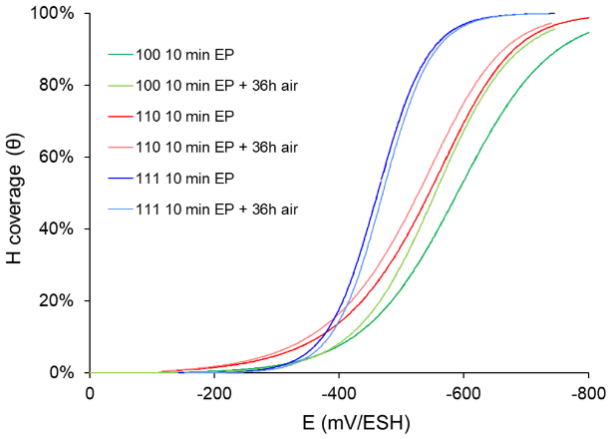


Figure IV-6 : Hydrogen coverage simulation during cathodic polarization tests of eletropolished and air exposed nickel {100}, {110} and {111} samples.

Table IV-3 : Oxides removal selected conditions for electropolished nickel single crystals in a H_2SO_4 1M deaerated solution (18°C), with or without long time exposure to ambient air.

	{100}	***{110]***	***{111}***
Duration (min)		2 to 3	
Potential (mV/ESH)	-800	-750	-650
Target current density (mA/cm^2)	-370	-320	-220

IV.2. REH kinetic on oriented and oxide-free surfaces

Les surfaces orientées du nickel dépourvues d'oxydes sont dorénavant comparables aux surfaces étudiées à l'échelle atomique. La simulation des courbes de polarisation des monocristaux ayant subi un pré-traitement cathodique est alors menée afin d'identifier le potentiel de chargement en hydrogène E_c à imposer lors des essais pulsés. L'ensemble de ces courbes est représenté ici en Figure IV-7 afin d'expliciter au lecteur la variabilité résiduelle pour

chaque orientation dont nous ne pourrons nous affranchir[40]. Pour le Ni{110}, celle-ci est particulièrement dépendante du temps de retour à l'OCP accordé après le pré-traitement. Le potentiel d'abandon s'approchant de 0 mV/ESH, une compétition entre l'adsorption d'HSO^-_4 et d'ions H^+ impacterait plus particulièrement cette orientation [186] (cf . Chapitre I). Les constantes cinétiques moyennes de la REH obtenues pour chaque orientation sont signifiées en Table IV-4. Pour chaque courbe de polarisation, les couples $\{k_i, b_i\}$ ont été obtenus par ajustements manuels, puis confrontés par C. Juillet à une résolution automatisée par un code d'optimisation basé sur des réseaux de neurones [328,371].

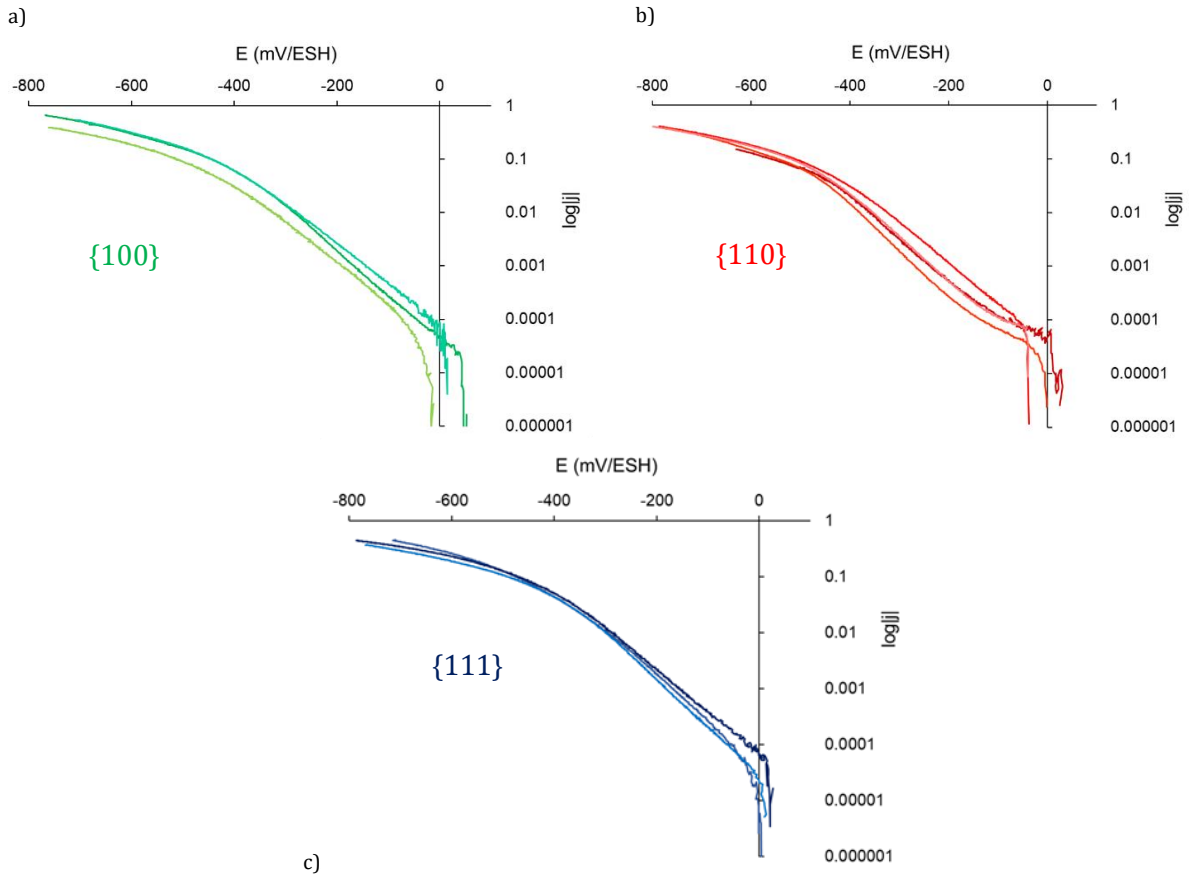


Figure IV-7 : Cathodic polarization curves for nickel a) {100}, b) {110} and c) {111} surfaces after oxides reduction. All these curves were obtained in the same conditions – i.e. represent the remaining experimental dispersion – and have been used to determine the REH kinetic constants for each Ni surface.

Par rapport aux études précédentes menées au sein du laboratoire, ces constantes cinétiques diffèrent de celles rapportées par C. Lekbir ou encore H. El Alami dans le même milieu d'analyse [25,111]. Cette différence s'explique a fortiori par l'utilisation d'un traitement cathodique différent. Les coefficients de symétrie obtenus pour la réaction de Volmer sont néanmoins en accord avec ces études (β autour de 0,5), tout comme celles menées en milieu basique

[40] Nous mettons en garde le lecteur sur cette représentation en échelle logarithmique de |j| qui tend à accentuer les variations à de faible surtension et minimise celles observées à des surtensions élevées.

[12,25,111,328]. Il en est de même pour le coefficients de symétrie pour la réaction d'Heyrovsky (entre 0,1 et 0,2) [12,25,111,328]. L'analyse de ces coefficients de symétrie vis-à-vis des compacités respectives de chaque orientation ne peut néanmoins plus être effectuée puisque la REH en surface du nickel semble ici finalement dépendre peu de l'orientation. Ces constantes cinétiques déterminées permettent, par la même occasion, d'estimer l'évolution du taux de recouvrement en hydrogène pour les trois orientations (cf. II.2.2.3). Les résultats associés sont présentés en Figure IV-8(a-c) pour chaque courbe de polarisation, et en Figure IV-8d à l'aide des constantes cinétiques moyennes correspondant à chaque orientation (Table IV-4).

Table IV-4 : Parameters used for the simulation of the experimental curves of cathodic polarization of nickel single crystals {100}, {110} and (111), in a 1M H_2SO_4 solution. k_i are the kinetic constants (mol cm^{-2} s^{-1}) associated with each step i :{V, V-1, H, T}, b_i (mV^{-1}) are the slopes associated with the two steps {V, H}. $b_i = -\beta_i F/RT$ with β_i being the symmetry coefficients.

	k_V	k_H	b_V	β_V	b_H	β_H	k_{-V}	k_T
{100}	3.4 10^{-10}	7.6 10^{-8}	-0.019	0.47	-0.005	0.12	9.0 10^{-8}	4.0 10^{-7}
{110}	8.1 10^{-11}	1.6 10^{-8}	-0.021	0.53	-0.006	0.15	1.0 10^{-8}	4.7 10^{-7}
{111}	2.2 10^{-10}	1.08 10^{-7}	-0.019	0.48	-0.004	0.10	2.3 10^{-8}	1.5 10^{-7}

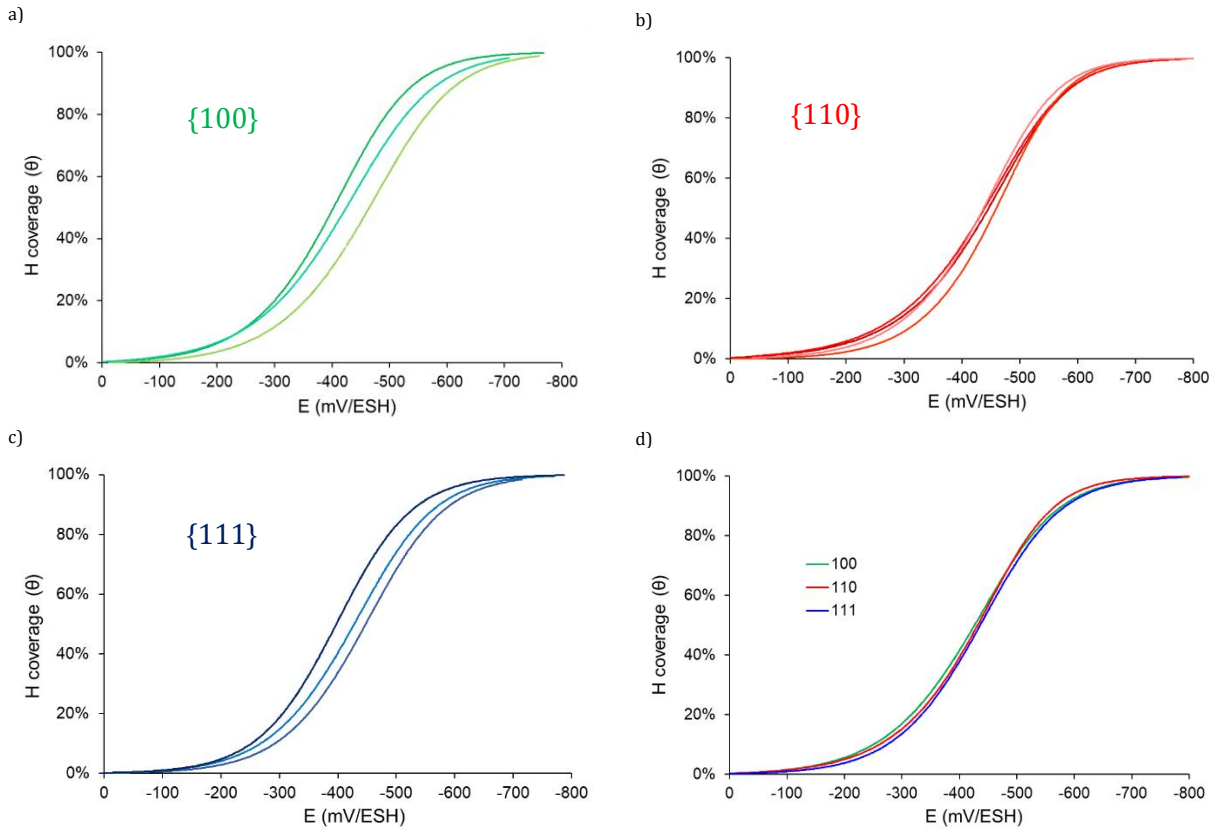


Figure IV-8 : Hydrogen coverage estimation depending on the potential for nickel a) {100}, b) {110} and c) {111} orientations; d) corresponds to the estimation taking the average kinetic constants for each orientation in Table IV-4.

Nous identifions alors qu'un potentiel de -350 mV/ESH correspond dorénavant à un taux de recouvrement en hydrogène de ¼ pour les trois orientations. De plus, d'après l'évolution des

pentes de la densité de courant présenté en Figure IV-9, ce potentiel correspond également à la transition entre la fin du domaine de Vomer et le début du domaine mixte Volmer/Heyrovsky, favorables à l'absorption de l'hydrogène. Pour les essais de chargement pulsés en hydrogène nous avons donc choisi E_c = -350 mV/ESH comme potentiel de charge.

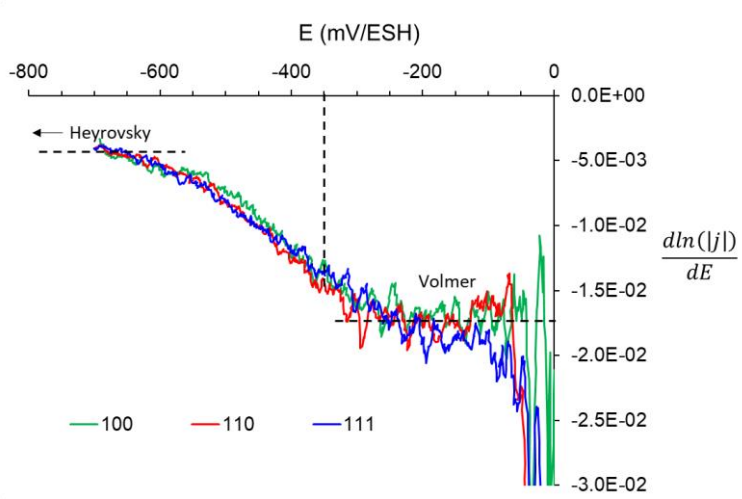


Figure IV-9 : Evolution of the slope of the polarization curve $dln(|j|)/dE$ as a function of the potential E.

Si nous comparons cette évolution du taux de recouvrement de l'hydrogène θ en milieu H_2SO_4 (Figure IV-8) à celle mise en évidence par J. Li pour les trois orientations du nickel en milieu NaOH [12], nous observons :

- d'une part, que dans les deux milieux, cette évolution est similaire entre les orientations {100}, {110} et {111} ;
- d'autre part, que l'évolution de θ en fonction du potentiel imposé est plus progressive en milieu H_2SO_4. En d'autres termes, en imposant une surtension par rapport à l'OCP de -350 mV/ESH, nous obtenons en milieu acide θ=25% alors que l'hydrogène adsorbé couvre déjà 50% de la surface du nickel en milieu basique, ce qui suggère qu'à surtension égale la fugacité en hydrogène en surface du nickel est plus faible en milieu acide qu'en milieu basique.

Cette observation, en accord avec les conclusions de l'étude de Liu *et al.* en surface des aciers [74], est interprétée dans ces travaux comme la conséquence de constantes cinétiques de la REH différentes (poids des réactions de Tafel, Volmer et Heyrovsky) et des états de surface évoluant différemment dans les deux milieux.

IV.3. Surface preparation and pulsed technique final protocol

A la lumière des différents éléments rapportés, le protocole final de préparation de surface des échantillons et ainsi que des essais pulsés est résumé par le diagramme en Figure IV-10. Ce

diagramme inclus également les éprouvettes de fatigue, avec les étapes de désenrobage et de pré-déformation (*i.e.* exposition à l'air ≈ 30-40 heures), qui interviendront dans le Chapitre V. Dans ce protocole apparait une étape de mesure de potentiel d'abandon intermédiaire (OCP_2) qui n'a pas été évoquée jusqu'ici. Cette étape est essentielle à deux titres. D'une part car le potentiel d'abandon sert de référence pour l'étape de décharge comme le recommande Pound [372]. Sa valeur influe significativement les densités de courant de décharge mesurées qui seront notre matière première pour l'analyse de la diffusivité apparente de l'hydrogène. Or, comme les courbes de polarisation des surfaces réduites le montrent (Figure IV-7), l'OCP_2 (ou potentiel de corrosion) est décalé vers des valeurs bien plus anodiques par rapport à l'OCP_1 avant réduction (Figure IV-2, Annexe 8). Il nous est donc nécessaire d'en réaliser une nouvelle mesure. D'autre part, cette étape permet un retour à l'équilibre de la solution qui s'est acidifiée localement lors de la réduction préalable des oxydes en surface [175]. Ainsi, le laps de temps associé au retour à l'abandon doit être suffisant pour permettre à l'hydrogène de se désorber, sans que la dissolution du métal ne s'initie pour autant. Une durée de 40s s'est avérée être suffisante pour les trois orientations et se traduit par l'atteinte d'un pallier.

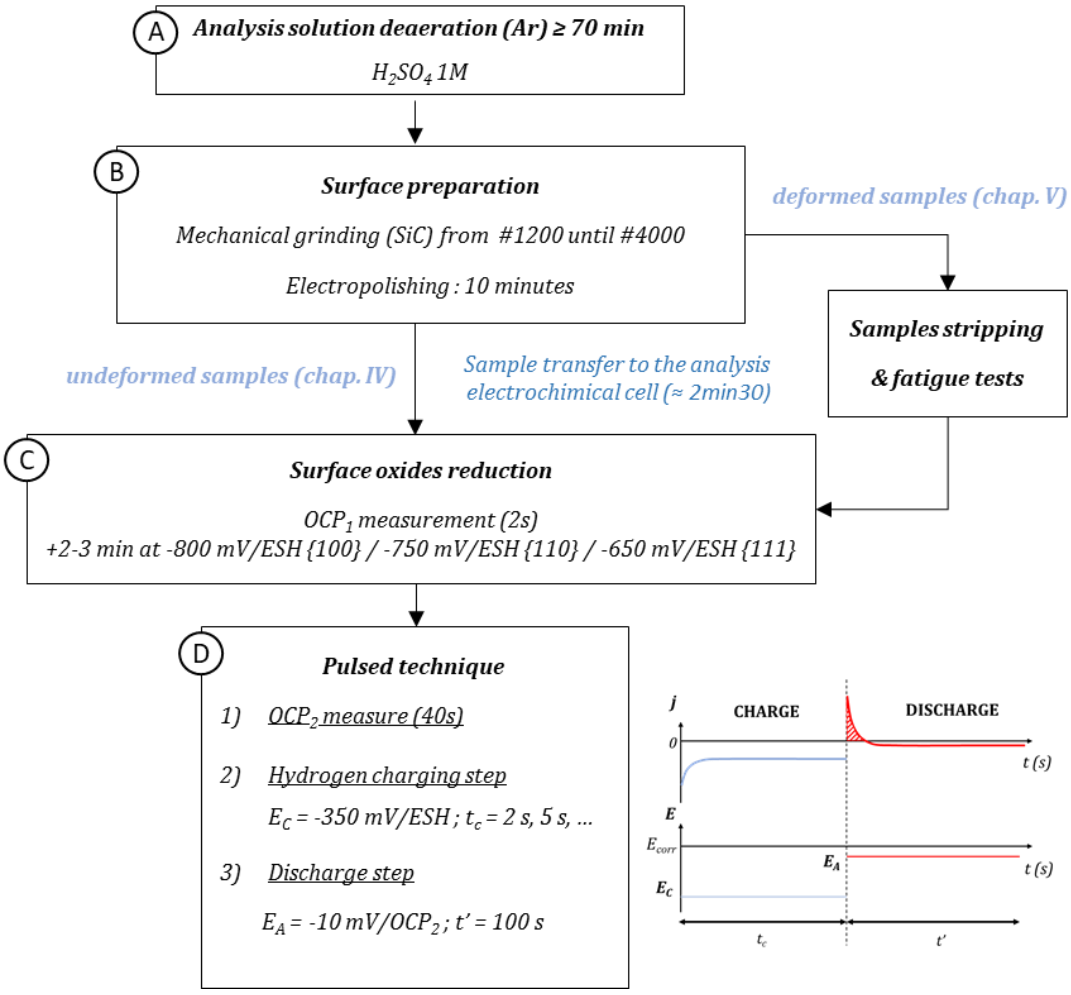


Figure IV-10 : Diagram of the selected protocol, beginning with the surface preparation steps (for undeformed and deformed samples, i.e, long air exposure) and the hydrogen charge and discharge procedure for the pulsed technique.

IV.4. Pulsed technique experimental curves

IV.4.1. Open circuit potential reference

La mesure du potentiel d'abandon amorçant les essais pulsés met en évidence l'atteinte d'une valeur seuil, OCP_2, propre à chaque orientation (Table IV-5). En effet, ceux-ci apparaissent d'autant plus anodiques que la surface associée est rugueuse à l'échelle atomique (=moins compacte, cf. Chapitre I). Une relative dispersion des valeurs est toutefois observable d'après les écarts types renseignés en Table IV-5, et particulièrement marquée pour l'orientation {100} (Figure IV-11). Cette dispersion ne résulte pas de la durée impartie pour le retour à l'OCP, ni de la durée de l'étape de réduction des oxydes préalable, mais pourrait être en partie liée aux écarts de densité de courant atteintes lors de ce prétraitement du fait des problématiques de chute ohmique. Nous précisons cependant qu'une relation nette n'a pas été identifiée pour les trois orientations et que la dispersion des densités de courant lors du prétraitement cathodique est moindre que celles observée lors des courbes de polarisation des surfaces réduites aux mêmes potentiels. Le cas particulier de l'orientation {100} montre néanmoins que, pour les essais dont la densité de courant du prétraitement n'a pas atteint -350 mA/cm^2, la dispersion d'OCP_2 augmente.

Table IV-5 : OCP_2 average values reached after the oxide removal and associated standard deviations (mV/ESH).

	{100}	***{110}***	***{111}***
Average OCP_2 (mV/ESH)	+25	+42	+15
Std. dev.	31	16	16

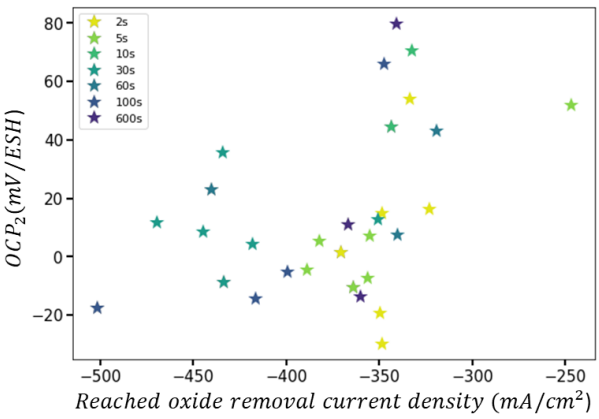


Figure IV-11 : Dependence between the oxide removal reached current density and OCP_2 values for Ni{100} orientation. The legend informs about the charging time t_c that will be applied in the next step for each test.

IV.4.2. Hydrogen charging current densities

L'étape de chargement en hydrogène est réalisée pour différents temps t_c allant de 2s à 1200s, correspondant à des profondeurs de pénétration croissantes de l'hydrogène. Les densités de courant mesurées en surface lors de cette étape sont présentées en Figure IV-12. Les valeurs

moyennes sont comparées à celles atteintes lors des essais potentiodynamiques pour le même potentiel (E_c) (Table IV-6). Premièrement nous remarquons que les densités de courant sont relativement stables pour les trois orientations. Cette stabilité, nécessaire aux essais pulsés, confirme que l'étape de réduction des oxydes a été efficace[41]. Si une dispersion des densités de courant moyennes par essai est observable, celle-ci demeure inférieure aux écarts identifiés au niveau des courbes de polarisation, ce qui nous permet de considérer cette étape comme reproductible. De plus, rapportée à la densité de courant de charge moyenne de l'ensemble des essais, cette dispersion semble être du même ordre de grandeur que celle présentée dans les travaux de thèse C. Lekbir pour l'orientation {100} du nickel dans le même milieu [25].

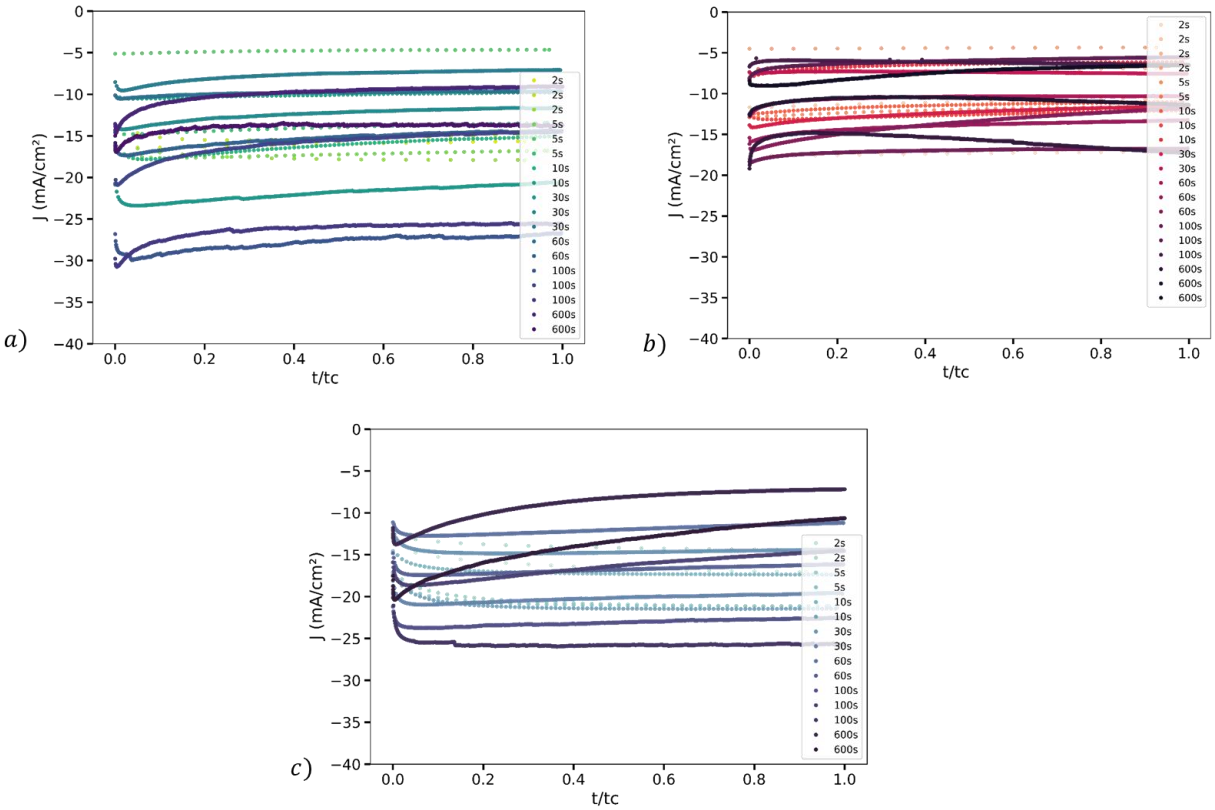


Figure IV-12 : Hydrogen charging current densities (for E_c =-350 mV/ESH) for different charging times t_c (from 2s to 600s) on, a) Ni{100}, b) Ni{110} and c) Ni{111} surfaces.

Table IV-6 : Hydrogen charging mean current densities $J_{c\ mean}$ (for E_c =-350 mV/ESH) vs. the corresponding current density dispersion at this potential observed during preliminary potentiodynamic tests.

mA/cm²	***{100}***	***{110}***	***{111}***
$J_{c\ mean}$ (std dev)	-15 (6)	-11 (4)	-17 (4)
Average $J_{-350\ mV}$ polarization curves (std dev)	-18 (11)	-11 (5)	-19 (8)

[41] A titre d'exemple, à ce même potentiel et sans réduction préalable, la densité de courant était particulièrement instable pour les orientations {110} et {111}. Si elle était aléatoire pour la première, cette instabilité était toutefois systématique pour l'orientation {111} où |j| pouvait être multipliée par un facteur 2 en 20 secondes, signe qu'un autre processus électrochimique se produisait en parallèle.

Bien que l'activité soit similaire entre les trois orientations, elle apparaît plus marquée pour la surface la plus compacte {111} et moindre pour la surface la plus rugueuse {110}. Nous remarquons également que pour les temps de charge les plus longs, |j| diminue pour l'orientation {111}. Cette diminution pourrait être l'expression de l'hydrogène en subsurface qui a la particularité de défavoriser l'absorption et ainsi l'adsorption d'hydrogène supplémentaire [223].

IV.4.3. Discharge current densities

Comme présenté dans le Chapitre II, l'étape de décharge est celle qui nous permettra d'identifier l'évolution de la diffusivité apparente de l'hydrogène en fonction de la distance parcourue. Cette étape s'effectue durant un temps fixe t' de 100s durant lequel nous imposons un potentiel légèrement en deçà du potentiel de corrosion de l'échantillon. La densité de courant qui en résulte, et particulièrement le régime transitoire anodique, traduit la présence de l'hydrogène qui revient s'oxyder en surface. A l'aide de la Figure IV-13, nous observons pour les trois orientations que ce régime transitoire est contenu dans les 20 premières secondes de décharge, voire même les 10 premières.

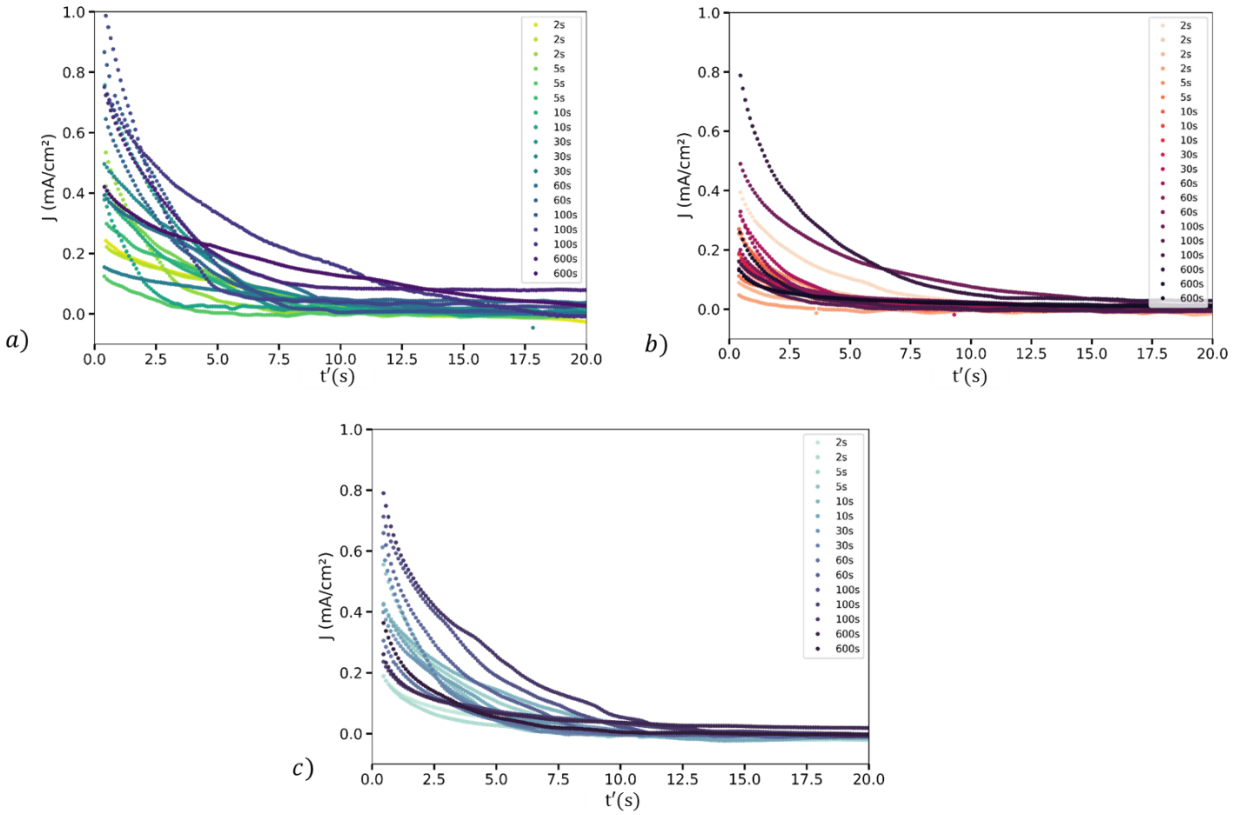


Figure IV-13 : Hydrogen resurfacing current densities (for E_A =-10 mV/OCP_2) evolution with the desorption time (t') on a) Ni{100}, b) Ni{110} and c) Ni{111} surfaces. A focus on the first 20s of the discharge has been made since no more evolution appears for t'>20s.

IV.5. Orientation effect on hydrogen apparent subsurface diffusivity

IV.5.1. Analysis approach

Formulant l'hypothèse, qu'en milieu acide, l'entrée d'hydrogène dans le nickel s'effectue sous contrôle diffusionnel [13,25,323], nous supposons un transfert rapide de l'hydrogène de la surface vers la subsurface. Cela se traduit par un équilibre entre la concentration en hydrogène subsurfacique (Cs) et le taux de recouvrement (θ) lors de la charge, et par C_s tombant instantanément à zéro lors de la décharge (Figure IV-14). Avec ces conditions aux limites, McKibben *et al.* ont résolu les équations de Fick associées aux étapes de charge et de décharge [13,14]. Les expressions de la densité de courant lors de la décharge qui en découlent conduisent à deux formulations correspondant aux situations limitantes de diffusion (Equation II-28) et de diffusion/piégeage (Equation IV-2) de l'hydrogène :

$$j = Fc_s\sqrt{\frac{D_{app}}{\pi}}\left(\frac{1}{\sqrt{t'}} - \frac{1}{\sqrt{t'+t_C}}\right) \qquad \textit{Equation IV-1}$$

$$j = Fc_s\sqrt{D_{app}}\left(\frac{\exp(-kt')}{\sqrt{\pi t'}} - \frac{\exp(-k(t'+t_c)}{\sqrt{\pi(t'+t_c)}} - \sqrt{k}\left(\operatorname{erf}\sqrt{k(t'+t_c)} - \operatorname{erf}\sqrt{kt'}\right)\right) \qquad \textit{Equation IV-2}$$

La constante de taux de piégeage k est déterminée par la densité de pièges présents et la probabilité de capture d'un atome d'hydrogène par ceux-ci [13] telle que :

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = D_{app}\frac{\partial^2 C_H}{\partial x^2} - kC_H \qquad \textit{Equation IV-3}$$

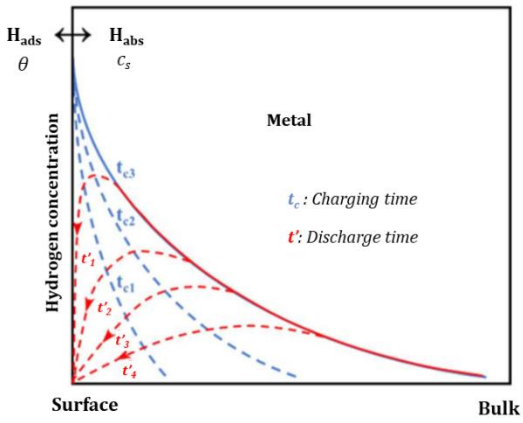


Figure IV-14 : Hydrogen concentration profile under diffusion control for different charging times ($t_{c_1} < t_{c_2} < t_{c_3}$) and different discharging times($t'_1 < t'_2 < t'_3 < t'_4$), adapted from [13,175].

Nous rappelons que ce modèle considère uniquement le piégeage irréversible (ex : via le cœur des dislocations, lacunes…). Les surfaces n'étant pas ici préalablement déformées et le nickel monocristallin pur présentant peu de défauts intrinsèques, nous ne tenons pour l'instant pas compte du piégeage ($k=0$). En représentant la densité de courant de décharge j obtenue lors de

nos essais en fonction de $\left(\sqrt{t'}^{-1} - \sqrt{t' + tc}^{-1}\right)$, la pente $A = Fc_s\sqrt{D_{app}/\pi}$ qui en découle permet alors d'identifier le coefficient de diffusion apparent local associé au temps de charge préalablement imposé. Les premiers instants de décharge ne sont pas utilisés du fait des courants non faradiques impliqués lors du changement de potentiel (de E_C à E_A) [373,374]. Cependant, les difficultés de mise en œuvre de cette analyse sont de plusieurs ordres, et sont détaillées ci-après.

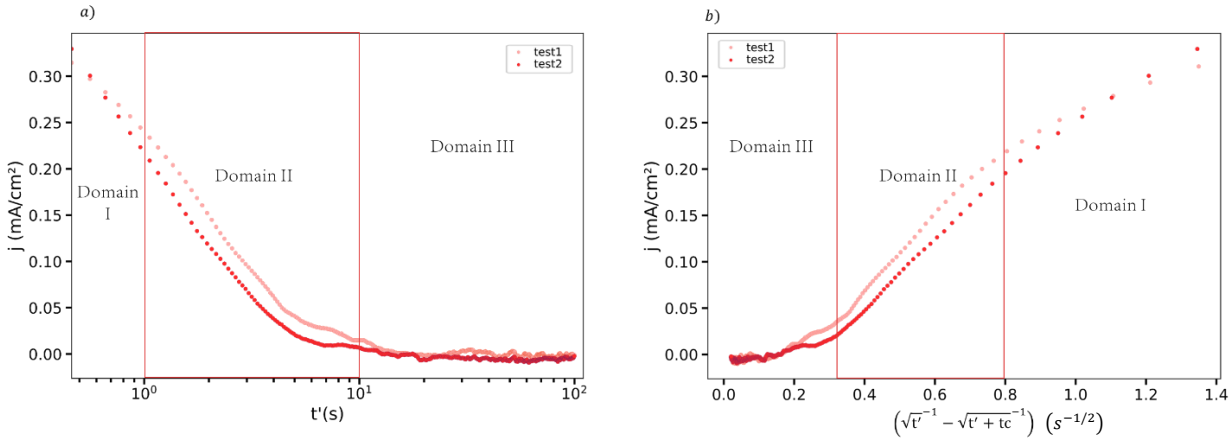


Figure IV-15 : a) Hydrogen desorption current density j as a function of the logarithm of the desorption time, example of two Ni{110} tests with t_c=60s. b) Corollary representation of j as a function of $\left(\sqrt{t'}^{-1} - \sqrt{t' + tc}^{-1}\right)$ used to determine D_{app} associated to t_c.

La représentation de j en fonction de $\left(\sqrt{t'}^{-1} - \sqrt{t' + tc}^{-1}\right)$ amène aux courbes de désorption dont l'allure est illustrée en Figure IV-15b à titre d'exemple. Force est de constater qu'une linéarité stricte permettant d'identifier D_{app} n'est pas observée. Ce constat est également partagé par la récente étude de Carotti *et al.* ayant employé cette technique pulsée pour l'étude du système LiH [373]. Lors de la phase de désorption trois domaines sont donc distinguables (Figure IV-15) :

- Le premier (domaine I) correspond à une étape dont les activités de surface sont limitantes (en général pour un temps de décharge t' entre 1 et 5 secondes).
- Le second (domaine II) fait apparaitre un régime quasi linéaire sur les évolutions de la densité de courant en fonction de $\left(\sqrt{t'}^{-1} - \sqrt{t' + tc}^{-1}\right)$ (Figure IV-15b) pour t' compris *a minima* entre 5 et 10 secondes . De manière générale, pour les essais où les chargements ont été effectuée avec des temps t_c plus longs, les domaines I et II tendent à se confondre.
- Enfin, dans certaines conditions, principalement pour des temps de charge longs, un dernier régime est observable (domaine III) où la densité de courant *j* atteint des valeurs avoisinant *0*. D'après Carotti *et al*. ce domaine pourrait traduire des effets secondaires à plus longue distance impactant le système [373] et amenant à une déviation au comportement linéaire. Ils ont ainsi écarté ces données de leur étude. Une autre option serait qu'elle traduise une cinétique de piégeage de l'hydrogène [14], notamment par les défauts qu'il aurait pu créer. Ce domaine sera étudié dans un second temps.

En vue d'étudier la diffusivité locale de l'hydrogène en subsurface des orientations {100}, {110} et {111} du nickel, nous concentrons donc notre analyse sur le Domaine II. Ce domaine s'étendant sur une gamme de temps pouvant varier dans l'intervalle t'= [1s ;10s] selon les essais, nous avons procédé à une identification automatisée des pentes *A* via un script Python pour différent intervalles de temps de décharge (à savoir : t'<2s ; t'= [2s ;5s]; t'= [5s ;10s] et t'= [2s ;10s]). De cette première analyse est ressorti que les pentes sur un intervalle commun de 5 à 10s sont plus marquées pour les trois orientations. Pour certains essais la gamme de temps de 2 à 5s fait encore partie du domaine I, notamment pour l'orientation {100}. Nous avons ainsi sélectionné t'= [5s ;10s] pour analyser l'évolution des pentes A en fonction du temps de charge t_c préalable. Cependant, si les pentes extraites des essais illustratifs de la Figure IV-15 sont reproductibles (t_c=60s), cette reproductibilité n'est malheureusement pas observée pour tous les essais correspondant pourtant à un même t_c. Cette dispersion est illustrée en Figure IV-16, où il est difficile d'identifier une évolution de A. Cette problématique était brièvement évoquée par Pound *et al.* en conclusion de leur approche pour des essais ultérieurs à ceux présentés dans leur article [14], ce qui nécessitait un approfondissement.

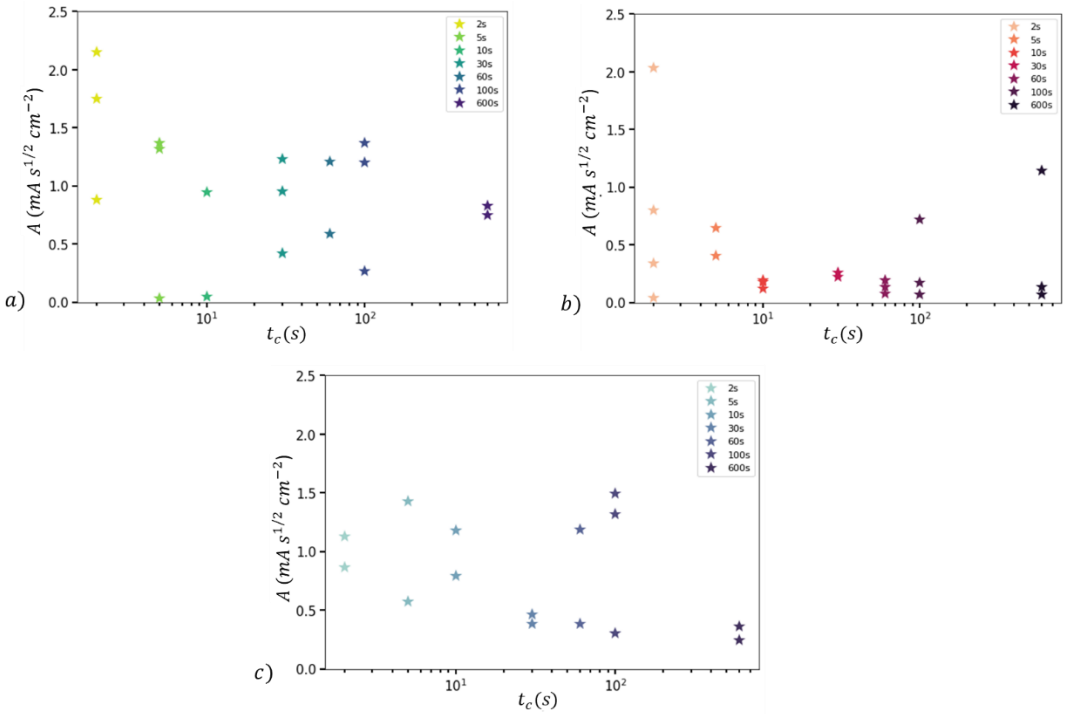


Figure IV-16 : A slopes from domain II (t'=[5s;10s]) as a function of the charging time for a) Ni{100}, b) Ni{110} and c) Ni{111} surfaces. A too large dispersion is observed to identify any evolution depending on the charging time and the surface orientation.

Nous avons cependant constaté que, pour les orientations {100} et {110}, les essais offrant la meilleure répétabilité sont ceux dont la première valeur de densité de courant à la décharge (j_0) sont les plus proches. Ces valeurs de j_0 dépendent de la densité de courant moyenne atteinte lors de la charge (Figure IV-17a-b). Pour l'orientation {111} cette dépendance aux conditions de

charge apparait également mais pour des temps de décharge supérieurs, ce qui explique la moins bonne corrélation en Figure IV-17c alors que les pentes A sont bien affectées (Figure IV-17d).

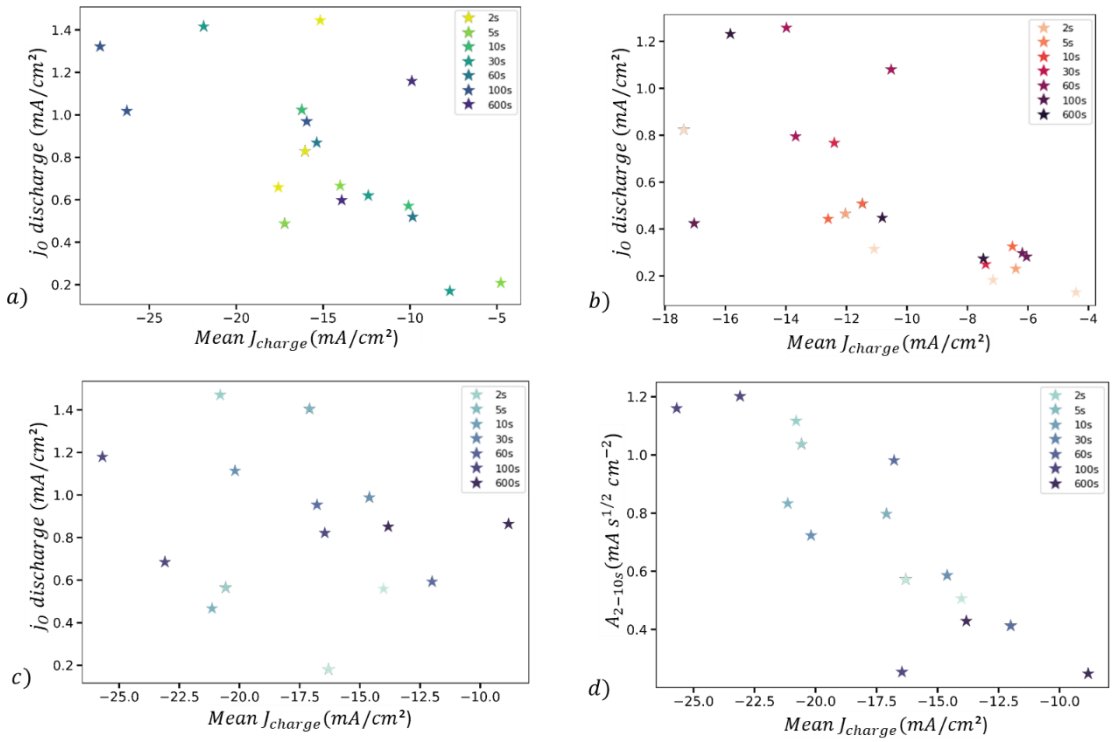


Figure IV-17 : First discharge current density value (j_0) depending on the average charging current density J_{charge} reached for each test for a) Ni{100}, b) Ni{110} and c) Ni{111}. d) A slope for t'=[2s;10s] depending on average J_{charge} for Ni {111}.

Ainsi, bien que les densités de courant à la charge présentent une reproductibilité acceptable compte tenu des contraintes expérimentales (Table IV-6), cette reproductibilité n'est pas suffisante pour pouvoir identifier de manière fiable la diffusivité apparente de l'hydrogène en subsurface. Nous avons alors sélectionné les essais les plus proches en termes de condition de charge pour nous affranchir de ce biais.

La sélection des essais pour notre analyse correspond au respect de deux critères :

- La densité de courant à la charge moyenne d'un essai (« average J_{charge} ») est comprise dans l'intervalle $J_{c\,mean}$ +/- 5mA/cm^2 de l'orientation de surface considérée (cf. Table IV-6).
- La pente A identifiée dans le domaine II d'analyse présente un coefficient de régression linéaire (R^2) supérieur à 0,95.

Les essais satisfaisant ces conditions sont présentés en Annexe 14, mais ne sont relativement que peu nombreux. Or, parmi l'ensemble des essais pulsés réalisés, la plupart ont répétés dans l'objectif de nous assurer de l'efficacité de la réduction des oxydes, assurant la répétabilité d'un essai donné (Figure IV-10 : reprise de l'étape C pendant 30 à 50s, puis répétition de l'étape D à l'identique). Ces essais sont appelés « bis », en opposition aux « primo » essais évoqués jusqu'ici.

Compte tenu de leur adéquation avec les résultats des « primo » essais [42], ces essais « bis » ne permettaient pas de dégager plus facilement les tendances sur les graphes exposés en Figure IV-16 . Toutefois, en leur imposant les mêmes critères de sélection, ils permettent d'augmenter le nombre d'essais sélectionnés par temps de charge, et donc de discuter de manière statistique de l'évolution des pentes A identifiées au travers d'un comportement moyen. La Figure IV-18 illustre les essais (primo + bis) sélectionnés pour cette analyse au travers de leur densité de courant à la charge.

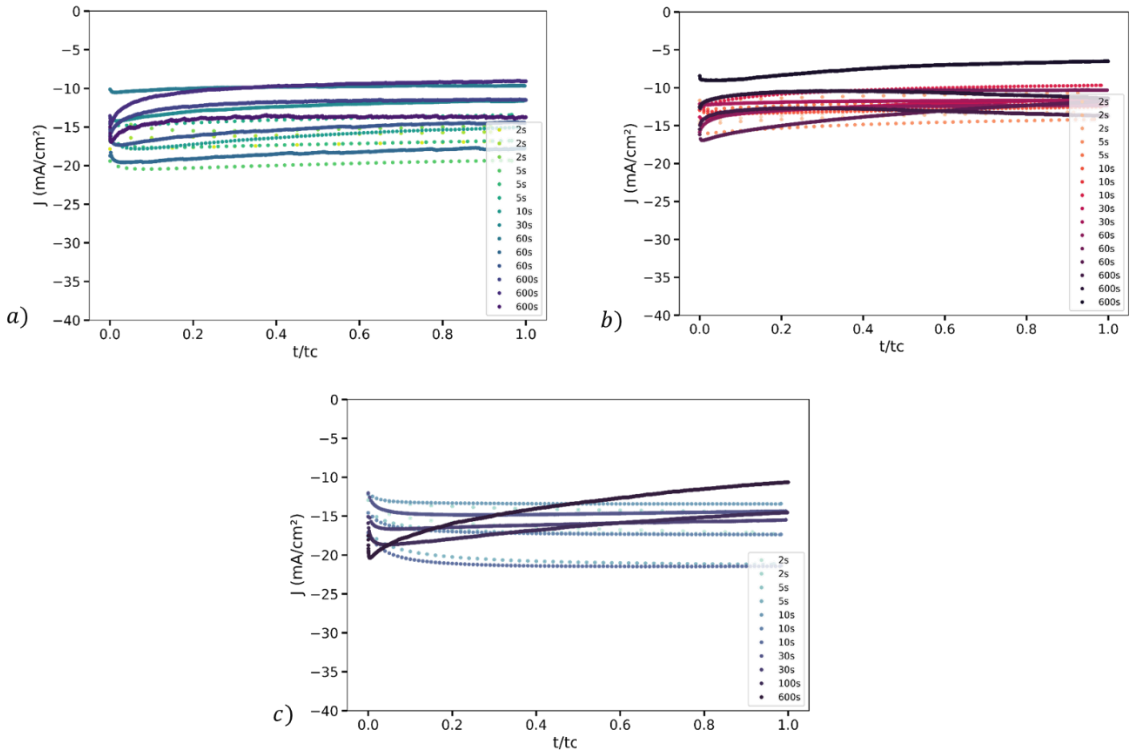


Figure IV-18 : Hydrogen charging current densities of selected tests for a) Ni {100}, b) Ni{110} and c) Ni{111} at 291 K.

IV.5.2. Results and discussion

En Figure IV-19 sont présentées les évolutions moyennes des pentes A en fonction du temps de charge préalable, ce pour les trois orientations de surface. Nous constatons que ces évolutions sont dorénavant clairement identifiables et propres aux subsurfaces des monocristaux {100}, {110} et {111} de nickel, en dépit des barres d'erreur qui demeurent conséquentes pour certains temps de charge. Les principales différences d'évolution entre orientations s'expriment pour les premiers temps de charge (2s, 5s, 10s). Pour les temps de charge les plus longs, entre 60 et 600 secondes, les pentes sont stabilisées pour les trois systèmes.

[42] Ce qui traduit la bonne répétabilité d'un essai, tout comme un effet d'histoire de l'échantillon faible ; suggérant une possible réversibilité des expériences.

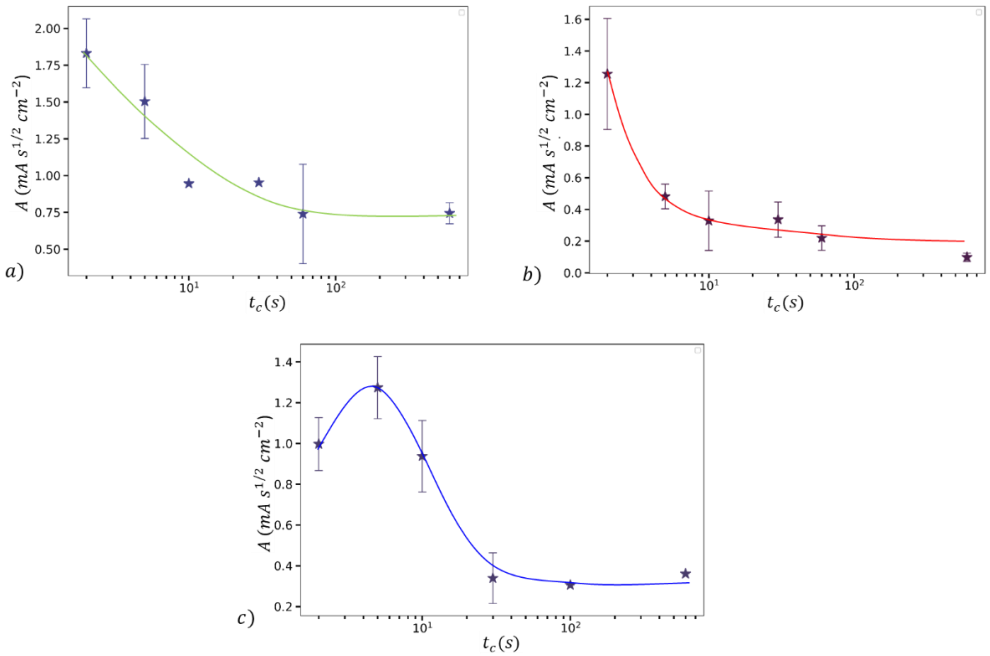


Figure IV-19 : Average A slopes evolution from domain II (t'=[5s;10s]) as a function of the charging time for a) Ni{100}, b) Ni{110} and c) Ni{111} surfaces.

Comme évoqué précédemment, la pente locale associée à un temps de charge t_c donné est reliée au coefficient de diffusion apparent et local de l'hydrogène par l'expression :

$$A^{t_c} = FC_s\sqrt{D_{app}^{t_c}/\pi} \qquad \textit{Equation IV-4}$$

Dans le cadre de l'hypothèse d'un contrôle diffusionnel de la cinétique des réactions, la concentration en hydrogène en subsurface C_s est supposée constante quel que soit t_c (Figure IV-14), nous pouvons alors écrire :

$$\left(\frac{A^{t_{c_1}}}{A^{t_{c_2}}}\right)^2 = \frac{D_{app}^{t_{c_1}}}{D_{app}^{t_{c_2}}} \qquad \textit{Equation IV-5}$$

Ayant identifié que pour les temps de charge au-delà de la minute la stagnation des pentes A traduit diffusivité à cœur D_{app}^{bulk}, nous prenons pour $A^{t_{c_2}}$ la valeur moyenne pour les temps de charge allant de 60s à 600s que nous assimilons à A^{bulk}. Nous établissons ainsi pour chaque monocristal d'orientation {hkl} le rapport de la diffusivité apparente en subsurface ($t_c < 10s$) par rapport à celle à cœur avec :

$$\frac{D_{app}^{t_c}}{D_{app}^{bulk}} = \left(\frac{A^{t_c}}{A^{bulk}}\right)^2 \qquad \textit{Equation IV-6}$$

Les résultats associés à ces ratios sont présentés en Table IV-7. Ces derniers doivent toutefois être considérés avec un regard critique compte tenu des écarts types associés aux pentes A (Figure IV-19). Nous identifions néanmoins que la diffusivité locale est la plus élevée pour un temps de

charge de 2s pour la subsurface {110} du nickel, plusieurs dizaines de fois supérieure à celle à cœur, suivie des subsurfaces {111} et {100} dont les diffusivités sont de l'ordre de 6 à 9 fois supérieures à celle à cœur. L'évolution des pentes vis-à-vis des temps de charges plus longs (5s et 10s) est également très dépendante de l'orientation. Si la diminution de la diffusivité relative se fait progressivement pour le Ni{100}, elle chute brutalement pour l'orientation {110}. A l'inverse, l'hydrogène en subsurface {111} voit sa diffusivité locale augmenter avant de diminuer ensuite.

Table IV-7 : Hydrogen diffusivity ratios identified depending on the Ni single crystals orientation for increasing charging times (2s, 5s, 10s) (i.e increasing subsurface depths) at 291 K.

	{100}	***{110}***	***{111}***
$D_{app}^{2s}/D_{app}^{bulk}\{hkl\}$	6.1	62.6	9.0
$D_{app}^{5s}/D_{app}^{bulk}\{hkl\}$	4.1	9.2	14.6
$D_{app}^{10s}/D_{app}^{bulk}\{hkl\}$	1.6	4.3	7.9
$D_{app}^{30s}/D_{app}^{bulk}\{hkl\}$	1.6	4.5	1.0

Le fait que le coefficient de diffusion apparent soit plus important en subsurface qu'à cœur suggère que la diffusivité apparente de l'hydrogène en subsurface serait davantage impactée qu'à cœur par la distorsion du réseau générée par la concentration en hydrogène diffusible. La diffusivité locale mesurée peut également être associée à une profondeur moyenne $\bar{x}$ de l'hydrogène telle que [13,175]:

$$\bar{x} = \sqrt{2\overline{D}t_c} \qquad \textit{Equation IV-7}$$

Cependant, cette formule n'est valable que pour un coefficient de diffusion moyen $\overline{D}$. L'impact de la surface ne concernant que les premières secondes de charge, il est raisonnable d'estimer que la profondeur moyenne parcourue soit rapidement déterminée par la diffusivité apparente à cœur de chaque monocristal, soit $\overline{D}$=$D_{app}^{bulk}\{hkl\}$. Pour ce calcul nous prendrons les coefficients de diffusion apparents issus des travaux de J. Li [12,44], soit $D_{app}^{bulk}\{100\} = 6\ 10^{-14}\ m^2/s$, $D_{app}^{bulk}\{110\} = 11\ 10^{-14}\ m^2/s$, $D_{app}^{bulk}\{111\} = 16\ 10^{-14}\ m^2/s$, déterminés à température ambiante à l'aide d'essais de perméation électrochimique. Ainsi, la profondeur moyenne parcourue $\bar{x}$ par l'hydrogène pour un temps de charge de 2s serait de l'ordre de 0,5 µm pour l'orientation {100}, 0,7 µm pour l'orientation {110} et 0,8 µm pour l'orientation {111}. En tenant compte de ces valeurs de coefficient de diffusion à cœur, nous représentons l'évolution des coefficients de diffusion apparents en fonction de la profondeur moyenne parcourue par l'hydrogène (Figure IV-20). D'après celle-ci, pour les trois orientations, la diffusivité à cœur de l'hydrogène semble atteinte vers 3 µm de profondeur.

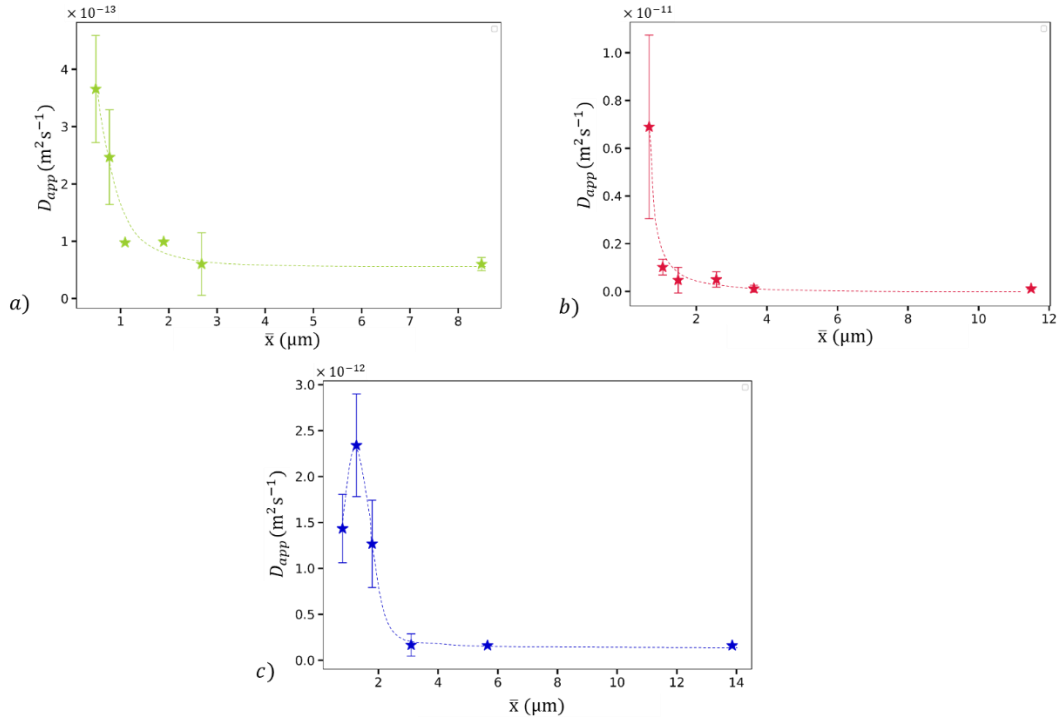


Figure IV-20 : Average D_{app} as a function of the mean distance $\bar{x}$ to a) Ni{100}, b) Ni{110} and c) Ni{111} surfaces. For more visibility, the y axis is adapted to each orientation.

Table IV-8 : Estimated hydrogen subsurface concentrations depending on the Ni single crystals orientation.

	{100}	***{110}***	***{111}***
$\boldsymbol{C_s}$ (wppm)	63	10	17
$\boldsymbol{C_s}$ (10^{-3} H/Ni)	3.7	0.6	1.0

A partir des valeurs de $D_{app}^{bulk}\{hkl\}$ et $A^{bulk}\{hkl\}$ propres à chaque système, nous pouvons également estimer la concentration en hydrogène en subsurface $C_s\{hkl\}$ d'après l'Equation IV-8, où F est la constante de Faraday.

$$C_s\{hkl\} = \frac{A^{bulk}\{hkl\}}{F}\sqrt{\frac{\pi}{D_{app}^{bulk}\{hkl\}}} \qquad \textit{Equation IV-8}$$

D'après les valeurs de $C_s\{hkl\}$ calculées en Table IV-8, il apparaît que la concentration en hydrogène subsurfacique dépend de l'orientation cristalline de la surface. Celle-ci est la plus élevée pour la subsurface {100} du nickel, tandis qu'elle est la plus faible pour l'orientation {110}. Ayant imposé un taux de recouvrement en hydrogène équivalent en surface de nos trois systèmes, ce résultat suggère une absorption favorisée pour l'orientation {100}. Nous notons également que, dans ces travaux de thèse, C. Lekbir avait estimé $C_s\{100\}$ autour de 20 et 37 wppm pour des taux de recouvrement de 12 et 18% respectivement [25]. Nos résultats pour cette orientation et pour un taux de recouvrement de 25% sont donc en accord avec ces précédents travaux. Toutefois, il

est possible que ces valeurs de $C_s\{hkl\}$ soient sous estimées par notre approche. En effet, afin de maintenir la comparabilité de nos trois systèmes, nous avons pris les coefficients de diffusion obtenus à cœur par J. Li, ce dernier ayant utilisé une même condition de chargement en hydrogène pour les trois orientations (-5mA/cm^2 en milieu NaOH 1M). Ces dernières correspondaient à un taux de recouvrement en surface de 70% et ont abouti à une solubilité à cœur de 7 wppm pour les trois systèmes [12,44]. Or, d'après ces mêmes travaux, sur le Ni{100} et pour un taux de recouvrement de 25%, une concentration à cœur entre 2 et 3 wppm est obtenue. Dans le Chapitre I, nous avons évoqué la dépendance du coefficient de diffusion apparent d'un cristal parfait avec la concentration en hydrogène diffusible [12,16,28,44,47,95] ainsi que la formation des défauts qu'il favorise. L'anisotropie de diffusion particulièrement marquée pour les monocristaux {110} et {111} est donc potentiellement sur-estimée ici. Un couplage systématique entre essais pulsés et essais de perméation est donc à envisager pour la suite de l'étude. La réalisation de dosages en hydrogène par TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) permettrait de confirmer les concentrations en hydrogène à cœur obtenues et de les mettre en vis-à-vis des C_s identifiés en subsurface.

Comparativement aux résultats atomistiques présentés dans le chapitre précédent, les évolutions de diffusivité locale de l'hydrogène au niveau des surbsurfaces {100}, {110} et {111} du nickel sont différentes, bien que les spécificités de l'orientation {111} semblent y faire écho. Du point de vue de l'extension spatiale, les distances parcourues pour le temps de charge le plus court sont plus de 1000 fois supérieures aux distances investiguées à l'échelle numérique, les ratios obtenus peuvent alors difficilement être comparés. Pour l'orientation {110} le ratio de diffusivité en subsurface calculé était de l'ordre de 12 à température ambiante, ce qui est nettement inférieur au ratio expérimental à 2s identifié. L'orientation {100} était présentée comme celle qui offrait la diffusivité en proche surface la plus élevée, alors qu'elle a la diffusivité de subsurface la plus faible expérimentalement (Figure IV-20). Enfin l'orientation {111} révélait une diffusivité plus faible en subsurface qu'à cœur, ce qui n'a pas été observé ici. Ces différences peuvent être de multiples natures. D'une part, bien que l'on se soit appliqués à imposer un taux de recouvrement similaire, les concentrations d'hydrogène en subsurface, expérimentales et numériques, sont très différentes. Les premières avoisinent quelques dizaines de wppm alors que les secondes sont de l'ordre de plusieurs centaines de wppm. De plus, expérimentalement, nous avons constaté que la concentration en subsurface atteinte pour un même taux de recouvrement dépend de l'orientation cristalline. Or, l'absorption plus favorable pour l'orientation {100} qui en découle va à l'encontre des résultats numériques obtenus jusqu'ici. En outre, malgré une préparation rigoureuse de la surface des monocristaux, il demeure que ceux-ci présentent des défauts intrinsèques qui ne sont pas pris en compte dans notre approche numérique. Celle-ci n'a finalement questionné que l'impact de la relaxation élastique des surfaces sur ces propriétés.

Ainsi, comme cela était évoqué en conclusion du chapitre précédent, il serait nécessaire de réaliser des calculs supplémentaires pour différentes concentrations au travers de l'utilisation de boites de simulation plus grandes. Ensuite, l'ajout de défauts, tels des marches en surface, des ilots d'oxydes voire une couche passive, ou encore des dislocations, permettraient d'approcher les surfaces modèles au plus près des surfaces réelles. L'exploration de ces surfaces complexes à l'échelle numérique est actuellement en cours au sein du laboratoire avec la construction d'un potentiel empirique par machine learning qui permettrait de tenir compte des interactions entre ces différents défauts et l'hydrogène selon leur distribution, et la concentration. Une analyse cinétique par approche Monte Carlo cinétique, permettrait de finaliser ce travail et de déterminer, pour une microstructure et une orientation donnée, le chemin de diffusion de l'hydrogène le plus probable et les barrières énergétiques associées. Expérimentalement, la poursuite de cette étude en réalisant des essais à d'autres potentiels, permettrait d'identifier le poids de la concentration en subsurface sur ces résultats. D'autre part, la réalisation de ces essais en milieu basique NaOH, comme J. Li, permettrait peut-être d'envisager autrement la problématique des oxydes natifs, leur instabilité en milieu acide ayant demandé beaucoup d'énergie pour identifier un protocole adapté. Leur stabilité dans un milieu basique ainsi que leur faible épaisseur (de l'ordre du nm) permettrait d'identifier s'ils génèrent réellement un impact sur la diffusivité apparente puisqu'en 2s l'hydrogène parcours plusieurs centaines de nanomètres.

Pour la fin de ce chapitre, nous allons tenter d'amorcer la réponse à quelques-unes de ces questions, notamment par l'estimation de la concentration en suburface de l'hydrogène pour l'orientation {110} associée à chaque essai et sa prise en compte dans l'estimation de la diffusivité locale. Sera également identifiée l'évolution de la constante de taux de piégeage k pour cette orientation. Enfin, nous présentons quelques résultats préliminaires de cette thèse permettant de discuter du potentiel impact de la présence d'oxydes en surface sur la diffusivité de l'hydrogène en subsurface.

IV.6. Deepening H-{110} subsurface behavior

IV.6.1. Without hydrogen trapping

Ayant relevé lors de la section précédente un certain nombre d'élément limitant l'analyse complète des données, nous avons repris l'ensemble des résultats sur la base la densité de courant initiale lors de la décharge (j_0). Cette analyse approfondie a été menée pour le monocristal {110} compte tenu du nombre supérieur d'essais réalisés pour cette orientation. Elle tient compte à la fois des essais « primos » et « bis » étant donné leur répétabilité. Nous avons alors procédé à une identification manuelle des pentes A associées au domaine II de chaque essai. Cette étape

préliminaire permet d'assurer que les valeurs employées correspondent au mieux à la zone de linéarité de chaque essai (t'=[1s ;10s]). L'évaluation de la pente A en fonction du temps de chargement t_c est une chose délicate car elle doit se faire à condition de chargement (C_S) constante. L'un des éléments déterminants qui en découle est la valeur de j_0. Cette densité de courant correspond à deux contributions : la densité de courant associée à l'activité des processus anodiques (j_{pass}) et celle associée au flux d'hydrogène ($\Delta j_0 = j_0 - j_{pass}$). La Figure IV-21 présente la dépendance de A avec j_0 pour un temps de charge de 2s. Cette dernière est linéaire, ce qui souligne la relation entre j_0 et C_S avec une constante cinétique K telle que :

$$j_o = KC_S \qquad \textit{Equation IV-9}$$

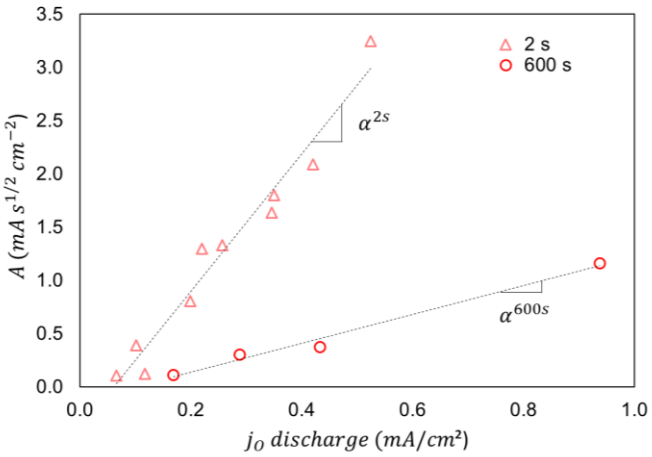


Figure IV-21 : Example of A^{2s} and A^{600s} evolution in domain II with j_o.

En partant de l'Equation IV-4, et pour un temps de chargement en hydrogène t_c donné, la relation entre A et j_0 s'exprime alors :

$$A^{t_c} = \left[\frac{F}{K}\sqrt{D_{app}^{t_c}/\pi}\right] j_0 = \alpha^{t_c} j_0 \qquad \textit{Equation IV-10}$$

Dans le cas des données disponibles pour l'orientation {110}, il nous est possible d'identifier les coefficients directeurs $\alpha^{t_c} = \frac{F}{K}\sqrt{D_{app}^{t_c}/\pi}$ propres à chaque temps de charge (Table IV-9). Comme pour les pentes A des essais sélectionnés dans la partie précédente, il apparait que le comportement de subsurface correspond aux temps de charge allant jusqu'à 10s, voire 30s, avant que les valeurs de α^{t_c} se stabilisent. En fixant $D_{app}^{600s} = D_{app}^{bulk} = 11\ 10^{-14} \mathrm{m^2 s^{-1}}$[12,44], nous identifions par la valeur de α^{600s} (Table IV-9) que K= 1,33 10^{-2} A m $\mathrm{mol^{-1}}$. Cette approche nous permet ainsi de remonter à la concentration en subsurface C_S associée pour chaque essai en fonction de j_o d'après l'Equation IV-9.

Table IV-9 : α^{t_c}, f^{t_c}, $D_{app}^{t_c}$ and $\bar{x}$ evolution depending on the different charging times t_c.

$t_c(s)$	$\alpha\ (s^{1/2})$	$f^{tc}(A\ s^{1/2}m^{-2}wppm^{-1})$	$D_{app}^{t_c}(m^2/s)$	$\bar{x}\ (\mu m)$
2s	6.46	0.59	2.5 10^{-12}	0.7
5s	3.49	0.32	7.2 10^{-13}	1.1
10s	2.14	0.20	2.7 10^{-13}	1.5
30s	1.94	0.18	2.4 10^{-13}	2.6
60s	1.18	0.11	8.3 10^{-14}	3.6
100s	1.07	0.10	6.8 10^{-14}	4.7
600s	1.36	0.12	1.1 10^{-13}	11.5

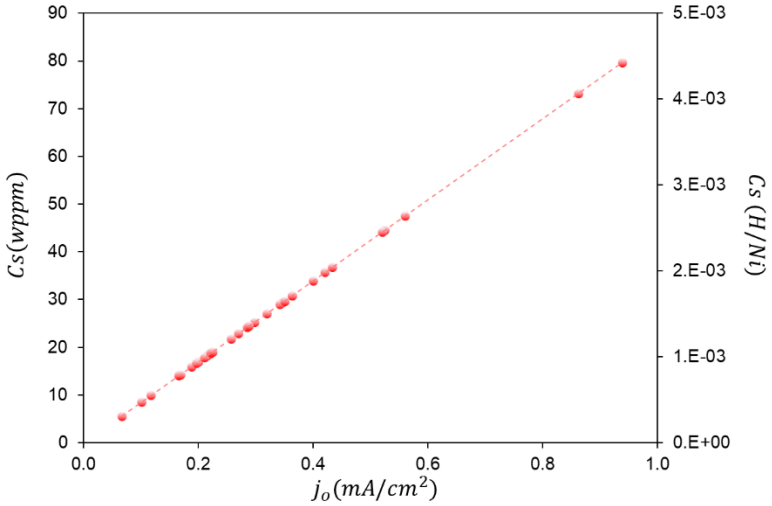


Figure IV-22 : C_s estimation for all Ni{110} hydrogen pulsed tests depending on j_o.

Comme l'illustre la Figure IV-22, les C_S propres à chaque essai s'étalent finalement entre 5 et 80 wppm[43], expliquant la variabilité des pentes relatées en Figure IV-16. Ce résultat remet en cause l'hypothèse formulée précédemment d'un C_S constant entre tous les essais. Les écarts de concentration en subsurface doivent donc être pris en compte pour estimer la diffusivité locale apparente de l'hydrogène. Nous notons également que la valeur moyenne de 27 wppm identifiée sur l'ensemble de ces essais est nettement supérieure à l'estimation précédente de 10 wppm[44]

[43] 1 wppm d'hydrogène dans le nickel ≈ 5.82 10^{-5} at. H/Ni ≈ 8.85 mol/m^3

[44] Nous rappelons que cette concentration d'hydrogène en subsurface avait été estimée à l'aide des pentes à cœur sélectionnées par leurs densités de courant à la charge proche des conditions moyennes.

pour cette orientation. La dépendance des pentes A^{t_c} en fonction de la concentration en subsurface est explicitée en Figure IV-23. Les facteurs f^{t_c} associés (Equation IV-11) sont rapportés en Table IV-9.

$$A^{t_c} = f^{t_c} C_s \qquad \textit{Equation IV-11}$$

avec $f^{t_c} = K\,\alpha^{t_c} = F\sqrt{D_{app}^{t_c}/\pi}$. La Figure IV-23 illustre que les pentes obtenues pour les temps de charge les plus courts sont les plus impactés par les variations de C_S d'un essai à l'autre. Ce phénomène résulte de la diffusivité apparente de l'hydrogène supérieure en proche surface.

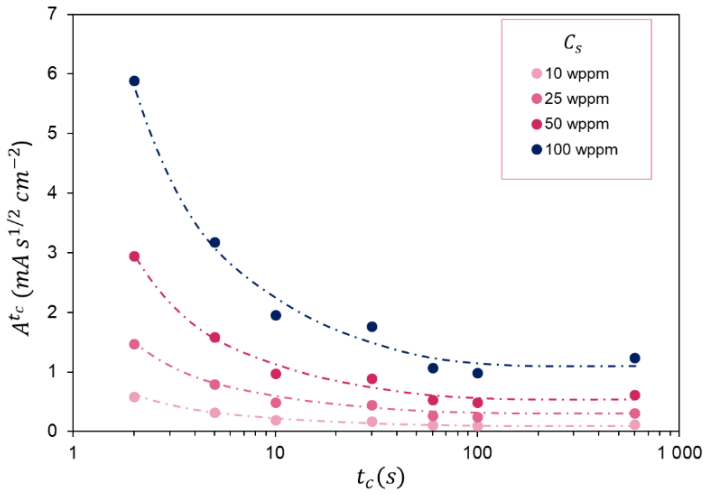


Figure IV-23 : Local slope evolution depending on the hydrogen subsurface concentration C_S of Ni{110}.

Table IV-10 : Hydrogen diffusivity ratios identified for Ni{110} considering subsurface concentration impact with increasing charging times that corresponds to subsurface. $D_{app}^{bulk} = 11\ 10^{-13} m^2/s$ for H in bulk Ni {110}.

	Previous approach Taking account of Cs	***New approach Not taking account of Cs***
$D_{app}^{2s}/D_{app}^{bulk}$	62.6	22.6
$D_{app}^{5s}/D_{app}^{bulk}$	9.2	6.6
$D_{app}^{10s}/D_{app}^{bulk}$	4.3	2.5
$D_{app}^{30s}/D_{app}^{bulk}$	4.5	2.0

La nouvelle approche basée sur les j_0 développée ici permet donc d'estimer de nouveau les ratios de diffusivité locaux en tenant compte des écarts possibles de C_S d'un essai à l'autre :

$$\frac{D_{app}^{t_c}}{D_{app}^{bulk}} = \left(\frac{f^{t_c}}{f^{bulk}}\right)^2 \qquad \textit{Equation IV-12}$$

Ces nouveaux ratios, présentés en Table IV-10, sont mis en vis-à-vis de ceux précédemment estimés en ne tenant compte que des essais les plus proches en termes de conditions de charge. La sous-estimation latente des pentes issues des essais à des temps de charge courts par la précédente approche (notamment pour pour t_c=2s) a eu pour effet de surestimer la diffusivité de l'hydrogène pour ces mêmes temps de charge. A l'aide de l'Equation IV-7, nous avons calculé la distance moyenne parcourue par les atomes d'hydrogène en fonction du temps de charge imposé. La représentation du nouveau coefficient de diffusion apparent en fonction de la profondeur est proposée en Figure IV-24. Bien que le ratio au plus proche de la surface soit plus proche de celui estimé par DFT à température ambiante pour cette orientation (≈12), l'extension spatiale de la subsurface de l'évolution n'est pas modifiée par cette nouvelle approche. La nécessité d'étudier des systèmes modèles plus complexes par approche numérique reste valable. Cette méthode d'analyse expérimentale est en cours de réalisation pour les deux autres orientations.

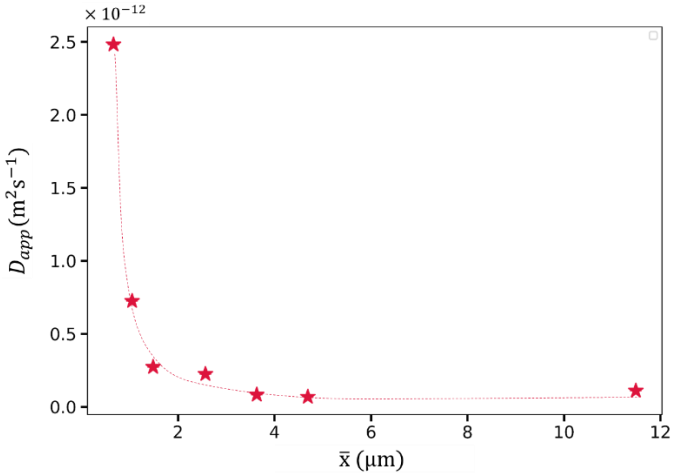


Figure IV-24: Estimated local apparent diffusion coefficient depending on hydrogen distance to Ni{110} surface.

Nous notons toutefois que les $D_{app}^{t_c}$ estimés à 60s et 100s présentent une diffusivité apparente inférieure à 600s (Table IV-9). Metsue *et al.* ont montré par simulation numérique que les défauts intrinsèques pauvres en hydrogène sont rapidement sursaturés à 300K [59]. Les processus de piégeage vont alors être pris en compte au travers de l'estimation de la constante de taux de piégeage irréversible *k* pour discuter du possible lien entre cette diffusivité localement plus faible et les défauts présents.

IV.6.2. With hydrogen trapping

Précédemment, trois domaines ont été définis lors de la phase de désorption de l'hydrogène à partir de la Figure IV-15. Si le domaine II fait référence à la désorption de l'hydrogène diffusible, le domaine III semble être le marqueur d'une cinétique de piégeage par la courbure observée [14].

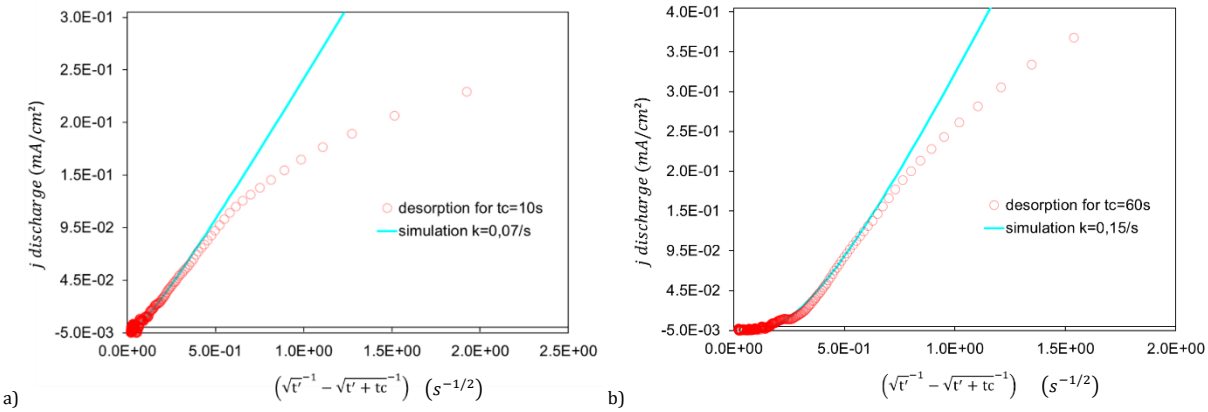


Figure IV-25 : Trapping rate constant k estimation for a pulsed test on Ni{110} for a) $t_c = 10s$, b) $t_c = 60s$.

La densité de courant lors de la désorption tenant compte du piégeage s'exprime alors [13,14,25] :

$$j = Fc_s\sqrt{D_{app}}\left(\frac{\exp(-kt')}{\sqrt{\pi t'}} - \frac{\exp(-k(t'+t_c)}{\sqrt{\pi(t'+t_c)}} - \sqrt{k}\left(\operatorname{erf}\sqrt{k(t'+t_c)} - \operatorname{erf}\sqrt{kt'}\right)\right) \qquad \textit{Equation IV-13}$$

L'ensemble des données a de nouveau été traité afin d'identifier le couple $\{A',k\}$ propre à chaque essai, tel que $A' = Fc_s\sqrt{D_{app}}$ et où k est la constante de taux de piégeage comme pour l'exemple illustré en Figure IV-25. Alors que A' dépend de j_o comme A précédemment, k ne semble pas en dépendre. L'évolution moyenne de k alors obtenue en fonction du temps de charge préalable est représentée en Figure IV-26.

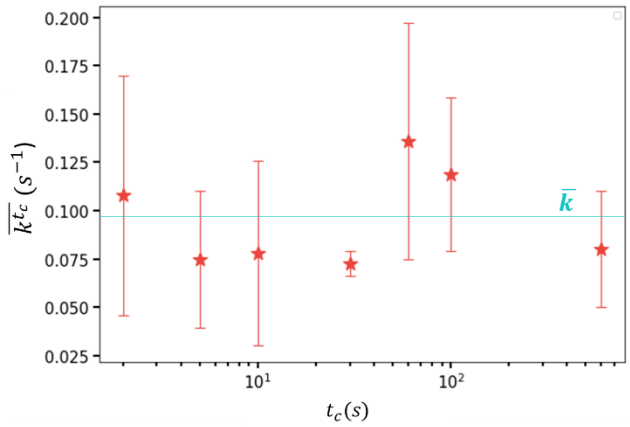


Figure IV-26 : Average $\overline{k^{t_c}}$ evolution with t_c (stars) with associated error bars (+/- standard deviation). The blue line represents the global average $\bar{k}$, all t_c considered.

Tous temps de charge confondus, $\bar{k}$ est estimée autour de 0,1/s. Les évolutions moyennes par temps de charge, $\overline{k^{t_c}}$, peuvent être difficilement faire l'objet d'une discussion étant donné les écarts types associés. Une augmentation locale de la constante de piégeage irréversible semble toutefois identifiable pour les temps de charge autour de 60 à 100s avant une chute de $\overline{k^{t_c}}$ pour t_c= 600s,

faisant alors écho aux diffusivités apparaissant plus faibles pour cette même gamme de temps. Cette évolution nécessite toutefois d'être questionnée à l'aide d'autres approches expérimentales [45]. La question de l'évolution du piégeage en fonction de la distance parcourue par l'hydrogène absorbé demeure ouverte à la discussion ce stade.

D'après les équations de cinétique de piégeage proposées par Krom *et al.* il nous est possible de déduire à partir de $\bar{k} = 0{,}1$ le nombre de sites de piégeage moyen par unité de volume N_T [18,25] :

$$\frac{\partial C_{H_T}}{\partial t} = K_{LT}\frac{N_T}{N_L}C_{H_L}\left(1 - \frac{C_{H_T}}{N_T}\right) - K_{TL}C_{H_T} \qquad \textit{Equation IV-14}$$

avec K_{LT} et K_{TL} respectivement les constantes cinétiques de piégeage et de dépiégeage, C_{H_L} et C_{H_T} les concentrations d'hydrogène diffusible et piégé, et enfin N_L le nombre de sites interstitiels par unité de volume. Faisant la même approximation que Pound *et al.* d'un piégeage irréversible ($K_{TL} = 0$) et d'une faible saturation des sites de piégeage $C_T \ll N_T$), cette expression devient :

$$\frac{\partial C_{H_T}}{\partial t} = K_{LT}\frac{N_T}{N_L}C_{H_L} \qquad \textit{Equation IV-15}$$

où

$$\bar{k} = K_{LT}\frac{N_T}{N_L} \qquad \textit{Equation IV-16}$$

et d'après [18] :

$$K_{LT} = \nu \exp\left(\frac{-\Delta E_{mig_{LT}}}{k_B T}\right) \qquad \textit{Equation IV-17}$$

avec ν la fréquence de vibration de l'atome d'hydrogène dans le nickel de 23.8 THz (Table III-14), et $\Delta E_{mig_{LT}}$ l'énergie de migration de l'hydrogène depuis un site interstitiel vers un site de piégeage [18]. Cette énergie de migration peut être considérée comme égale à celle de l'hydrogène dans le cristal parfait, l'asymétrie du profil de diffusion étant plus marquée dans la dynamique de piégeage que de dépiégeage [18]. Nous prenons ici en première estimation $\Delta E_{mig_{LT}}$=0.40 eV à 291 K [35,59]. En prenant $N_L = 4/a_{lat}^3$, il en résulte que $N_T = 3{,}26\ 10^{21}\ m^{-3}$. Nous formulons l'hypothèse qu'en l'absence de déformation, et avant chargement en hydrogène, les dislocations résiduelles constituent la majorité des défauts intrinsèques aux monocristaux de nickel. Ainsi, la valeur de N_T identifiée par approche électrochimique peut être comparée à celle que proposent

[45] Par exemple, des essais de nano indentation ou encore de diffraction des rayons X rasants pourraient contribuer à étayer ces observations. La nanoindentation mesurant l'évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur investiguée par l'indent, cette approche permettrait notamment de différencier un piégeage par le cœur des dislocations résiduelles du monocristal ou par les lacunes. La DRX rasante donnerait l'évolution du paramètre de maille en fonction de la distance à la surface.

Mine *et al.* [25,326] en fonction de la norme du vecteur de burgers ($b = a_{lat}/\sqrt{2}$ dans le cas du nickel) et de la densité de dislocations ρ mesurable par observation MET :

$$N_T = \pi b^2 \rho N_L \qquad \textit{Equation IV-18}$$

Des lames MET ont été prélevées en proche surface d'un échantillon {110} avant chargement en hydrogène. Leur analyse nous donne une estimation de ρ de 1 10^{12} m^{-2} (Figure IV-27), en accord avec celles rapportées à cœur des monocristaux de nickel non déformés par de précédentes études [25,43]. Selon les zones sélectionnées pour l'analyse, ces dernières évoluent entre 10^{10} m^{-2} et 10^{12} m^{-2} [12,25,43,111,228], donnant une estimation de la densité de pièges irréversibles $N_{T_{dislo}}$ comprise moyenne de 2 10^{21} m^{-3}. La densité de pièges estimée par voie électrochimique est donc cohérente avec un piégeage par les dislocations résiduelles, celle-ci était proche de la valeur moyenne de $N_{T_{dislo}}$.

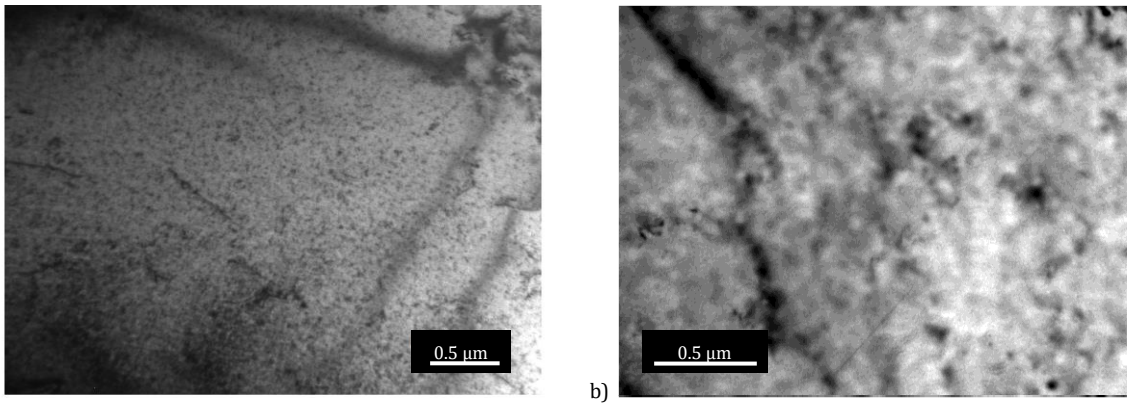


Figure IV-27: Microstructure of Ni{110} initial state close to the surface without hydrogen. a) The blade was sampled perpendicular to the surface and thinned by FIB. This TEM micrographs was made with a rotation of 3° and g=(002). b) The blade was sampled electrochemically parallel to the surface at a depth of 100 nm. This TEM micrograph was made with a rotation of -8.6°. The average dislocation density emerging of these observations is of 10^{12} m^{-2}.

Des observations en microscopie électronique en transmission (MET) ont également été réalisées sur un échantillon de Ni{110} après chargement en hydrogène par la méthode pulsée pour t_c*=1200s* (Figure IV-28). Cet essai pulsé supplémentaire était associé à une constante *k=0,09* ; ce qui est en cohérence avec les valeurs identifiées jusqu'ici. Pourtant, l'estimation de la densité de dislocation issue de ces micrographies montre que l'absorption d'hydrogène a généré une augmentation de la densité de dislocations autour de 5.6 10^{13} m^{-2}, et par conséquent du nombre de pièges. L'approche électrochimique pour estimer la densité de pièges ne nous permettrait donc pas de statuer sur les nouveaux défauts créés. Une lame de subsurface prélevée par voie électrochimique parallèlement à la surface après chargement en hydrogène n'a pu être réalisée à ce stade. Il n'est donc pas possible de statuer sur une production de lacunes en subsurface par l'absorption d'hydrogène.

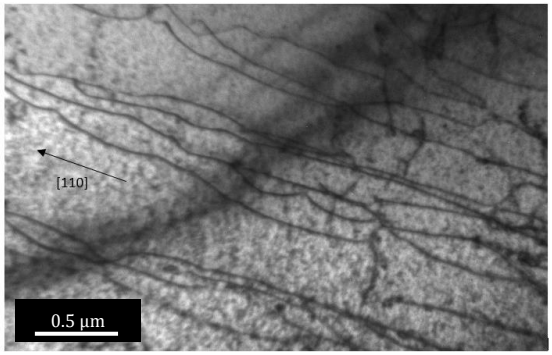


Figure IV-28 : TEM observation of long screw dislocations, present in an undeformed Ni{110} sample following an hydrogen sorption/desorption step. The dislocation density of 5.6 10^{13} m^{-2} is higher than that recorded without this last step.

Nous notons toutefois qu'une autre conclusion aurait pu émerger de cette analyse du piégeage. En effet, dans le calcul d'estimation de la concentration en pièges irréversibles basé sur la constante *k*, nous avons choisi d'appliquer la fréquence de vibration de l'hydrogène dans un cristal parfait déterminée par DFT (ν_{th} =2,38 10^{13} Hz). Or, dans ses travaux, C. Lekbir avait identifié expérimentalement une fréquence de vibration de l'hydrogène dans le nickel monocristallin de 4,68 10^{11} Hz [25]. L'emploi de cette fréquence amène à une estimation de $N_T = 1{,}66\ 10^{23}\ m^{-3}$, qui est cette fois-ci nettement supérieure à $N_{T_{dislo}}$ (Table IV-11). La variation ΔN_T de près de $10^2\ m^{-3}$qui en résulte pourrait être le signe du piégeage de l'hydrogène par les lacunes dont il favorise la formation. D'après les travaux de Metsue *et al.,* leur formation et leur sursaturation en hydrogène apparaît pour des temps de charge de l'ordre de la seconde, ce qui expliquerait qu'aucune évolution de la constante *k* ne puisse être détectée par nos essais pulsés dont le chargement minimal est de 2s [59]. Cette interprétation nécessite cependant d'être validée par d'autres approches expérimentales pour pouvoir être discutée pleinement.

Table IV-11 : Trapping sites density estimations depending on Mine et al. ($N_{T_{dislo}}$) or Krom et al. ($N_T(\nu)$) approaches [18,326], with ν either the theoretical hydrogen vibration in perfect bulk nickel ($\nu_{th} = 2.38\ 10^{13} Hz$) or the experimental one from C. Lekbir's thesis work ($\nu_{exp} = 4.68\ 10^{11} Hz$) [25].

$N_{T_{dislo}}(m^{-3})$	$N_T(\nu_{th})\ (m^{-3})$	$N_T(\nu_{exp})\ (m^{-3})$
$\bar{\rho} = 1\ 10^{11}\ m^{-2}$	k=0.10	k=0.10
$2\ 10^{21}$	$3.26\ 10^{21}$	$1.66\ 10^{23}$

IV.7. Opening: coverage effect on H-subsurface diffusive behavior

Nous nous sommes jusqu'ici attachés à étudier la diffusivité apparente de l'hydrogène à proximité de surfaces dépourvues d'oxydes afin de questionner l'impact de leur orientation cristallographique seule. Néanmoins, en guise d'ouverture, quelques résultats préliminaires obtenus pour les surfaces non réduites vont être présentés, dans la mesure où ces conditions correspondent à un taux de recouvrement/une absorption d'hydrogène plus faible [375]. Pour

cette partie les conditions d'électropolissage étaient différentes de celles présentées dans le Chapitre II. Le bain d'électropolissage était composé de 180mL d'acide sulfurique pour 380 mL de méthanol. La durée d'électropolissage était de 5 min à une densité de courant de 380 mA/cm^2.

Tout d'abord concernant l'orientation {111}, nous avons identifié qu'un potentiel de charge de -300 mV/ESH assure une assez bonne stabilité de la densité de courant. Ce potentiel correspondrait pour la surface oxydée à un taux de recouvrement en hydrogène d'environ 7%. Lors de l'étape de décharge la majorité du signal correspondant à la désorption de l'hydrogène est détecté pour des temps *t'* inférieurs à 5s (Figure IV-29).

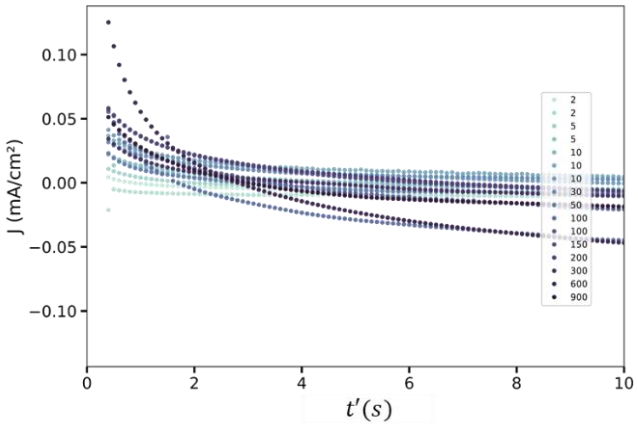


Figure IV-29 : Hydrogen resurfacing current densities evolution with the desorption time (t') on Ni{111} oxidized surface at 291 K (for E_C =-300 mV/ESH and E_A =-10 mV/OCP1). A focus on the first 10s of the discharge has been made.

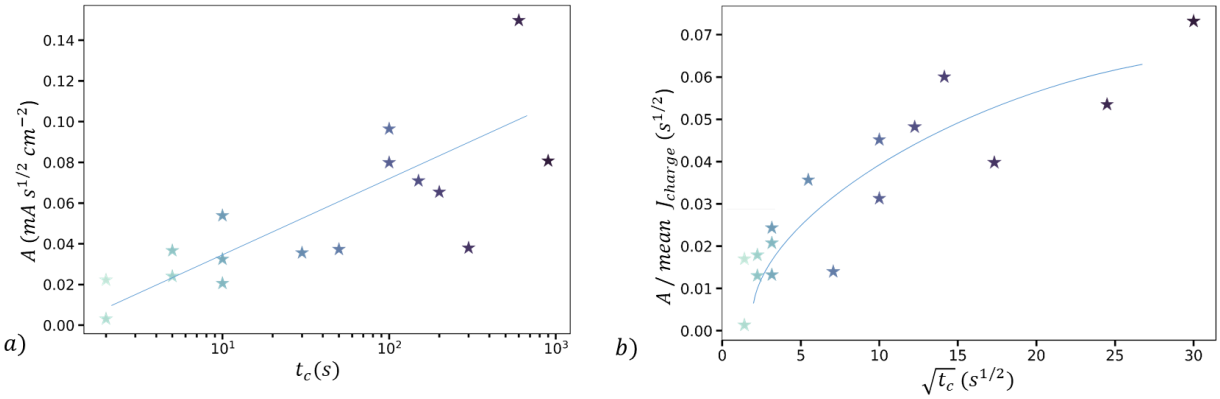


Figure IV-30 : a) A slopes evolution from for t'=[2s;5s] as a function of the charging time logarithm for Ni{111} surface. b) Corollary representation of A slopes normalized by the mean current density J_{charge} of each test as a function of $\sqrt{t_c}$. This normalization has been used to take into account roughly the impact of the relative variation of J_{charge} on A slopes.

Les pentes A associées à la gamme de temps t'=[2s;5s] sont alors représentées en Figure IV-30. Sur cette figure il est identifiable que les pentes A augmentent avec le temps de charge. Ainsi, pour un plus faible taux de recouvrement en hydrogène nous observons un comportement semblable à celui prédit par l'approche atomistique où la diffusivité en proche surface serait moindre qu'à

cœur, avec un ratio de l'ordre de 0.02 pour un temps de charge de 2s. Nous émettons alors l'hypothèse que pour cette orientation, tant que la concentration en hydrogène en subsurface n'a pas atteint une valeur seuil, la diffusivité sera moins favorable en proche surface qu'à cœur. Mais une fois cette concentration limite atteinte, la distorsion locale du réseau cristallin engendrée ouvrirait la voie à un comportement diffusif de l'hydrogène s'apparentant davantage aux deux autres orientations moins compactes.

Concernant l'orientation {100} non décapée du nickel avec un taux de recouvrement en hydrogène imposé de l'ordre de 5% (E_C = -350 mV/ESH), les densités de courant lors de la charge sont stables et l'augmentation de la mobilité de l'hydrogène en subsurface semble supérieure à celle obtenue pour un taux de recouvrement de 25%. Enfin, pour un taux de recouvrement de l'ordre de 6% (E_C =- 350 mV/ESH), la surface {110} non décapée du nickel semble toujours offrir le ratio de diffusivité en proche surface le plus élevé comparativement aux autres orientations. Néanmoins, seule une partie des essais réalisés à ces potentiels a pu être prise en compte pour cette interprétation, les densités de courant à la charge s'avérant régulièrement instables à ce potentiel du fait de l'initiation de la réduction des oxydes en parallèle. Malgré cette sélection, les pentes pour les temps de charge de 2s sont à nouveau significativement impactées par les écarts entre j_o. Une analyse tenant compte des différences de concentration en subsurface demeure encore à réaliser afin de discuter des ratios des coefficients de diffusion apparents pour ce taux de recouvrement. Enfin,

Le ratio de diffusivité, qui est fonction de l'orientation cristallographique, semble donc également dépendre du taux de recouvrement en hydrogène imposé. Ce dernier point reste cependant à investiguer plus précisément car, dans ses travaux de thèse, C. Leckbir n'avait pas relevé d'impact significatif sur le ratio pour θ entre 5% et 60 % [25]. En conclusion, à ce stade nous ne sommes pas en mesure de proposer une relation associant taux de recouvrement et ratio des coefficients de diffusion.

IV.8. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons mis en évidence l'impact de l'orientation cristalline des surfaces sur la diffusivité apparente de l'hydrogène en subsurface des monocristaux par approche électrochimique pulsée. Dans l'objectif d'imposer un taux de recouvrement en surface comparable à celui de la DFT (θ=25%), la première partie de ce chapitre a consisté en l'élaboration d'un protocole de préparation de surface optimal, permettant de garantir une rugosité de minimale (nm) et l'absence d'oxydes. Concernant les essais pulsés, nous avons mis en évidence que la phase de désorption de l'hydrogène peut être scindée en trois domaines. Le premier correspond à la

réorganisation et à la désorption des espèces en surface. Le second correspond à l'oxydation en surface de l'hydrogène diffusible qui a été absorbé, et le troisième serait associé à une cinétique de piégeage. L'analyse de l'ensemble des résultats sur le deuxième régime démontre clairement une mobilité plus importante de l'hydrogène en subsurface en comparaison d'un comportement à cœur. Indépendamment des conditions de chargement, la comparaison des résultats obtenus pour les monocristaux {100}, {110} et {111} met en exergue un effet d'orientation sur la diffusivité locale de l'hydrogène en subsurface. La mobilité de l'hydrogène apparaît la plus marquée pour la subsurface {110}, devant les subsurfaces {111} puis {100}. Cette évolution se concentre sur les trois premiers microns de profondeur pour les trois monocristaux. A l'inverse, la concentration d'hydrogène en subsurface est la plus élevée pour l'orientation {100}, et la plus faible pour l'orientation {110}, suggérant une absorption préférentielle pour la première. Une analyse plus poussée des résultats obtenus pour l'orientation {110} a permis de mettre en évidence le lien entre la densité de courant initiale lors de la désorption, j_o, et la concentration d'hydrogène en subsurface C_s atteinte pendant la charge. Cette nouvelle approche nous a permis de déterminer l'évolution du coefficient de diffusion apparent local de l'hydrogène en nous affranchissant des incertitudes liées aux valeurs de C_s. Nous avons ensuite identifié la constante de piégeage irréversible de l'hydrogène pour cette même orientation. N'ayant pas observé d'évolution claire de cette dernière en fonction de la profondeur, il semble que le piégeage de l'hydrogène en subsurface du nickel non déformé peut être principalement attribué aux dislocations initialement présentes dans le métal. L'impact des lacunes formées lors du chargement ne peut être confirmé à ce stade et nécessite la réalisation d'essais complémentaires pour être discuté pleinement.

Ces résultats nous amènent à questionner les systèmes modèles employés en DFT, qui nous donnaient $D^{sub}\{100\} > D^{sub}\{110\} > D^{bulk}\{hkl\} > D^{sub}\{111\}$ et une profondeur de subsurface de l'ordre du nanomètre. Leur désaccord avec l'expérience suggère donc l'occurrence d'autres processus dont il nous faut tenir compte. En effet, la DFT nous a permis d'étudier une situation réduite, occultant les défauts de surface et de subsurface intrinsèques et leurs interactions mutuelles, tout comme le gradient de concentration en hydrogène depuis la surface. Le passage à l'étude de systèmes plus complexes d'un point de vue numérique est donc essentiel à la pleine compréhension des phénomènes en jeu, notamment au travers des interactions entre l'hydrogène et les défauts microstructuraux intrinsèques. Néanmoins, ayant identifié un comportement similaire entre celui prédit par la DFT pour l'orientation {111} et celui observé pour cette même orientation pour un taux de recouvrement de l'ordre 7%, il serait intéressant de poursuivre cette étude en vue de proposer une relation entre la diffusivité locale et le taux de recouvrement en hydrogène.

IV.9. Conclusions (English version)

In this chapter, we have highlighted by a pulsed electrochemical approach the impact of the surface orientation on the hydrogen apparent diffusivity at the subsurface of nickel. With the aim of imposing a surface coverage rate comparable to that of DFT (θ=25%), the first part of this chapter consisted in the development of an optimal surface preparation protocol that guarantees a minimum roughness (nm) and the absence of oxides. Regarding pulsed tests, we have shown that the hydrogen desorption phase can be split into three domains. The first one corresponds to the reorganization and desorption of surface species. The second corresponds to the oxidation of the diffusible hydrogen that had been absorbed, and the third would be associated with trapping kinetics. The analysis of results in the second regime clearly demonstrates a greater subsurface mobility of hydrogen compared to its bulk behavior. The comparison of the results obtained for {100}, {110} and {111} single crystals highlights an orientation effect on the subsurface diffusivity. Hydrogen mobility appears to be the highest for the {110} subsurface, ahead of {111} then {100} subsurfaces. This evolution focuses on the first three microns of depth for the three single crystals. Conversely, the subsurface hydrogen concentration is the highest for the {100} orientation, and the lowest for the {110} orientation, suggesting preferential absorption for the former. A more in-depth analysis of the results obtained for the {110} orientation enabled to highlight the link between the initial current density during desorption, j_o, and the subsurface hydrogen concentration, C_s, reached during the charge. This new approach allowed us to determine the evolution of the local apparent diffusion coefficient of hydrogen freeing us from the uncertainties related to the values of C_s. We then identified the irreversible trapping constant of hydrogen for this same orientation. However, no clear evolution of the latter as a function of depth has been observed. It seems that the hydrogen subsurface trapping in undeformed nickel can be mainly attributed to the dislocations initially present in the metal. The impact of the vacancies formed due to hydrogen absorption cannot be confirmed at this stage and requires to perform additional tests to be fully discussed.

These results lead us to question the model systems used in DFT, which gave us: $D^{sub}\{100\} > D^{sub}\{110\} > D^{bulk}\{hkl\} > D^{sub}\{111\}$ and a subsurface depth in the nanometer range. These disagreements with the experiments reveal the occurrence of other processes that have to be considered. Indeed, the DFT allowed us to study a reduced situation, obscuring the intrinsic surface and subsurface defects of a material and their mutual interactions, as well as the hydrogen concentration gradient from the surface. A transition of this study towards more complex systems from a numerical point of view is therefore essential to the full understanding of the involved phenomena involved, in particular through the interactions between hydrogen and the intrinsic microstructural defects. Nevertheless, for a 7% hydrogen coverage, a similar behavior between

experimental and *ab initio*-predicted H-{111} subsurface diffusivity was observed. Thus, it would be interesting to continue this study with the aim of sugesting a relationship between the local diffusivity and the hydrogen coverage rate of the surface.

V. Hydrogen-surface-plasticity interactions: on the impact of cyclic pre-deformation on hydrogen subsurface diffusivity

V. Hydrogen-surface-plasticity interactions: on the impact of cyclic pre-deformation on hydrogen subsurface diffusivity 197

V.1. Deformation state characterization 200

V.1.1. Cyclic solicitation 200

V.1.2. Surface rugosity 200

V.1.3. Subsurface microstructure 206

V.1.4. Synthesis 208

V.2. Pre-deformation influence on H-{110} subsurface behavior 209

V.2.1. Experiment setup 209

V.2.2. Hydrogen apparent diffusivity and trapping profiles 213

V.2.3. Discussion 216

V.3. Hydrogen impact on deformation structures 219

V.4. Early stages of deformation exploration: a numerical opening 223

V.4.1. Hydrogen solubility close to a step 226

V.4.2. Hydrogen diffusivity close to a step 230

V.5. Conclusions 231

V.6. Conclusions (English version) 233

Ce dernier chapitre constitue une ouverture sur l'étude des interactions hydrogène-plasticité en subsurface du nickel. Comme cela a été évoqué dans le Chapitre I, l'impact de l'hydrogène sur la réponse des métaux à une sollicitation mécanique peut se résumer en une compétition entre : un durcissement structural dû aux interactions H-dislocations, et un adoucissement des propriétés mécaniques par augmentation de la concentration de lacunes [101,228,263]. Les récents travaux de thèse de G. Hachet ont, en ce sens, contribué à élucider les effets antagonistes de l'hydrogène sur le comportement en fatigue du nickel monocristallin {001}<100>, par une analyse multi échelle des structures de déformation à cœur [263,284,285]. Dans la présente étude nous nous sommes, à l'inverse, intéressés à l'impact d'une pré-déformation en fatigue sur l'entrée, la diffusion et le piégeage de l'hydrogène en subsurface du nickel monocristallin. A cette fin, nous avons étudié les possibles évolutions de la surface et subsurface du nickel {011} sollicité en fatigue dans une direction <100>. Cette étude s'est restreinte à un unique niveau de déformation correspondant au stade III_o (cf. Chapitre I). Différentes échelles de caractérisation ont été employées afin d'analyser la rugosité de surface et les structures de dislocations en subsurface résultant de cette pré-déformation. En revanche, il est à souligner dès à présent qu'il ne nous a pas été possible de caractériser les lacunes. Les techniques associées ont été présentées dans le Chapitre II, et sont explicitées en Table V-1. Dans le chapitre précédent, les états de subsurface non déformés avec et sans hydrogène ont été comparés par analyses MET, mettant en avant une augmentation de la densité de dislocations en subsurface après absorption d'hydrogène. Au début de ce chapitre la rugosité de surface des échantillons Ni{011} pré-déformés est caractérisée et mise en vis-à-vis du relief des surfaces non déformées. Les structures de déformation en subsurface sont comparées à celles observées par G. Hachet à cœur du nickel à un stade de déformation équivalent, ayant procédé à une sollicitation cyclique selon le même axe. Nous identifions ensuite par chargements électrochimiques pulsés la diffusivité apparente et la constante de piégeage de l'hydrogène en fonction de la distance parcourue depuis la surface du Ni{011} pré-déformé. Les résultats seront alors discutés au regard de ceux présentés pour les échantillons non déformés. Dans un second temps, les microstructures en subsurface avant et après absorption d'hydrogène sont analysées, puis comparées à l'impact du pré-chargement en hydrogène sur les structures de déformation à cœur [228]. Enfin, l'impact de l'émergence d'une marche, assimilable aux premiers stades de déformation, sur le paysage énergétique de l'hydrogène et ses barrières de diffusion est étudié par calculs par potentiels empiriques. L'ensemble de ces approches est enfin confronté afin de dégager des faits marquants et de définir de futures pistes d'investigation.

This last chapter constitutes an opening on hydrogen-subsurface-plasticity interactions. As mentioned in Chapter I, the impact of hydrogen on the metals response to mechanical stress can be summarized as a competition between: a structural hardening due to H-dislocation interactions, and a softening of mechanical properties by an increase of the vacancies concentration [101,228,263]. In this regard, through a multiscale analysis of the deformation structures, G. Hachet's recent thesis work has contributed to elucidate the antagonistic effects of hydrogen on the fatigue behavior of monocrystalline nickel {001}<100>, [263,284,285]. Conversely, in the present study, we are interested in the impact of a pre-deformation in fatigue on the entrance, diffusion and trapping of hydrogen in the subsurface of nickel single crystals. To this end, we investigated the evolutions of the surface and subsurface microstructure of nickel {011} fatigued in the <100> direction. This study was restricted to a single level of deformation corresponding to stage III_o (see Chapter I). Different characterization scales were used to analyze the surface roughness and the subsurface dislocation structures resulting from this pre-deformation. However, it should be emphasized right now that it was not possible for us to characterize the vacancies that arose from the cyclic solicitation. The associated techniques were presented in Chapter II, and are reminded in Table V-1. In the previous chapter, the undeformed subsurface states, with and without hydrogen, were compared by TEM analyses, highlighting an increase of the dislocations density after the absorption of hydrogen. At the beginning of the present chapter, the surface roughness of the pre-deformed Ni{011} samples is characterized and compared to the relief of undeformed surfaces. The subsurface deformation structures are compared with those observed by G. Hachet in bulk nickel single crystal at an equivalent deformation stage, since we carried out a cyclic stress along the same axis. We then identified by pulsed electrochemical charging the apparent diffusivity and the trapping constant of hydrogen as a function of the distance traveled from the surface of the pre-deformed Ni{011}. The results will then be discussed with regard to those presented for the undeformed samples. In a second step, the subsurface microstructures before and after hydrogen absorption are analyzed and compared to the impact of hydrogen pre-charging on the bulk deformation structures [228]. Finally, the impact of the emergence of a step, comparable to the first stages of deformation, on the energy landscape of hydrogen and its diffusion barriers is studied by calculations using empirical potentials. All of these approaches are finally confronted in order to identify significant facts and define future avenues of investigation.

Table V-1: Ni{110} samples comparison matrix depending on the deformation state. The TEM observations were performed both parallel (//) and perpendicular (⊥) to the surface and to the solicitation axis.

	Not deformed	***Not deformed + H***	***Deformed***	***Deformed + H***
Surface rugosity	OM, AFM, SEM	-	OM, AFM, SEM	SEM
Subsurface dislocations (structures, density)	TEM (// and ⊥)	TEM (⊥)	TEM (⊥)	TEM (// and ⊥)

V.1. Deformation state characterization

V.1.1. Cyclic solicitation

Les caractéristiques des éprouvettes de Ni{011}<100> employées pour cette étude sont présentées en détails dans le Chapitre II. Pour chaque éprouvette 10^4 cycles de fatigue ont été réalisés à température ambiante et à amplitude de déformation constante ε_a=0,37% (soit une déformation en cisaillement γ=9,25 10^{-3}). La contrainte en cisaillement à saturation τ_{as} observée est de 60 MPa en moyenne (avec un écart type de 3 MPa) et correspond à une déformation plastique γ_p de 8,25 10^{-4}. Cette caractérisation mécanique de l'état de déformation de l'éprouvette correspond bien au stade III_0 d'après les courbes de contraintes à saturation de Bouteau, Buque *et al*. et Hachet *et al.* pour le nickel monocristallin orienté selon le même axe [256,263,264] présentées en Figure II-15.

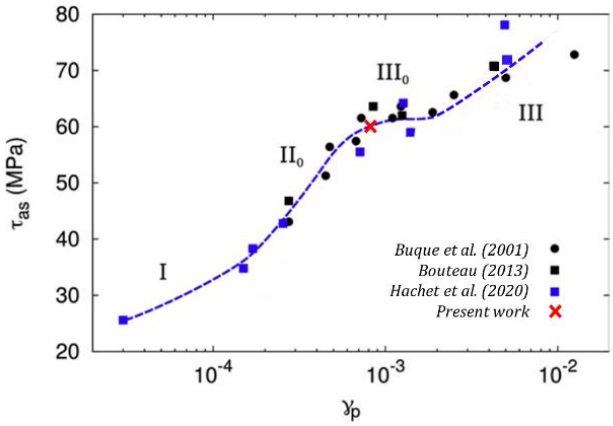


Figure V-1 : Cyclic stress-strain curves at different plastic shear strain amplitude adapted from [228,263], with Bouteau's [264] and Buque's [256] and the present data. The different hardening stages I, II_0, III_0 and III are indicated.

V.1.2. Surface rugosity

V.1.2.1. Undeformed samples

En l'absence de déformation, les éprouvettes de traction présentent une surface lisse et un aspect poli-miroir (Figure V-2). Les piqûres issues de l'électro-polissage préalable des éprouvettes apparaissent en microscopie optique de façon accrue du fait qu'elles réfléchissent fortement la

lumière. L'unique relief de surface discernable serait celui des couches d'oxydes natif (NiO) qui se sont développées en surface[46]. Leur croissance observée en réseau ondulé observable en Figure V-2b est similaire à celui rapporté par Kim *et al*. [376] en surface du Ni{110}, ainsi que par Maurice *et al*. en surface du Ni {111} ou encore du Cu {111} [377–382]. D'après ces études, les oxydes NiO forment des terrasses {111} avec des marches {100} dont les bords se trouvent dans les directions <01$\bar{1}$>. Nous constatons d'après l'orientation de l'éprouvette au sein de l'AFM que des bords de marche coïncident avec cette direction cristallographique. La distance inter marches est de l'ordre de 200 nm et la rugosité moyenne de 1.44 nm. Des groupements hydroxyles sont très probablement présents au niveau des terrasses.

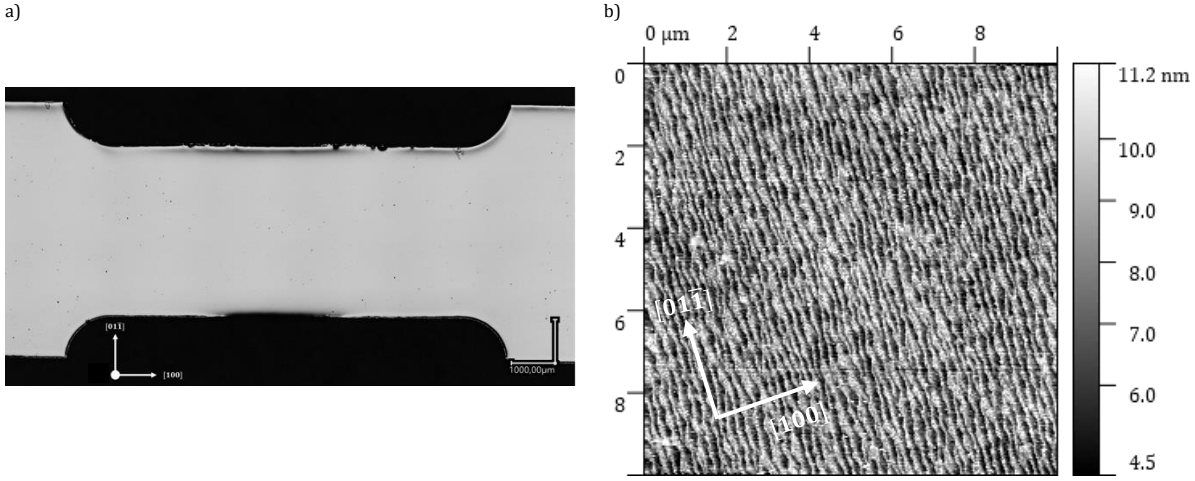


Figure V-2 : a) Optical micrograph (20×20) of the surface of an undeformed {110} specimen after electro-polishing and removal from the resin (10h air exposure). b) AFM (10 µm × 10 µm) scan of the surface of the same specimen revealing the oxides structure with a root mean square rugosity (rms) of 1.77 nm (or average rugosity of 1.44 nm). Larger scans do not enable to observe the oxide structure. The average distance between two oxides steps is of 200 nm.

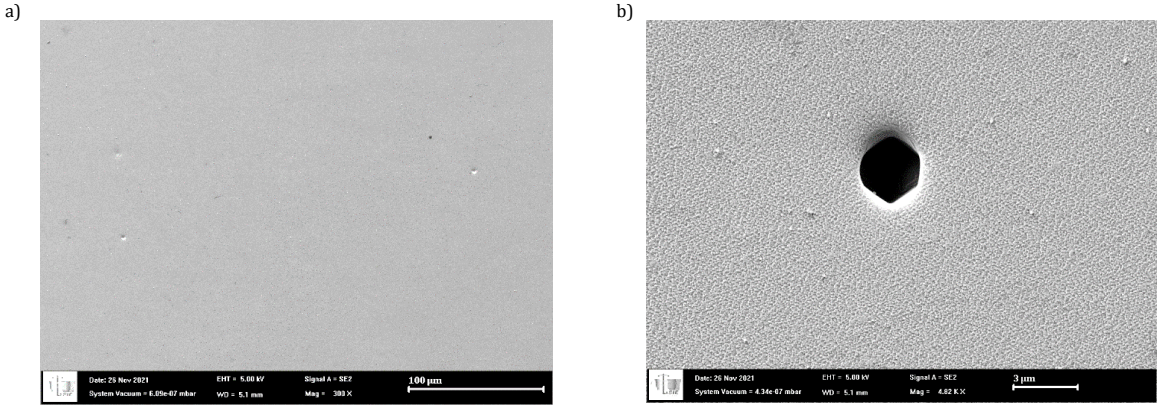


Figure V-3 : SEM micrographs of a Ni{110} specimen surface after 18 days of air exposure at two different magnitudes a) ×300 and b) ×4820, around a pit of 2µm diameter. The oxide thickness after this air exposure duration reached a thickness of 8.5 nm given MET surface-subsurface transverse observation Chapter IV. This sample was used to identify a reference subsurface dislocation density before H charging and deformation, explaining the absence of air exposure control.

[46] Il serait tout de même intéressant de mesurer par AFM ce relief pour différents temps d'exposition à l'air de l'échantillon après l'électropolissage, avec une première étape à t=0 s sous atmosphère controlée, pour suivre son évolution.

Les micrographies en microscopie électronique à balayage ont été réalisées après 18 jours d'exposition à l'air (Figure V-3), alors que les images AFM et MO ont été réalisées après quelques heures à l'air après les étapes de préparation de surface. L'éprouvette observée en Figure V-3 a été utilisée pour définir la densité de dislocations de référence en subsurface par analyses MET en coupe transverse (⊥) et longitudinale (//). Les micrographies associées ont été présentées dans le chapitre précédent, identifiant une densité de dislocations résiduelles ρ comprise entre 10^{10} et 10^{12} m^{-2}, ce qui conduit à une émergence en moyenne[47] tous les 3 µm.

V.1.2.2. Deformed samples

Microscopie optique (OM):

Les micrographies en microscopie optique des éprouvettes sollicitées en fatigue mettent en évidence différentes zones de déformation. A l'extrémité des éprouvettes une localisation de la déformation due au serrage des mors de la micromachine de traction est observée. Cette déformation n'étant pas liée à la sollicitation en fatigue, elle ne correspond pas à la zone utile de l'éprouvette (illustrée en bleu en Figure V-4) et a été recouverte de vernis avant les essais de chargement en hydrogène pulsé. Au niveau de la zone utile, les bandes de glissement apparues témoignent des 8 systèmes de glissement qui ont été activés lors de la sollicitation (certains plus que d'autre selon les éprouvettes, probablement du fait d'un léger écart à l'orientation <100> de l'axe de traction).

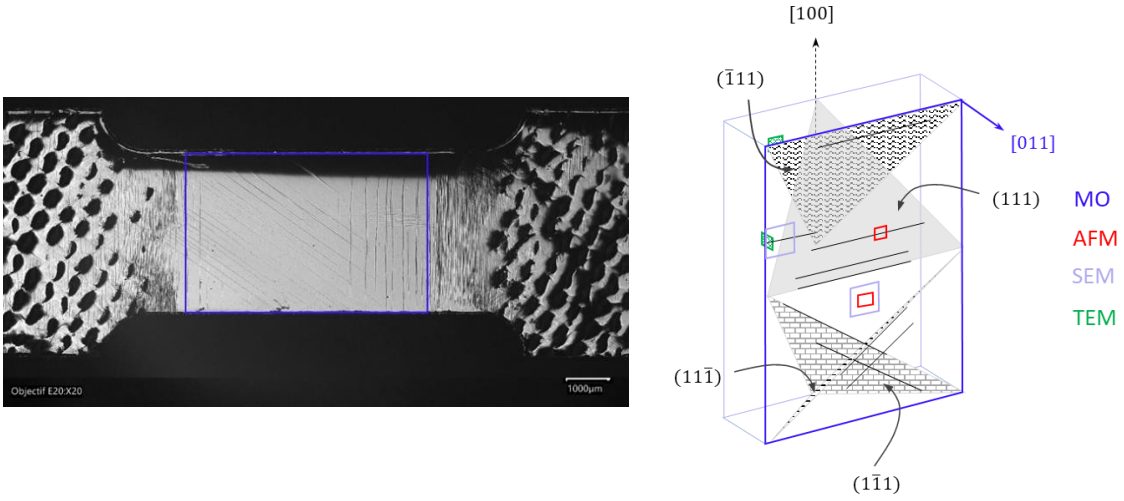


Figure V-4 : Optical micrograph (20×20) of the surface of a deformed {110} specimen with the utile zone defined in blue and the associated sketch highlighting the activated slip planes.

Quatre systèmes de glissement amènent à l'émergence de bandes de glissement dont le bord de marche est orienté perpendiculairement à l'axe de sollicitation, dans une direction <01$\bar{1}$>. Les quatre autres mènent à la formation de bandes à +/- 35° par rapport à cet axe, qui interceptent

[47] la distance moyenne d entre deux dislocations pouvant être estimée par : d ≈1/ $\sqrt{\rho}$

les premières à quelques endroits. En moyenne une quarantaine de bandes de glissement est observable dans la zone utile des éprouvettes, distantes en moyenne de 160 µm. Elles apparaissent dès les premiers cycles de fatigue. Leur présence n'est observable en MO qu'en orientant la lumière d'un côté de l'éprouvette. Les effets d'ombre qui en résultent donnent une impression de hauteur, de ces bandes, supérieure à la réalité. La rugosité de surface a ensuite été caractérisée par AFM.

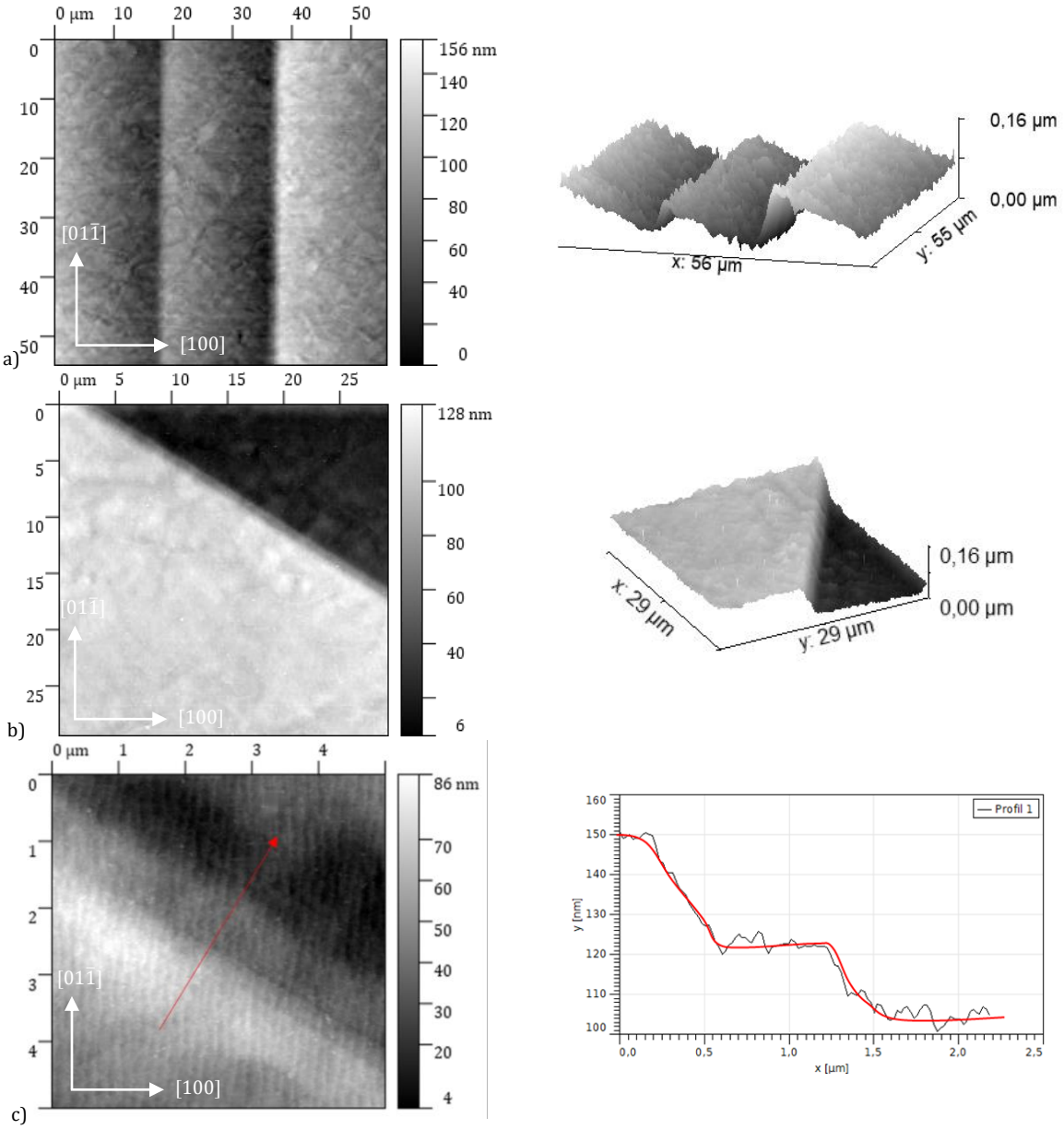


Figure V-5 : AFM observation of the steps landscape due to slip bands emergence a) 60µm ×60µm scan showing two slip bands emerging at a distance of 20 µm from each other with respectively 70 and 120 nm of height. b) 30µm × 30µm scan showing a single slip band forming a step of 100 nm height, with an angle of 35° with the solicitation axis. c) 5µm × 5µm scan showing a double step of 50nm as well as the oxides wavy structure.

Microscopie à force atomique (AFM) :

Sur l'ensemble de la zone utile la hauteur moyenne des marches résultant de l'émergence des bandes de glissement (SB) est de 113 nm, avec un écart-type de 56 nm [48]. Nous n'observons pas d'intrusions, seulement des extrusions. Quelques exemples sont illustrés en Figure V-5. Néanmoins, ces marches ne constituent pas la principale rugosité des éprouvettes. Une trame, qui s'apparente à l'organisation des dislocations en subsurface, apparaît également en surface. Contrairement à la hauteur de marche qui évolue peu avec le nombre de cycles, cette deuxième échelle de rugosité, plus fine, augmente nettement avec le nombre de cycles N (cf. Annexe 15, où les structures en échelles sont observables en surface à N=300) pour atteindre au bout de N = 10 000 cycles la structure rapportée en Figure V-6. Pour une fenêtre de scan par AFM identique à celle réalisée pour caractériser le relief des oxydes sur une éprouvette non déformée, la rugosité a été triplée du fait de l'apparition de cette trame (Figure V-6b). Sur les scans de 5 à 10 microns de large, le relief associé aux oxydes est également observé en sus de la rugosité générée par la sollicitation mécanique. Trois échelles de rugosité sont donc présentes en surface des échantillons déformés : les marches (SB), les structures de déformation en subsurface et le relief lié aux oxydes.

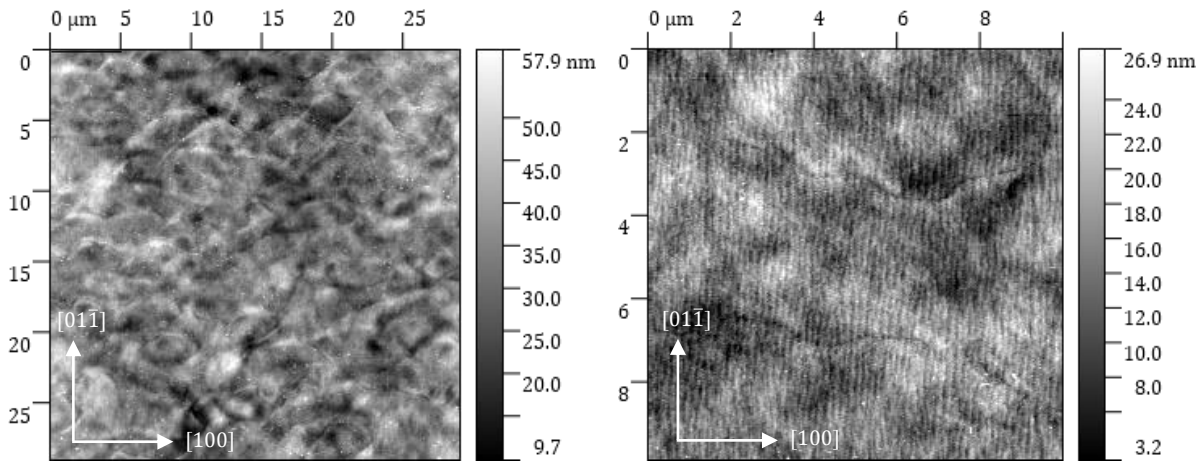


Figure V-6 : AFM surface observation away from slip bands. a) 30 µm × 30 µm scan with a root mean square rugosity (rms) of 7.19 nm (average rugosity of 5.64 nm). b) 30 µm × 30 µm scan with a rms of 3.89 nm (average rugosity of 3.10 nm) revealing the same wavy structure of oxides observed on undeformed surfaces.

Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Ces trois échelles sont également observables en microscopie à balayage, bien que les marches soient difficiles à repérer. Les structures de déformation illustrées en Figure V-7a)-d)

[48] D'après des essais de fatigue préliminaires sur des éprouvettes orientées {001} <100>, cette hauteur est déjà atteinte à l'issue des 300 premiers cycles et n'évolue plus ensuite (cf. Annexe 15). Par contre, la rugosité globale de l'éprouvette augmente, laissant apparaître une trame correspondant à l'organisation des dislocations en réseaux de veines de dipôles coins sous la surface.

font écho au scan AFM en Figure V-6b. Après une abrasion FIB (Focused Ion Beam) de 3 minutes à une intensité de 1,5 nA (Figure V-7e)-f)), une trame en labyrinthe apparait à une profondeur de l'ordre d'une centaine de nm, semblable aux structures en échelle observées en subsurface en MET (Figure V-8), avec des murs dans des plans {100}. Cette organisation plus fine s'apparente à celle rapportée par Mecke *et al.* en microscopie électronique en transmission [261] et sont semblables aux structures de dislocations à cœur observées par G. Hachet pour le stade III_0 [263].

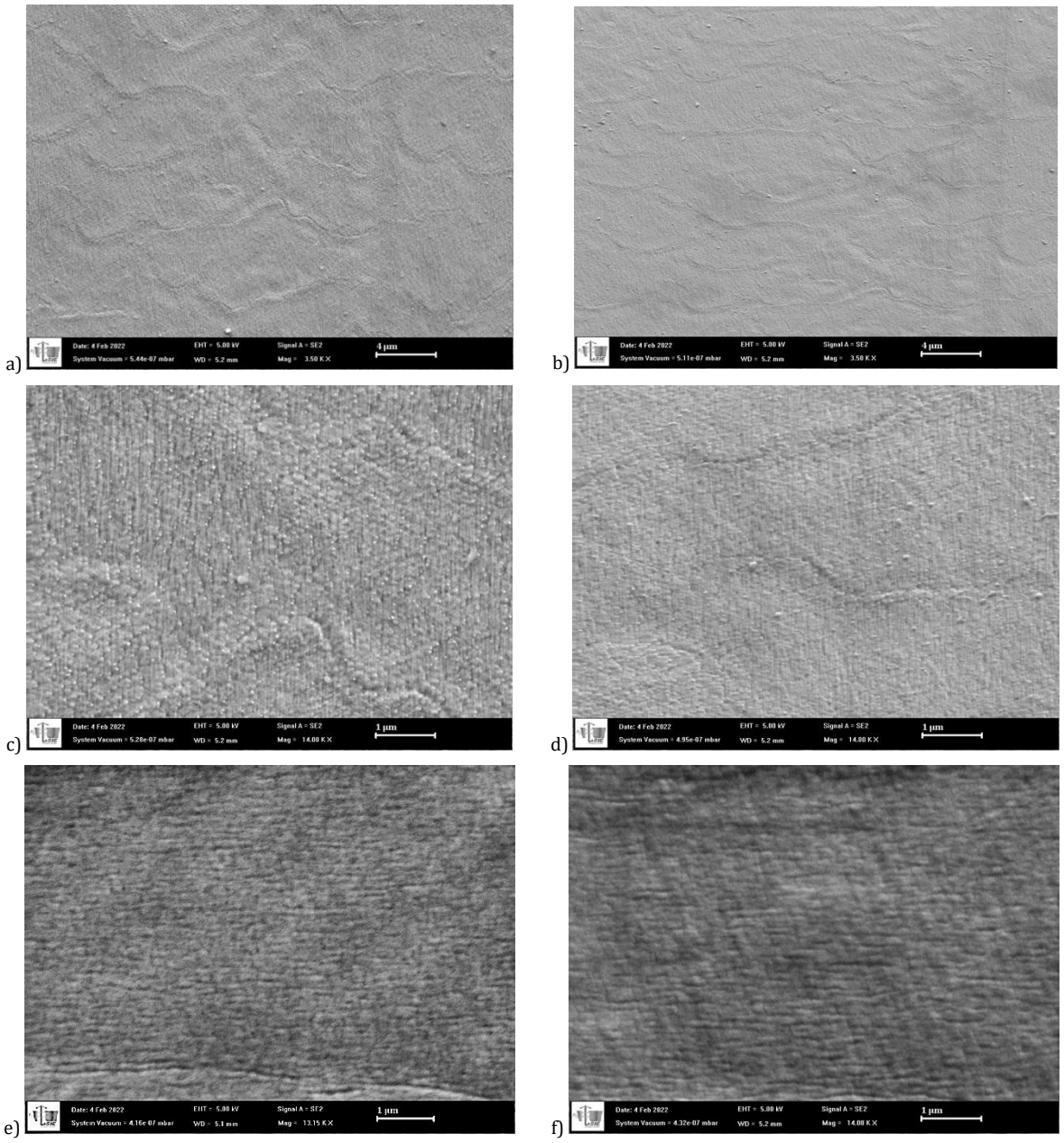


Figure V-7 : Deformation structures on the surface (without H) observed by SEM: a)-c)-e) for an angle of inclination of 0° and b)-d)-f) for an angle of inclination of 54°. Micrographs e) and f) were taken after FIB abrasion for 3 minutes at an intensity of 1.5 nA. Following this surface treatment, we observe a frame with a spatial period of 150 nm.

V.1.3. Subsurface microstructure

En subsurface, les dislocations s'arrangent en une structure composite sous forme de labyrinthe, caractéristique d'une sollicitation selon un axe <100> des métaux cubiques à faces centrées [260]. Les murs, phases denses, sont composés de dipôles de dislocations coins et les phases claires, chenaux, de dislocations vis (cf. Chapitre I). D'après la Figure V-8, l'épaisseur *e* des murs est autour de 165 nm alors que la distance inter-murs λ est d'environ 403 nm. La fraction volumique des murs en subsurface f_w associée est donc de 29%, ce qui est en accord avec les valeurs obtenues par A. Oudriss [43] et G. Hachet [228] à cœur du nickel pour un stade et un axe de déformation équivalents (Table V-2).

$$f_w = \frac{< e >}{< e > + < \lambda >} \qquad \textit{Equation V-1}$$

Les rayons de courbure R observés dans la phase de chenaux (Figure V-9), de 286 nm en moyenne, traduisent des contraintes internes à longue portée de l'ordre de 31 MPa en subsurface. De nouveau, cette valeur est en accord avec celle observée à cœur du nickel pour le stade de déformation III_0. Ces micrographies ne nous permettent cependant pas de déterminer la densité de dislocations présente au sein des deux phases du fait des défauts générés par la préparation par FIB (abrasion ionique) des lames MET. Une lame parallèle à la surface préparée par attaque électrochimique sera réalisée ultérieurement pour obtenir cette information. De même, bien qu'à ce niveau de déformation de nombreuses lacunes sont produites par glissement dévié, ces micrographies ne nous permettent pas de conclure sur leur présence résiduelle. D'après les travaux de Bouteau, évaluant par calorimétrie (DSC) la concentration de lacunes dans le nickel monocristallin sollicité en fatigue dans une direction <100>, cette concentration est autour de 2,0 10^{-5} par atome de nickel pour le stade III_o (γ_p = 8,5 10^{-4}, très proche de celui imposé dans notre étude)[228,264]. Or, ces lacunes n'étant pas stables, et la température favorisant leur mobilité (*i.e.* leur migration vers les interfaces ou leur agglomération en amas) [255,267,268,274], il est probable que nombre d'entre elles se trouvent au voisinage de la surface, participant à la distorsion élastique du réseau cristallin du nickel en subsurface en plus des structures de dislocations. Leur effet conjoint sur la diffusivité apparente et le piégeage de l'hydrogène en subsurface sera alors discuté dans la partie suivante.

Table V-2 : Walls $< e >$ and channels $< \lambda >$ average sizes for Ni{001}<100> reported in the literature at stage III_0 vs. present work values, with the corresponding walls volume fraction f_w as well as respective phases dislocations densities.

	$< \lambda > (nm)$	$< e > (nm)$	f_w (%)	ρ_w (m^{-2})	ρ_c (m^{-2})
Present work	403	165	29	-	-
A. Oudriss [43]	537	163	23	6.9 10^{14}	2.7 10^{13}
G. Hachet [228]	722	280	28	2.5 10^{14}	1.2 10^{13}

MET perpendiculairement à la surface

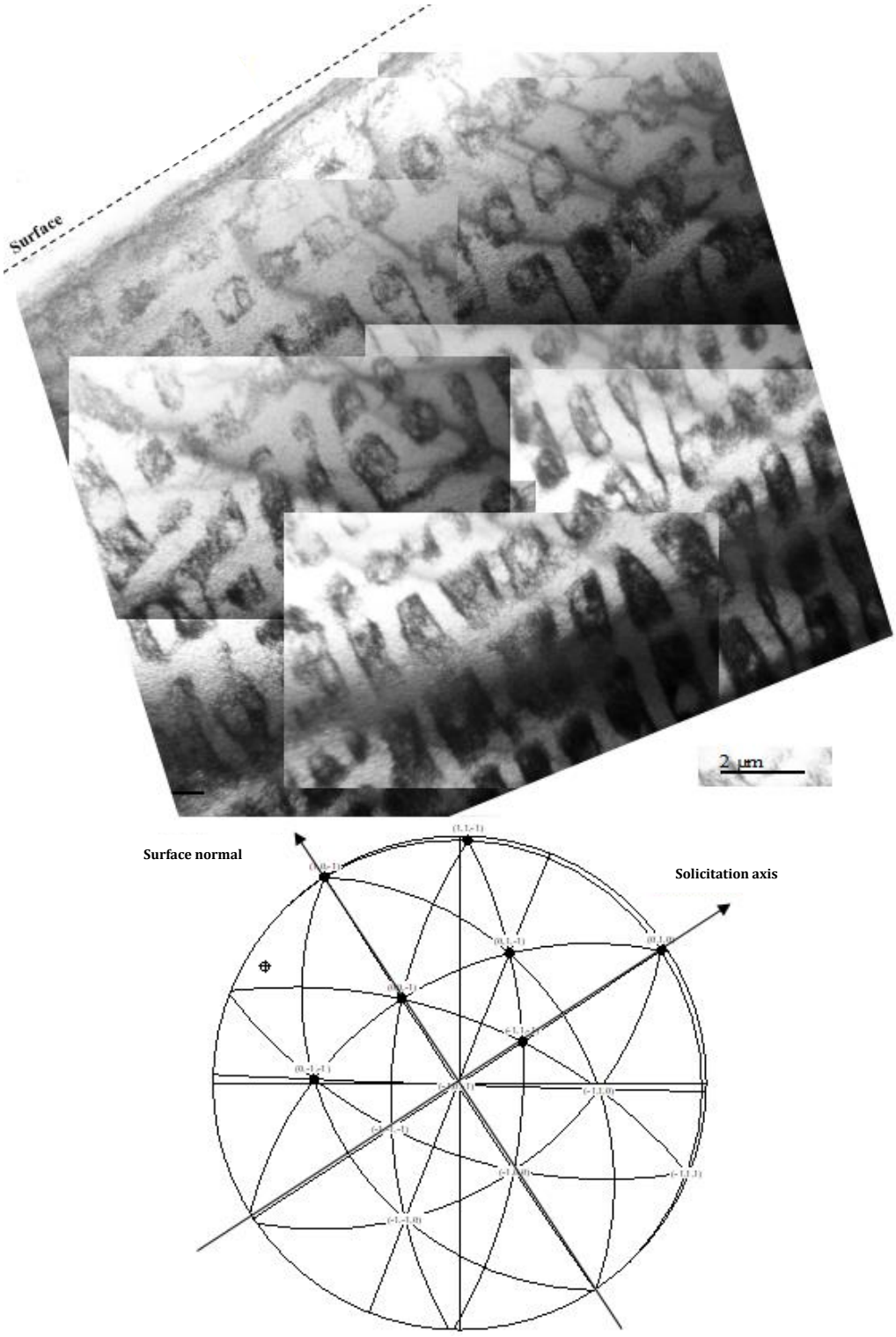


Figure V-8: Near-surface labyrinth-like ladder structure. The walls are close to (010) and (001) planes and have an average thickness, e of 165 nm and separated from λ= 403 nm apart, i.e. a f_W fraction of 29% (values to be consolidated by a statistical study, i.e. around 50 measurements). This value is of the same order of magnitude as that reported at the core of the specimen by G. Hachet et al. (28% [228,263]).

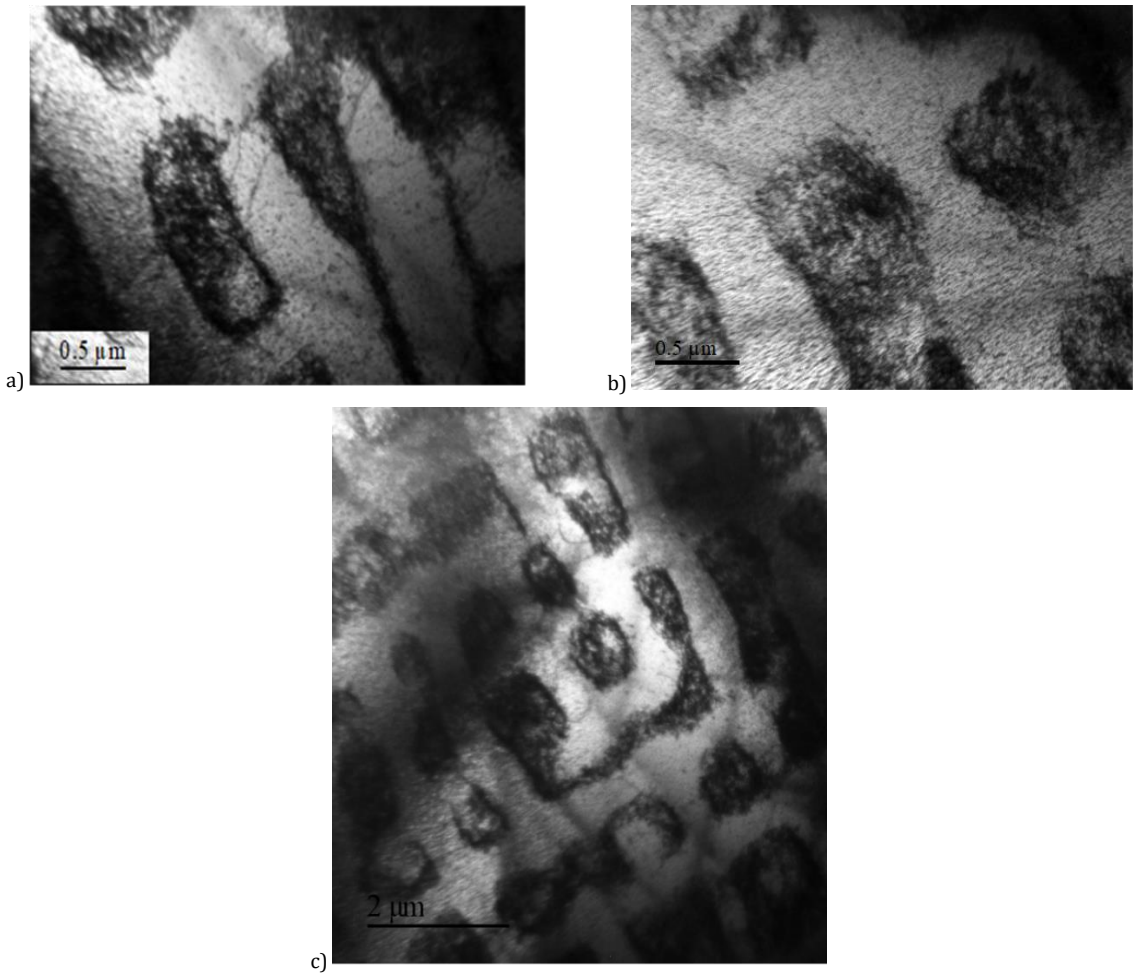


Figure V-9: Magnifications sufficient to observe the dislocations in the channels a) and in the veins b). c)The dislocations curvature radius in channels give an order of magnitude of long-range internal stresses ($\tau_i = \frac{\mu b}{2\pi R}$= 31 MPa, with R=286 nm). This value is close to that reported by Hachet et al. of 34 MPa for the deformation stage III_0 [263].

V.1.4. Synthesis

Ainsi, en surface des éprouvettes de Ni{011} déformées en fatigue, trois échelles de rugosité sont identifiables. Les deux premières correspondent à la déformation imposée : émergence de bande de glissement et arrangement des dislocations en subsurface. Le dernier correspond au relief créé par la croissance d'oxydes en surface. En subsurface, les dislocations s'organisent en labyrinthes de murs {100} et génèrent une structure de déformation en surface contribuant majoritairement à la rugosité de l'éprouvette. Ces structures en labyrinthes sont semblables à celles observées à cœur pour un stade de déformation équivalent, traduisant un état de contraintes internes similaire. Bien qu'elles n'aient pu être observées sur les micrographies MET, du fait de la difficulté de manipulation, nous pensons que les lacunes produites par la sollicitation en fatigue sont plus probablement localisées en subsurface. Comme pour les monocristaux non déformés, nous étudions alors la diffusivité apparente et le piégeage de l'hydrogène en proche surface du nickel sollicité en fatigue par chargement pulsé. Le premier

objectif est d'identifier si l'impact de ces structures de déformation sera quantifiable *via* cette technique électrochimique. Nous rappelons que dans les travaux de C. Lekbir sur la subsurface du Ni{100} sollicité en traction simple, l'arrangement des dislocations en subsurface ne semblait pas impacter la diffusivité apparente de l'hydrogène. De manière similaire, dans les travaux de thèse A. Oudriss, après pré-déformation en traction simple, une légère diminution de la diffusivité apparente de l'hydrogène à cœur du nickel monocristallin a été relevée. Cet effet a été associé au piégeage par les structures de dislocations formées. Cependant, après une pré-déformation en fatigue avec une densité de dislocations équivalente à celle générée en traction simple, une accélération très nette de la diffusivité apparente de l'hydrogène a été mesurée. Dans ces travaux, il a été identifié une diffusivité apparente de l'hydrogène d'environ 1,4 10^{-13} m^2/s à un stade de déformation cyclique équivalent au nôtre (vs. 9,5 10^{-14} m^2/s en l'absence de pré-déformation) [43]. Ensuite, différentes pistes d'exploration pour discriminer l'impact des lacunes, des structures de dislocations et de la rugosité de surface, seront proposées.

V.2. Pre-deformation influence on H-{110} subsurface behavior

V.2.1. Experiment setup

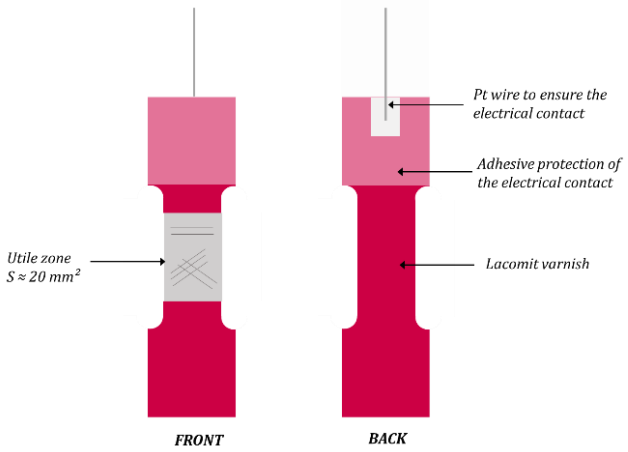


Figure V-10 : Scheme of the specimens mounting for hydrogen charging in the electrochemical cell.

Après l'électropolissage des éprouvettes, l'étape de désenrobage nécessaire à la réalisation des essais de fatigue implique le recours à un nouveau montage des échantillons pour procéder à leur chargement en hydrogène. Ce dernier est schématisé en Figure V-10. Ainsi, seule la zone utile de l'éprouvette se trouve au contact de la solution. Le recours à ce nouveau montage, en plus du processus de désenrobage (cf. Chapitre II), et de la différence de dimensionnement entre la zone utile des éprouvettes et les échantillons non déformés [49], requiert la réalisation d'un

[49] Les échantillons non déformés employés dans le chapitre IV présentent une surface autour de 80 mm^2 et sont de géométrie cylindrique.

essai pulsé de référence sur une éprouvette non déformée (ND). Cette éprouvette ayant suivi exactement le même historique de préparation d'une éprouvette déformée (D), cela nous permettra d'écarter les éventuels effets d'une préparation de surface différentes, et de se focaliser sur l'effet de la pré-déformation. Nous comparons alors ici les différentes étapes d'un essai pulsé sur une éprouvette non déformée et déformée Figure V-11.

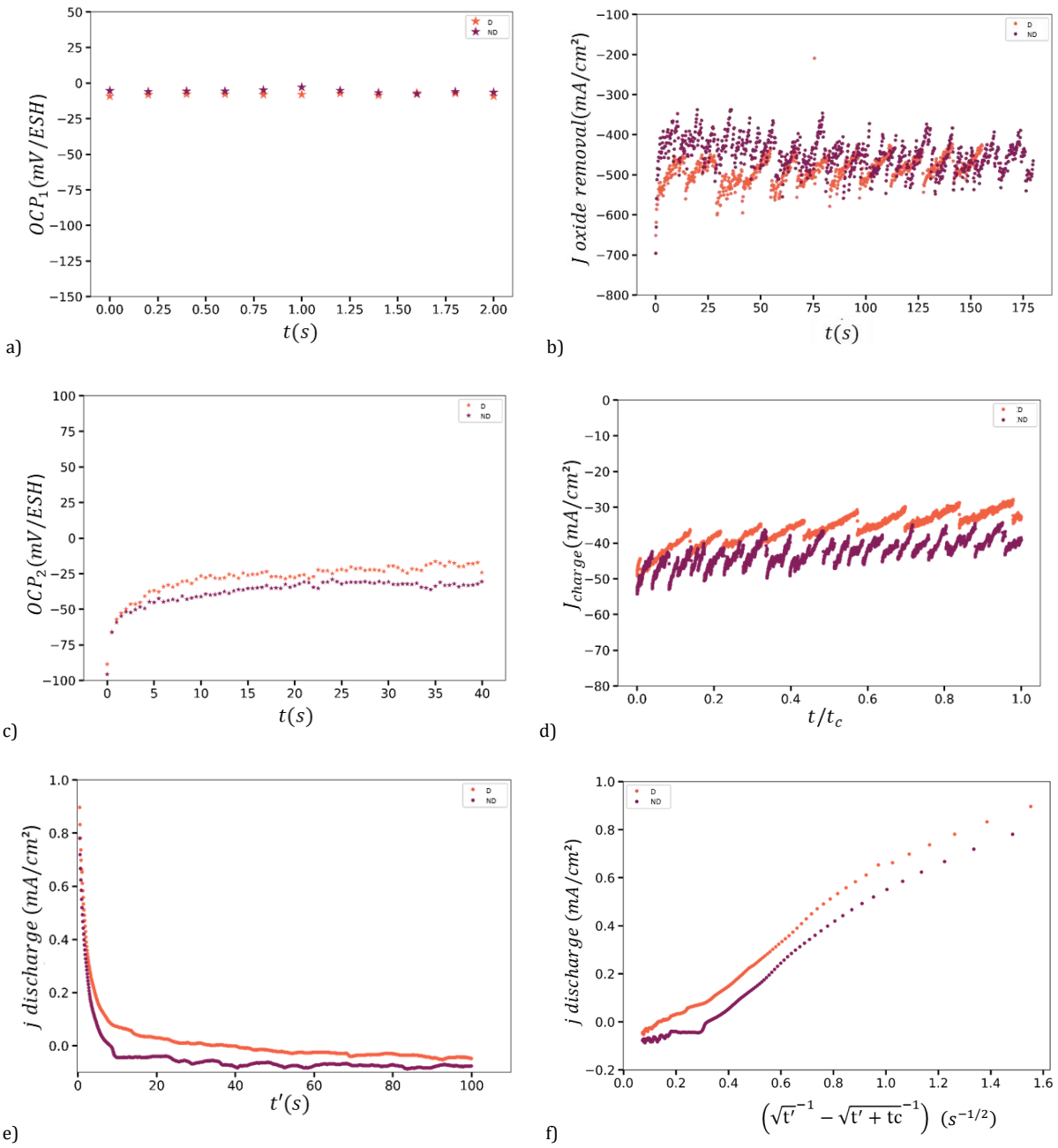


Figure V-11 : Experimental curves corresponding to the different steps of the hydrogen pulsed charging for both deformed (D in orange) and not deformed (ND) specimens. a) First open circuit potential measurement. b) Oxide removal at -750 mV/ESH for 3 min. c) New open circuit measure to define the hydrogen desorption potential. d) Hydrogen charging at -350 mV/ESH for 1200s. e) Discharge step for 100s at -10 mV/OCP_2. f) Corollary representation suggested by Mc Kibben et al. [13,14] used to determine D_{app} associated to t_c, through the domain II (A slope) as an example.

Tout d'abord une parfaite superposition des potentiels d'abandons initiaux est observable entre les deux échantillons, D et ND (Figure V-11a). Ce potentiel, de -7 mV/ESH, est nettement supérieur au potentiel d'abandon moyen rapporté pour les échantillons immergés en solution juste après électropolissage (-115 mV/ESH), témoignant de l'apparition d'un oxyde natif en surface du fait de leur longue exposition à l'air libre (cf. Annexe 8). Le comportement des éprouvettes N et ND lors des étapes de réduction d'oxyde (Figure V-11b) et de chargement en hydrogène (Figure V-11d) sont similaires. La hausse de densité de courant en valeur absolue observée lors de ces deux étapes (respectivement -450 et -39 mA/cm^2) par rapport conditions évoquées dans le chapitre précédent (-320 et -11 mA/cm^2) ne peut donc être associée à l'état de déformation. Leur évolution en dents de scie est liée à la formation de bulles de dihydrogène qui s'agglomèrent en surface avant de parvenir à se désorber, diminuant par intervalles réguliers la surface disponible pour la REH. Ce phénomène, absent lors des essais mentionnés dans le chapitre précédent, est probablement lié au dimensionnement des éprouvettes et/ou à l'augmentation de la rugosité des échantillons (a fortiori par la présence d'un oxyde conséquent). Jusqu'à l'étape de charge, il nous est donc difficile de statuer sur les différences de comportement électrochimiques entre l'éprouvette déformée et celle non déformée présentées en Figure V-11, celles-ci se trouvant comprises dans les tolérances de répétabilité des essais (cf. Chapitre IV).

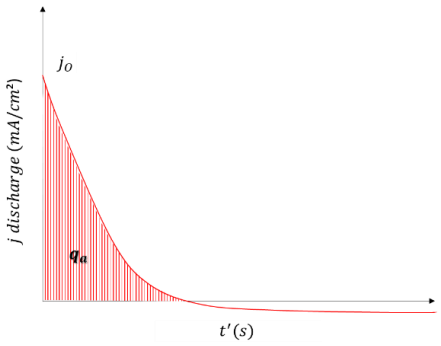


Figure V-12 : Sketch of hydrogen discharge step.

Pour l'étape de désorption de l'hydrogène (ou de décharge, en Figure V-11e), le comportement des deux éprouvettes présente toutefois une différence notable. Si la valeur de la densité de courant atteinte à la fin de la décharge est liée à la différence d'OCP$_2$ atteintes (Figure V-11c), les écarts de j_o lors de la désorption (cf. Figure V-12) ne semblent plus être imputables à un écart de densité de courant à la charge ($\overline{j_{charge}}$) d'après la Table V-3. Il en est de même pour la quantité de charges q_a associée à l'oxydation de l'hydrogène désorbé en surface. A densité de courant de charge équivalente et à temps de charge égal, q_a est près de deux fois supérieure dans le cas de l'éprouvette pré-déformée (D) par rapport à l'éprouvette ND (Table V-3) du fait de son profil de décharge plus progressif. En effet, dans le cas de l'éprouvette ND, la densité de courant n'évolue plus au-delà de 20s (comme cela avait été remarqué pour les autres échantillons ND)

alors qu'elle ne se stabilise qu'autour de 60s pour l'éprouvette D. Ce phénomène peut être associé à une solubilité de l'hydrogène supérieure après pré-déformation comme le suggéraient Greeley *et al.* [220]. Cette interprétation se trouve également en accord avec l'augmentation de la solubilité de l'hydrogène identifiée à cœur du nickel monocristallin pré-déformé en fatigue au même stade [43]. En modélisant cette étape de décharge d'après la solution aux lois de Fick proposée par Mc Kibben incluant le piégeage irréversible :

$$j = A'\left(\frac{\exp(-kt')}{\sqrt{\pi t'}} - \frac{\exp(-k(t'+t_c)}{\sqrt{\pi(t'+t_c)}} - \sqrt{k}\left(\operatorname{erf}\sqrt{k(t'+t_c)} - \operatorname{erf}\sqrt{kt'}\right)\right) \qquad \textit{Equation V-2}$$

nous identifions la valeur de $A' = FC_s\sqrt{D_{app}}$ et de la constante de taux de piégeage k associée à chaque éprouvette Figure V-13. Si la constante de taux de piégeage identifiée pour l'éprouvette non déformée est conforme à celle obtenue dans le chapitre précédent, celle après sollicitation en fatigue s'avère inférieure (ou similaire compte tenu des barres d'erreur rapportées), ce qui est en opposition avec les observations de A. Oudriss [43]. Il en est de même pour la valeur de A', alors qu'à cœur est attendue une diffusivité plus élevée de l'hydrogène. Avant d'évoquer les possibles explications à ce résultat, nous allons étudier l'évolution de ces propriétés selon la distance à la surface en faisant varier les temps de charge.

Table V-3 : Comparison of main charge and discharge parameters depending on the sample's cyclic pre-strain (ND : ε=0.0%, D: ε=0.37%). For both, the same charging potential of -350mV/ESH has been imposed. For ND samples, a reference test realized in the same conditions with the previous design (cylindrical and S=0.8 cm²) is provided.

		Charge parameters		**Discharge parameters**			
	S (cm^2)	t_c (s)	$\overline{J_{charge}}$ (mA/cm^2)	j_0 (mA/cm^2)	q_A (mC/cm^2)	A' $(mA\sqrt{s}/cm^2)$	k $(/s)$
ND	0.8	600	-11	0.23	123	0.55	0.10
ND	0.2	1200	-42	0.86	152	2.4	0.09
D	0.2	1200	-36	1.09	312	1.8	0.04

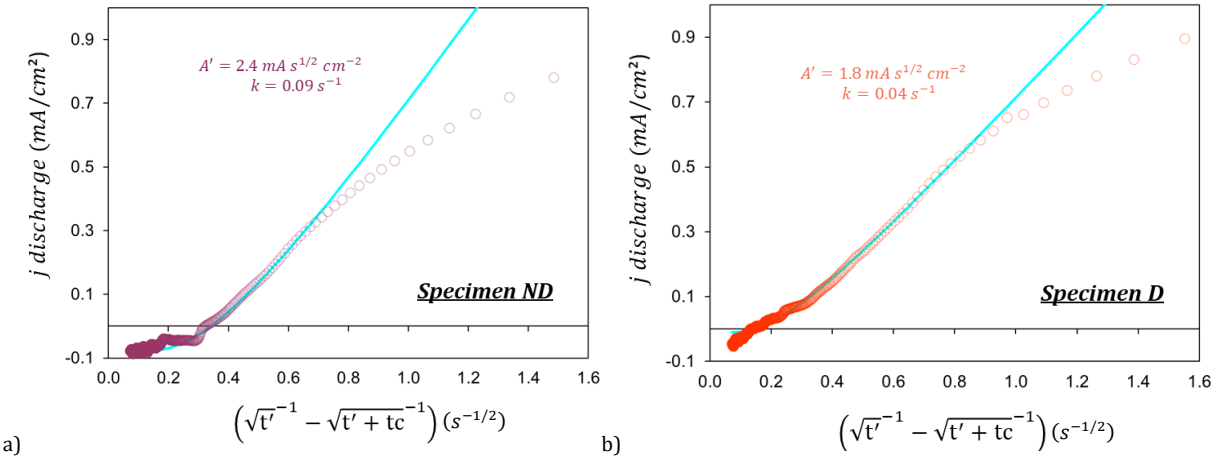


Figure V-13 : Discharge step simulation using McKibben's model for a) not deformed specimen and b) cyclically pre-strained specimen for t_c=1200s.

V.2.2. Hydrogen apparent diffusivity and trapping profiles

Dans cette étude, nous avons fait le choix de nous restreindre à un niveau de déformation et de mener une campagne de caractérisation plus conséquente. La matrice d'essais associée aux chargements pulsés est présentée en Table V-4. Nous formulons l'hypothèse que ces essais sont réversibles, comme pour les essais sur les échantillons non déformés. Les « primo » essais (t_c #1) ne pouvant suffire à discuter de l'évolution de la diffusivité, d'autant que les essais sur l'éprouvette 12 ont dû être écartés de l'analyse (suite à un problème d'infiltration de la solution au niveau de la zone de contact électrique). L'impact majeur de cette répétition des essais est la manifeste évolution de la densité de courant à la charge (Figure V-14). Celle-ci influe particulièrement sur la valeur des pentes A' identifiées lors de la décharge, surtout lorsque les temps de charge préalables sont courts (2s). Pour autant, le profil d'évolution de ces pentes en fonction du temps de charge n'est pas impacté. Ainsi, pour une éprouvette donnée, il a été constaté que les valeurs de A' pour un temps de charge de 2s sont toujours supérieures à celles des autres temps de charge, ce malgré les primo essais des éprouvettes 10, 13 et 17 (cf. Annexe 16 et Figure V-15). La prudence demeure donc sur les valeurs des ratios de coefficient de diffusion apparents estimés localement, mais les évolutions peuvent être discutées pour cette première approche. L'évolution des pentes A' obtenues pour chaque temps de charge est présentée en Figure V-15. Pour ces essais, il ne nous a pas été possible de réitérer l'approche proposée pour les échantillons {110} non déformés pour tenir compte de la variation de la concentration en hydrogène en subsurface d'un essai à l'autre (cf. Chapitre IV). Ce qui nous amène à estimer C_s constant dans notre analyse, de sorte que $(A'^{t_c}/A'^{1200s})^2 = D_{app}^{t_c}/D_{app}^{bulk}$.

Table V-4 : Test matrix of deformed specimens. The specimens number refer to the plan in Annex 16.

	t_c #1	t_c #2	t_c #3	t_c #4	t_c #5	t_c #6	t_c #7	t_c #8
Specimen 17	2	2	5	10	30	100	600	-
Specimen 13	10	2	5	10	30	100	1200	-
Specimen 12	30	2	5	10	30	100	1200	-
Specimen 10	60	2	5	10	30	60	100	600
Specimen 16	1200	-	-	-	-	-	-	-
Specimen 7 ND	1200	-	-	-	-	-	-	-

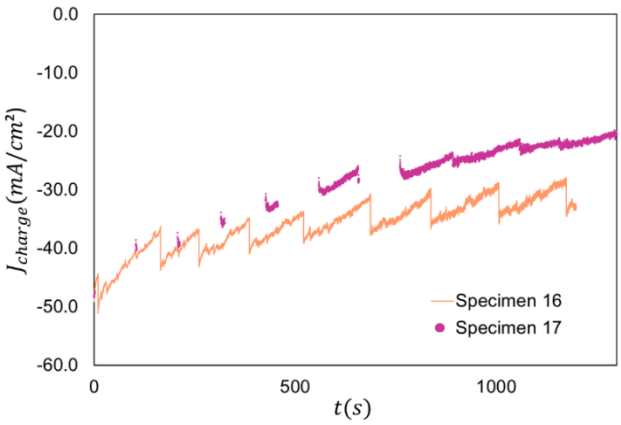
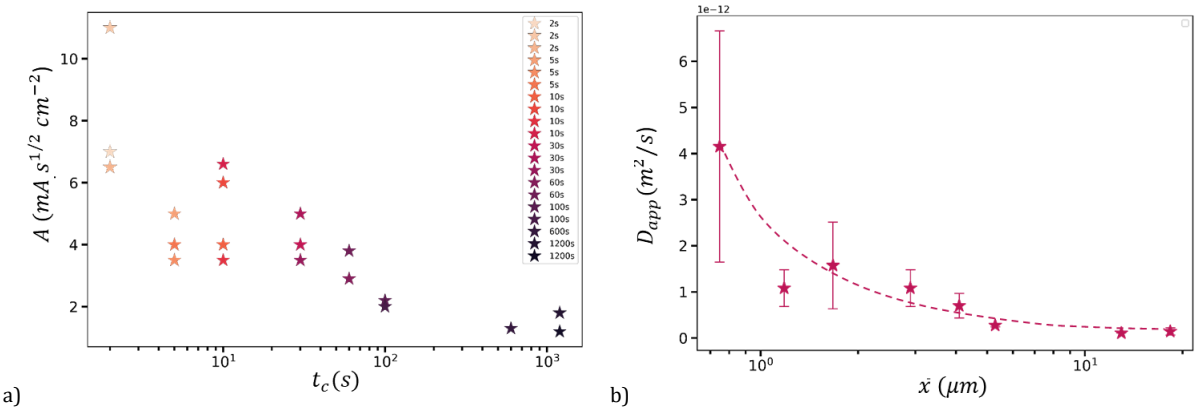


Figure V-14 : Evolution of the current density of the successive charges carried out on specimen 17 compared to the single one of 1200s carried out on specimen 16.



a) b)

Figure V-15 : a) A' evolution with the charging time t_c all tests considered. b) Corresponding evolution of the local apparent diffusion coefficient depending with the distance to the surface $\bar{x}$ taking $D_{app}^{bulk} = 1.4\ 10^{-13} m^2/s$ from [43] and $\bar{x} = \sqrt{2D_{app}^{bulk} t_c}$.

Table V-5 : Local apparent hydrogen diffusivity ratios and associated depth profile taking $D_{app}^{bulk} = 1.4\ 10^{-13} m^2/s$ [43].

t_c (s)	$D_{app}^{t_c}/D_{app}^{bulk}$	$\bar{x} = \sqrt{2D_{app}^{bulk} t_c}$ (μm)
2	29.6	0.7
5	7.7	1.2
10	11.2	1.7
30	7.7	2.9
60	5.0	4.1
100	2.0	5.3
600	0.8	13.0
1200	1	18.3

De prime abord, nous constatons que l'évolution spatiale de la diffusivité est plus étendue que pour les échantillons {110} non déformés (Figure V-15b). En effet, pour ces derniers, au-delà de 60s de charge la diffusivité apparente n'évolue plus, traduisant l'atteinte d'un comportement à cœur. Ici, la diffusivité apparente de l'hydrogène pour t_c =100s est encore deux fois supérieure à celle à cœur (Table V-5), celle-ci étant atteinte pour des temps de charge supérieurs ou égaux à 600s. Il nous est toutefois difficile de statuer sur l'impact de la pré-déformation sur le ratio de diffusivité estimé à 2s puisqu'il se trouve inclus entre les estimations de 62.6 et 22.6 précédemment obtenues pour les monocristaux {110} non déformés selon les hypothèses formulées à propos de C_s. Néanmoins, d'un point de vue spatial, si nous prenons pour référence le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le nickel monocristallin pré-déformé en fatigue obtenu par A. Oudriss par perméation électrochimique [43], la distance parcourue par l'hydrogène en deux secondes est plus de deux fois supérieure à celle dans le nickel non déformé. Ainsi, à distance de la surface égale, la diffusivité de l'hydrogène en subsurface pré-déformée serait supérieure à celle relatée en subsurface des monocristaux non déformés. Son évolution s'observe jusqu'à une profondeur d'environ 10 µm (Table V-5), alors qu'elle est contrainte aux 3 premiers microns pour ces derniers.

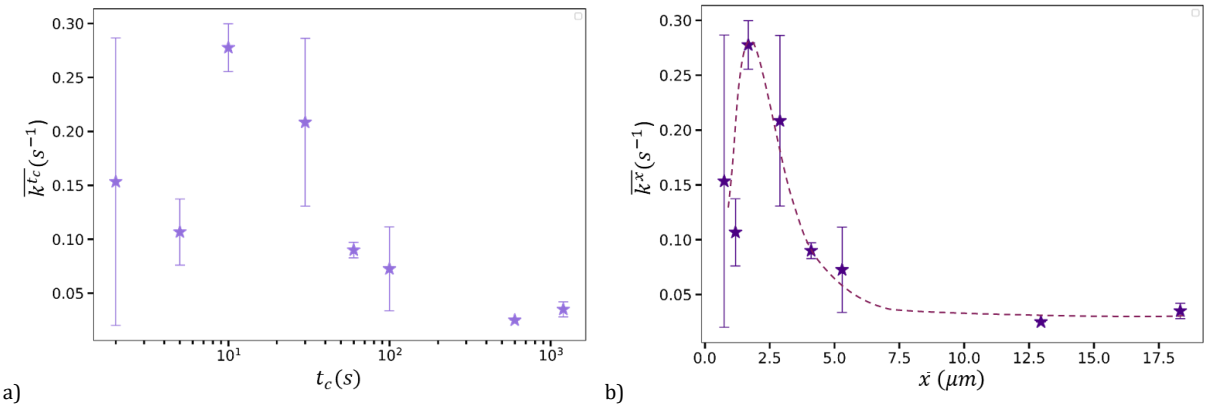


Figure V-16 : Trapping constant k evolution a) with the charging time on cyclically pre-strained specimens, b) with the corresponding average distance to the surface.

Du côté du piégeage, contrairement aux éprouvettes non déformées, une nette évolution de la constante de piégeage *k* en fonction du temps de charge préalable est identifiée en Figure V-16. Les barres d'erreur pour le temps de charge le plus court nous ne nous permettent pas de statuer sur son évolution en deçà de 5s. Néanmoins, sa décroissance à partir d'un temps de charge de 10s est indéniable. Correspondant à *k=0,28*, la densité de pièges irréversibles N_T estimée, en prenant la fréquence de vibration de l'hydrogène dans le cristal parfait (2,38 10^{13} Hz), est de 9,13 10^{21} m^{-3} par la méthode de Krom *et al.* [18] pour une profondeur moyenne de 2 µm contre 1,30 10^{21} m^{-3} pour 18 µm. Ce résultat suggère une densité de pièges plus important en subsurface. Pourtant, à la vue de la micrographie MET de la structure pré-déformée en Figure V-8,

la structure composite générée par la déformation est homogène sur toute l'éprouvette. Prenant les densités de dislocations des murs et chenaux déterminées par G. Hachet , la densité de dislocations totale ρ_{tot} (Equation V-4) est d'environ 8,8 10^{13} m^{-2} (+/-4,5 10^{13} m^{-2} en tenant compte des incertitudes) [263].

$$\rho_{tot} = f_w \rho_w + (1 - f_w)\rho_c \qquad \textit{Equation V-3}$$

D'après la formulation de Mine *et al.* [25,43,326], la densité de pièges irréversible N_{Tdislo} associée serait de 1,6 10^{24} m^{-3}(+/-0,8 10^{24} m^{-3}), ce qui est nettement supérieur à la concentration estimée par l'approche électrochimique, et ce pour la valeur de *k* la plus élevée. Nous appliquons alors le même raisonnement que dans le chapitre précédent, en tenant cette fois-ci compte de la fréquence de vibration de l'hydrogène identifiée expérimentalement par C. Lekbir (4,68 10^{11} Hz). Les nouvelles concentrations de pièges irréversibles associées aux valeurs de *k* à 2 et 18 µm de profondeur sont rapportées en Table V-6 et demeurent inférieures à N_{Tdislo} (bien que pour k=0,28, $N_T(\nu_{th})$ s'approche de la borne inférieure de son encadrement).

Table V-6 : Trapping sites density estimations depending on Mine et al. ($N_{T_{dislo}}$) or Krom et al. ($N_T(\nu)$) approaches [18,326], with ν either the theoretical hydrogen vibration in perfect bulk nickel ($\nu_{th} = 2.38\ 10^{13} Hz$) or the experimental one from C. Lekbir's thesis work ($\nu_{exp} = 4.68\ 10^{11} Hz$) [25].

$N_{T_{dislo}}(m^{-3})$	$N_T(\nu_{th})$ (m^{-3})		$N_T(\nu_{exp})$ (m^{-3})	
$\overline{\rho_{tot}} = 8.8\ 10^{13}\ m^{-2}$	k=0.28	k=0.04	k=0.28	k=0.04
$1.6\ 10^{24}$	$9.13\ 10^{21}$	$1.30\ 10^{21}$	$4.64\ 10^{23}$	$6.63\ 10^{22}$

V.2.3. Discussion

Différentes observations émergent des résultats des essais pulsés présentés sur les éprouvettes pré-déformées en fatigue. Concernant l'étape de chargement en hydrogène, le comportement similaire entre l'éprouvette pré-déformée et l'éprouvette non déformée suggère un faible effet de la rugosité de surface générée par la déformation sur l'évolution de l'hydrogène en surface. La réalisation de courbes de polarisation dynamiques sur les deux systèmes doit être envisagée ainsi que la simulation des constantes cinétiques des réactions de Volmer-Tafel-Heyrovsky associées. Pour autant, dans le cas de l'éprouvette pré-déformée, la quantité de charge oxydées en surface (q_a) lors de la désorption est deux fois supérieure à celle identifiée pour l'éprouvette non déformée. Cette observation soulève une absorption plus favorable de l'hydrogène, et donc une possible solubilité apparente de l'hydrogène supérieure en subsurface après sollicitation cyclique. Cette augmentation de la solubilité suite à une pré-déformation en fatigue (stade III_o) a notamment été rapportée à cœur du nickel monocristallin <100> dans de précédents travaux [43].

Du point de vue diffusivité, la mobilité locale accrue en subsurface {110} par rapport celle à cœur est plus marquée spatialement pour les éprouvette pré-déformées que pour les échantillons ND. La microstructure de subsurface, similaire à celle observée à cœur, pourrait jouer un rôle de court-circuit de diffusion au voisinage des murs dipolaires [43]. De plus, la probable migration des lacunes restantes vers les interfaces suite à la sollicitation en fatigue [268] suppose leur présence en nombre en subsurface d'après les mesures de concentrations de lacunes résiduelles réalisées par Bouteau et *al.* [264]. Ainsi, le champ de déformation associé à la présence de ces lacunes à proximité de la surface pourrait impacter la diffusivité locale de l'hydrogène [12,59], voire même faciliter sa migration par transport lacunaire. De surcroît, une nette évolution de la constante de piégeage irréversible k est observée avec le temps de charge, ce qui n'était pas le cas pour la subsurface {110} non déformée. Avec une valeur maximale de 0,28 pour une profondeur estimée à 2 µm, elle chute ensuite à 0,04 entre 5 et 13 µm de profondeur. Ce résultat indique une dynamique de piégeage intense en proche surface et une concentration de défauts supérieure à celle à cœur. Pourtant, d'après le modèle de Krom *et al.* les densités de pièges irréversibles associées (cf. Table V-6) sont inférieures à celles prédites par les observations MET des structures de dislocations. Ce phénomène, déjà été rapporté par les travaux de Lekbir en traction simple [25], pourrait être lié à un piégeage préférentiel de l'hydrogène par les lacunes en subsurface et non par les dislocations, ce qui pourrait expliquer l'atteinte à cœur d'une constante de piégeage similaire entre éprouvette pré-déformées et échantillons non déformés [59]. Toutefois cette hypothèse nécessite d'être vérifiée expérimentalement. La réalisation de lames parallèles à la surface à différentes profondeurs et leur observation en MET à haute résolution permettrait de statuer sur leur concentration locale et leur distribution. Des essais de nano-indentation *in situ* à différentes profondeurs permettraient également de confirmer leur présence au travers d'un adoucissement local des propriétés mécaniques.

Néanmoins, outre les similitudes au niveau des constantes de piégeage à cœur, les valeurs de A' rapportées pour les deux systèmes (D et ND en Table V-3) suggèrent une diffusivité supérieure de l'hydrogène à cœur dans le nickel monocristallin non déformé. Or, il a pourtant été montré qu'à conditions de charge égales la diffusivité de l'hydrogène est plus importante dans le nickel déformé en fatigue [43]. Face à ces antagonismes, il convient en premier lieu de poursuivre la campagne d'essais sur les éprouvettes pré-déformées afin de disposer d'une base d'expériences solide pour confirmer ces tendances compte tenu de la variabilité inhérente à cette technique. La répétition de ces essais permettra notamment de tenir compte des possibles variations de concentrations en hydrogène en subsurface d'un essai à l'autre, surtout pour les temps de charge courts. De plus, il nous faut garder à l'esprit qu'au travers de cette approche pulsée nous avons trois inconnues : C_s, D_{app} et k, et une seule équation (Equation V-2). Ainsi, si la discussion des évolutions est possible en fonction du temps de charge, l'apport de données extérieures afin de

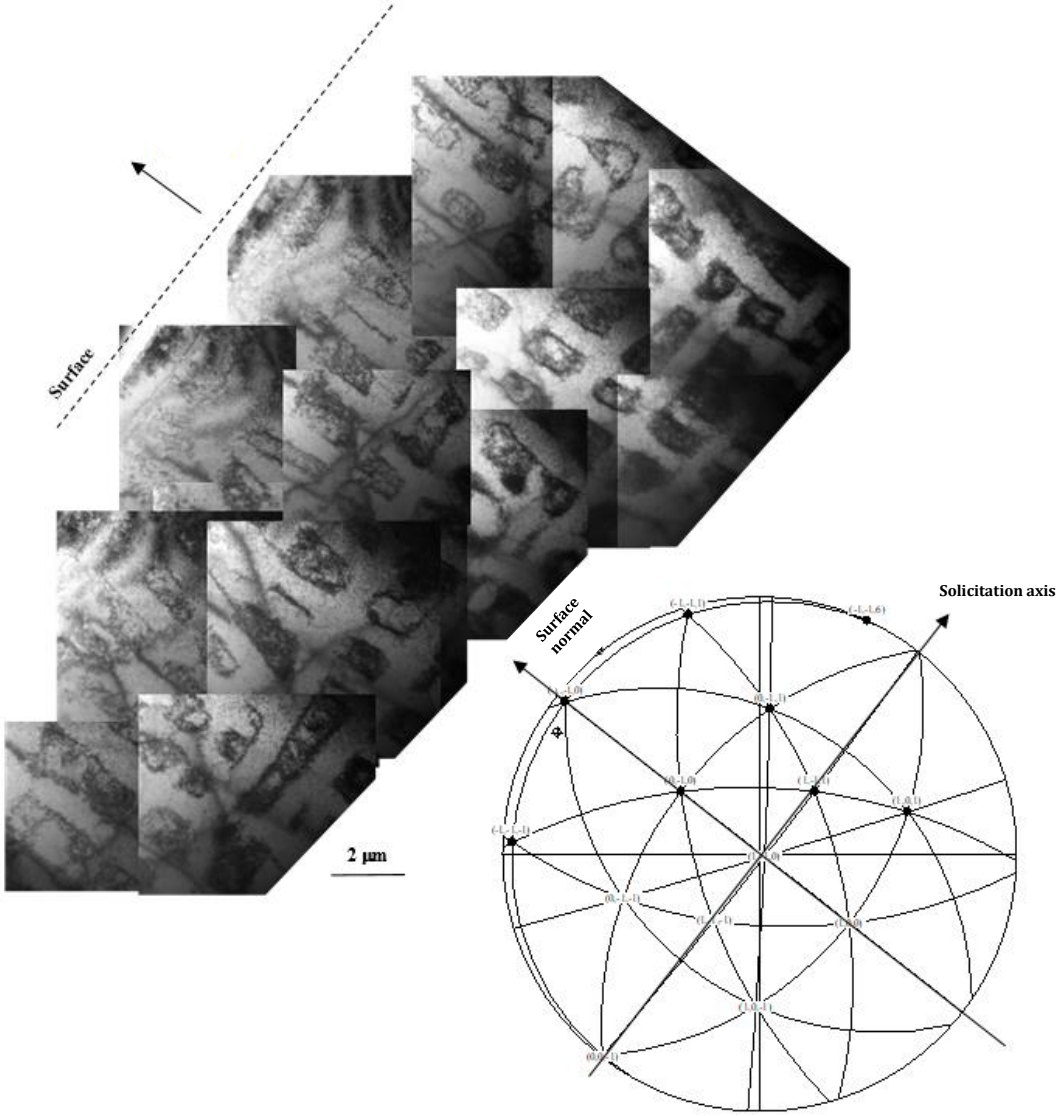
fixer certains paramètres, comme D_{app} à cœur, est indispensable pour s'affranchir d'une discussion en termes de ratios. Ces apports peuvent être expérimentaux ou numériques, si tenté qu'ils soient au mieux représentatifs de notre système réel. Pour cela, nous nous sommes ici basés sur les essais de perméation de A. Oudriss sur une éprouvette pré-déformée en fatigue. Or, cette étude, bien que réalisée également à température ambiante et pour un stade de déformation cyclique équivalent au nôtre, présente des différences que nous ne pouvons ignorer. D'une part, dans ces travaux, l'éprouvette avait été préalablement électropolie après la déformation afin de ne considérer que l'impact des structures de dislocation sur la diffusivité et le piégeage. Or ici, bien que son effet semble mineur, la rugosité obtenue en surface pourrait impacter ces résultats. De plus, ces essais de perméation ont été réalisées en milieu NaOH (0,1 M) à des conditions de chargement amenant à une concentration en hydrogène proche de la limite de solubilité [12,43,44], ce qui n'est vraisemblablement pas notre cas pour un taux de recouvrement de 25%. Or, le comportement diffusif de l'hydrogène, et notamment l'emprunt de court-circuit de diffusion dans une structure, dépendrait de sa concentration d'après les travaux de Kirchheim sur les matériaux nanocristallins [43,47]. Enfin, dans notre étude, la surface d'entrée pour l'hydrogène correspond à un plan cristallin {110} alors que celle étudiée par A. Oudriss était orientée {100}. La différence d'orientation de la structure composite en qui en résulte par rapport à la direction de diffusion de l'hydrogène pourrait également amener à des résultats expérimentaux différents. Il est donc indispensable de réaliser, en parallèle des essais pulsés, des essais de perméation électrochimiques à conditions de charge équivalentes sur le même système. Une analyse à différents potentiels de charge imposés serait également bénéfique puisqu'il a été montré dans le chapitre précédent que selon le taux de recouvrement, le comportement diffusif de l'hydrogène peut s'avérer différent, tout comme les travaux de J. Li [12]. En sus, la mesure de l'hydrogène piégé au sein de l'éprouvette par TDS permettrait de discuter des différents types de pièges où s'est inséré l'hydrogène, réversibles ou irréversibles, ainsi que leur concentration. Car, si le modèle électrochimique de Pound *et al.* pour estimer le piégeage irréversible de l'hydrogène [14,18], ainsi que celui de Mine *et al.* [326] basé sur les observations MET, offrent une bonne première approche pour étudier les systèmes non déformés, leur simplicité semble également atteindre leur limite face aux structures composites formées en fatigue. En effet, ne considérant d'une part que le piégeage irréversible et par un seul type de piège, ces modèles ignorent la synergie entre l'hydrogène la distribution de ces derniers, sans parler des modifications microstructurales que l'absorption d'hydrogène implique [263,285]. Nous allons explorer ce point dans la partie suivante.

V.3. Hydrogen impact on deformation structures

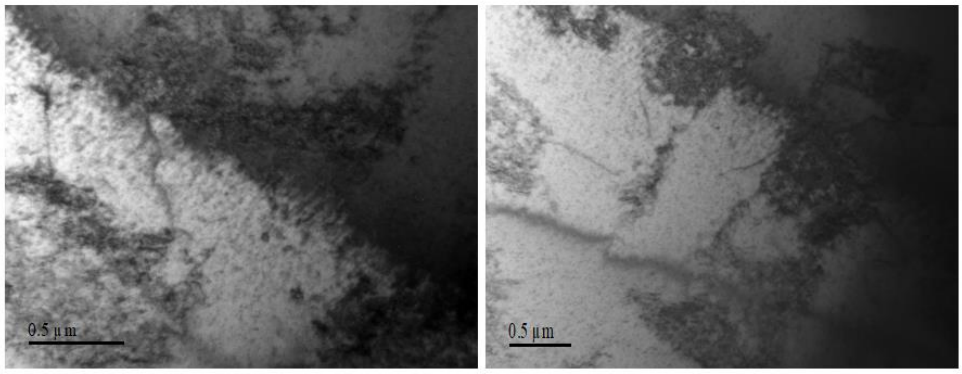
A la vue des résultats des essais pulsés sur les éprouvettes non déformées et de la concentration de pièges N_T identifiés, nous avons jusqu'ici supposé que la diffusivité et le piégeage de l'hydrogène en subsurface allaient avant tout être dominés par les défauts préalablement présents. Pour autant, comme l'attestent les micrographies présentées en Figure V-17 et en Figure V-18 comparativement celles présentées en section V.1.3, des réarrangements microstructuraux irréversibles sont observés après les étapes d'absorption et de désorption de l'hydrogène. Les micrographies MET de subsurface présentées ici ont été réalisées sur des lames prélevées perpendiculairement à la surface (Figure V-17) et parallèlement à la surface (à 100 nm de profondeur, Figure V-18 et Figure V-19) après un temps de charge de 1200s suivi d'une désorption. Ces micrographies ont été réalisées plusieurs mois après le chargement en hydrogène.

Nous constatons que les micrographies MET perpendiculaires et parallèles à la surface montrent des arrangements similaires, ces deux observations correspondant à une vision parallèle à des plans {110}. Les Figure V-18 et Figure V-19 confirment par ailleurs que les structures en subsurface et à cœur sont similaires. Si la structure en labyrinthe des dislocations est toujours observée, l'introduction d'hydrogène semble avoir principalement favorisé la réorganisation des dipôles à l'intérieur des parois, favorisant ainsi une diminution de l'épaisseur de celles-ci et de la fraction volumique autour de 15% (Table V-7). Pour rappel, sans hydrogène, l'épaisseur est d'environ 165 nm et la distance entre parois λ d'environ 403 nm, soit f_W = 29%. La mesure des densités de dislocations propre à chaque phase (Figure V-19) suggère une augmentation de la densité des dislocations au sein des murs induite par l'absorption d'hydrogène, alors qu'elle diminuerait au sein des chenaux (cf. Table V-2). Cette observation coïncide avec la nette diminution de la fraction volumique des chenaux également observée par G. Hachet *et al.* alors que l'hydrogène avait été introduit préalablement à la déformation [263]. La conséquence de cette réorganisation microstructurale induite par l'hydrogène s'était alors traduite par une augmentation des contraintes internes à longues distances générées par les murs et une diminution des contraintes effectives à courte portée associées aux chenaux, influant ainsi sur le comportement mécanique du nickel sollicité en fatigue. Pourtant, la diminution de la fraction volumique observée par G. Hachet *et al.* due au pré-chargement en hydrogène n'était que de 12% alors qu'ici, elle atteint 50%. Une confrontation de ces résultats à une étude par nano-indentation au sein des chenaux et des murs permettrait de traduire l'impact de ce post-chargement en hydrogène sur les propriétés mécaniques du nickel pré-déformé [285].

MET perpendiculairement à la surface :



a)



b)

Figure V-17 :a) Near-surface labyrinth-like ladder structure observed after a sorption/desorption step. The walls are close to {001} planes and have an average thickness, e of 80 nm, and are separated by λ= 450 nm, i.e. an f_W fraction of 15%. b) Sufficient magnifications to observe dislocations in channels. In the two cases presented here, the absence of curvature of the dislocations is illustrated. The introduction of hydrogen therefore seems to have relaxed them.

MET parallèlement à la surface :

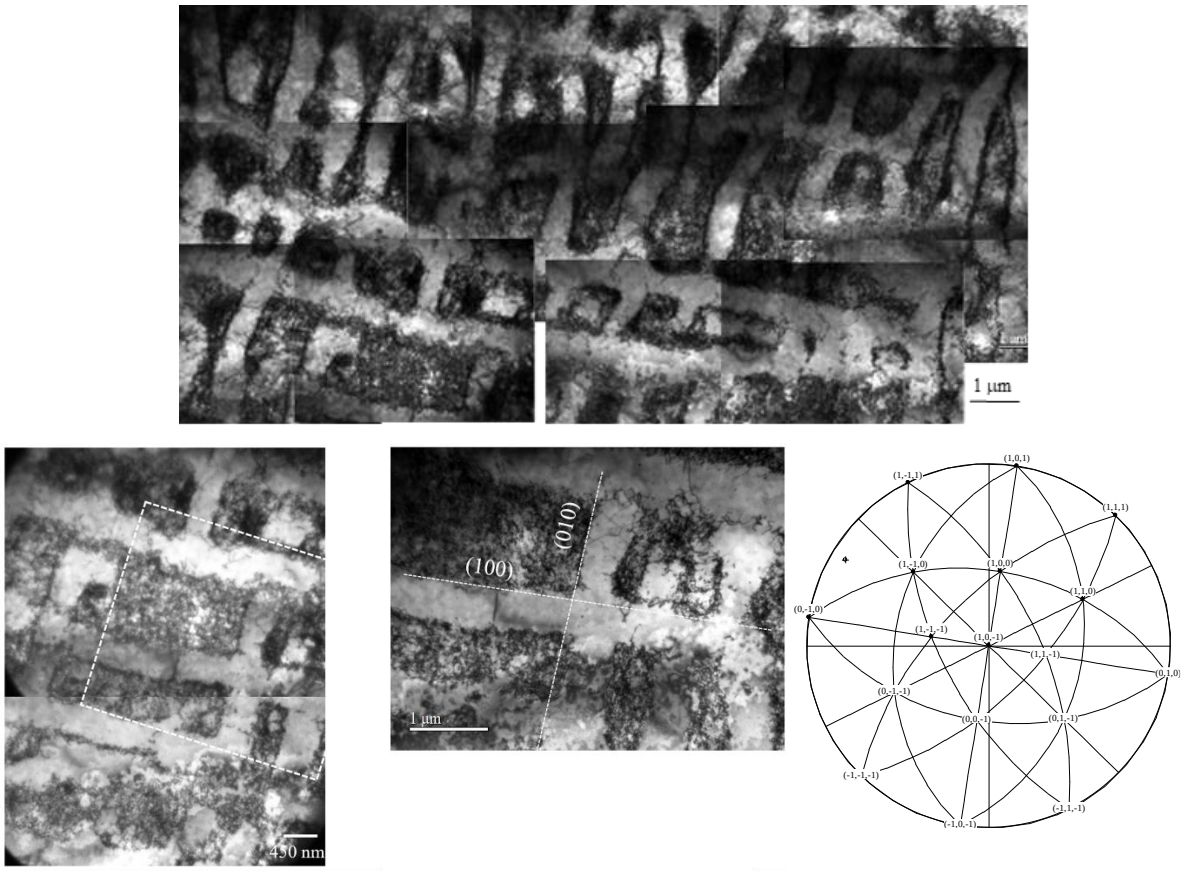


Figure V-18: Near-surface labyrinth-like ladder structure (100 nm from the surface). The walls are close to {001} planes and have an average thickness, e of 70 nm and a distance of λ = 480 nm (f_W =14.6%).

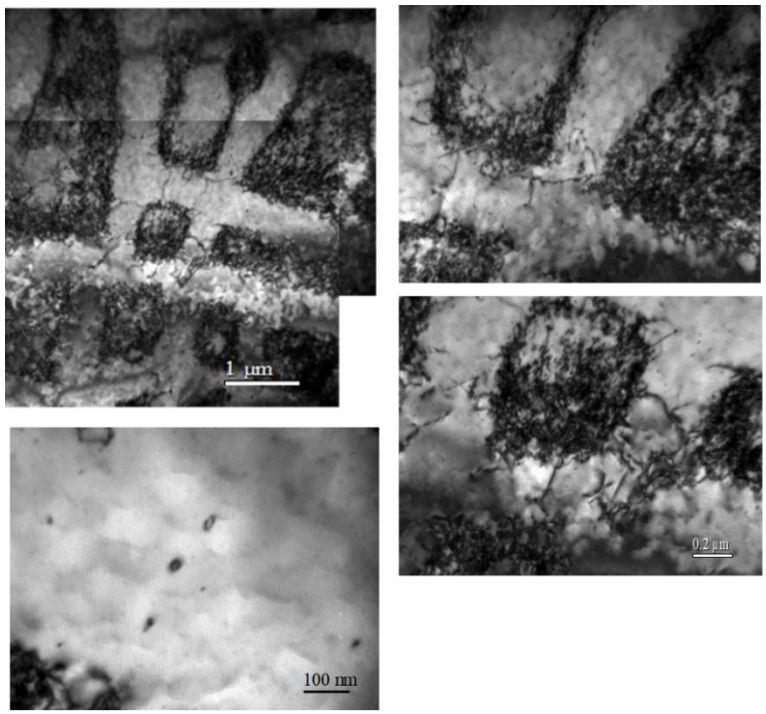


Figure V-19 : Deformation structures observed at higher magnification allowing the evaluation of the density of dislocations and the size of the screw dislocations dipoles. The density in the walls is 7 10^{14} m^{-2}, in the channels 7 10^{12} m^{-2} and the size of the dipoles is around 20 nm.

Table V-7 : Walls and channels average sizes for Ni{011}<100> (stage III$_0$) before and after hydrogen charging, with the corresponding walls volume fraction as well as respective phases dislocations densities. A comparison with G. Hachet observations in bulk nickel is given for the same stage of deformation but for H-charged specimens before fatigue tests.

	$< \lambda > (nm)$	$< e > (nm)$	f_w (%)	ρ_w (m^{-2})	ρ_c (m^{-2})
Present work (⊥) without H	403	165	29	-	-
Present study (⊥) with H	450	80	15	-	-
Present study (//) with H	480	70	14.6	$7.0\ 10^{14}$	$7.0\ 10^{12}$
G. Hachet [228]	585	235	25.5	$2.4\ 10^{14}$	$7.0\ 10^{12}$

En Figure V-19, nous notons également l'observation de dipôles de dislocations coin de 20 nm de hauteur h, en accord avec celle de 27 nm prédite par la relation de Taylor en tenant compte de la densité de dislocations mesurée dans les murs [383] :

$$h = 1/\sqrt{2\rho} \qquad \textit{Equation V-4}$$

La présence de ces dipôles témoigne également des processus de formation de lacunes actifs lors de la sollicitation en fatigue [236,269].

Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Les micrographies MEB en électrons secondaires réalisées également plusieurs mois après le chargement en hydrogène montrent des similitudes avec celles observées avant chargement (Figure V-20). La trame liée à la déformation parait identique et l'exposition prolongée à l'air amène de nouveau à la présence d'oxydes en surface. Néanmoins, des cavités d'une centaine de nanomètres de diamètre y sont observées. De nouveau, nous avons réalisé une abrasion FIB de trois minutes à une intensité de 1,5 nA afin d'observer les structures en subsurface. Ce traitement a développé un cratère de plus d'un micron de profondeur, alors qu'à conditions d'abrasion équivalentes, et sans chargement en hydrogène, la profondeur atteinte était de l'ordre de la centaine de nanomètres. Cette opération révèle une surface et une subsurface grandement endommagées suite à l'insertion d'hydrogène, traduisant localement la présence de lacunes surabondantes [59] dont les cavités observées en Figure V-20 pourraient être les témoins. Ces observations alimentent ainsi l'hypothèse précédemment soulevée d'un piégeage de l'hydrogène par les lacunes en subsurface ainsi que leur contribution à la diffusivité apparente, bien qu'elles n'aient pu être observées sur les lames MET de subsurface (Figure V-18 et Figure V-19).

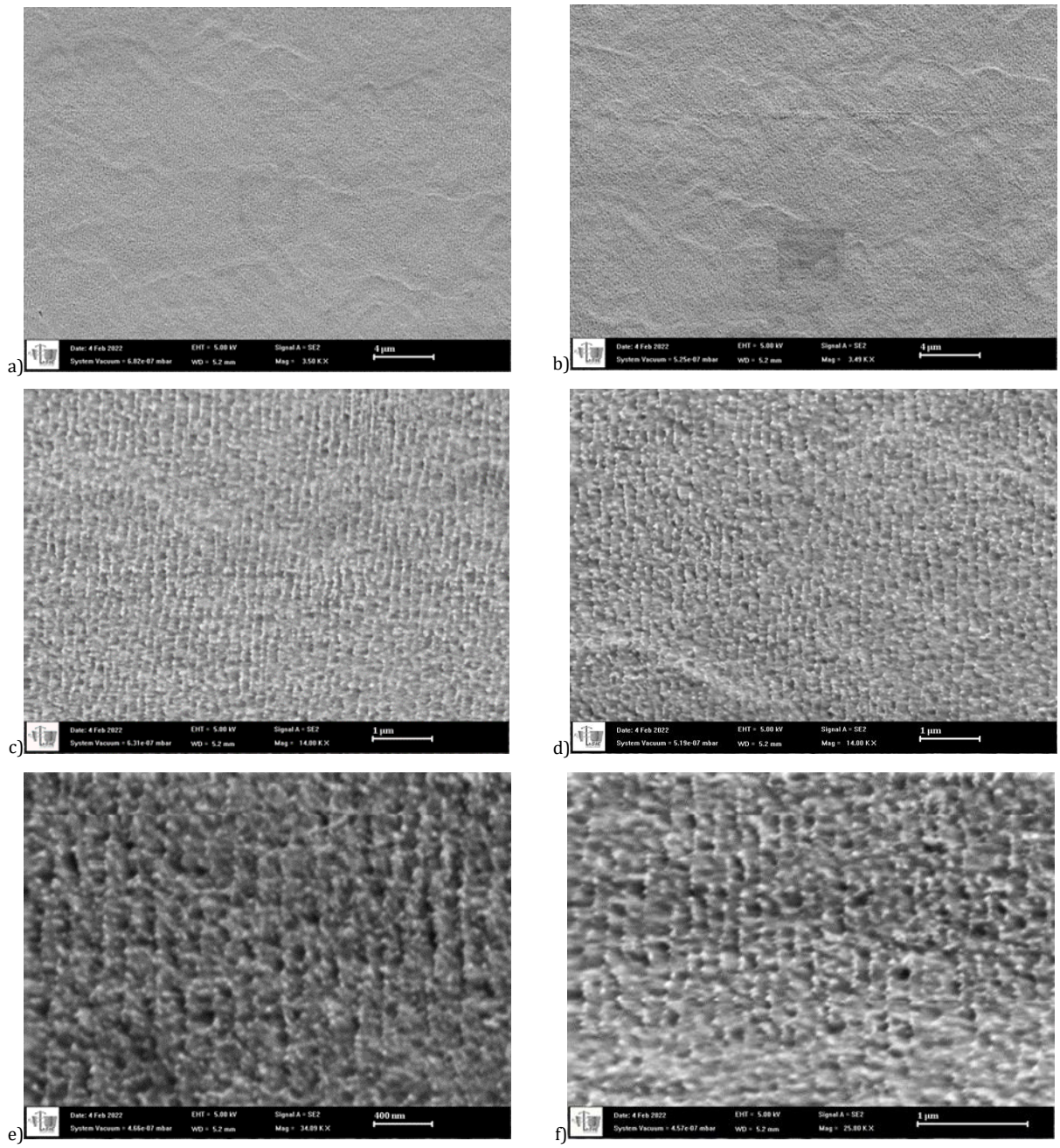


Figure V-20 : SEM surface deformation structures (with H): a,c,e) for an angle of inclination of 0 and b,d,f) for an angle of inclination of 54°. Oxides structures are present, as well as cavities of a hundred nanometers in diameter.

V.4. Early stages of deformation exploration: a numerical opening

Compte tenu des évolutions soulignées en termes de diffusivité et de solubilité de l'hydrogène en subsurface du Ni{011} pré-déformée en fatigue, il demeure alors à identifier le poids de la rugosité de surface, de la présence de lacunes et des structures de dislocations sur ces

résultats. Différentes pistes expérimentales ont été évoquées dans ce chapitre pour permettre de décorréler ces contributions. Parallèlement, une approche numérique à plus grande échelle doit être entreprise afin d'analyser précisément l'impact du champ de déformation respectif de ces défauts à proximité d'une surface, selon leur distribution et concentration. En ce sens, une étude préliminaire des surfaces {100}, {110} et {111} du nickel en statique moléculaire a été amorcée au sein du laboratoire par potentiels empiriques (EAM [317,384]). Comparativement à la DFT, ce type de calcul est très rapide, ce qui permet d'étudier des systèmes plus complexes en tenant compte des défauts potentiellement présents. En l'occurrence, nous nous sommes intéressés aux surfaces {110} présentant une marche, assimilables à un premier stade de déformation au travers de l'émergence d'une rugosité de surface.

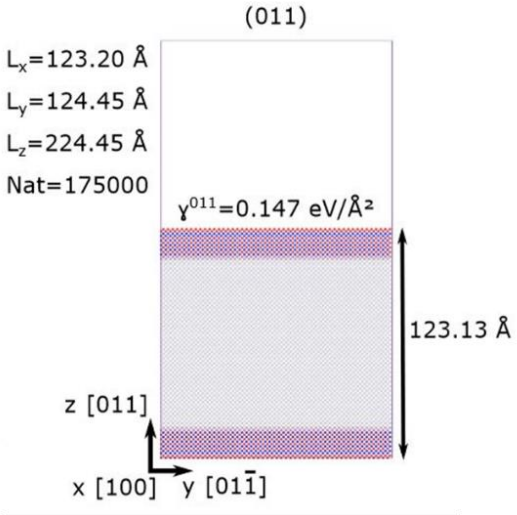


Figure V-21 : Simulation cell for the Ni {110} surface. Atoms are colored depending on their stress state. The color code was selected very fine on purpose to highlight the successive compression and dilatation of atomic layers depending with their distance to the surface.

Au préalable, la surface {110} parfaite a été étudiée par potentiels empiriques. La boite de simulation associée est représentée en Figure V-21. L'énergie de surface obtenue pour cette orientation, 0,147 eV/Å, est très proche de celle déterminée par DFT (0,145 eV/Å [117]). Les successions de compression (en rouge) et de dilatation (en bleu) des premières couches atomiques sont également observées. Le profil d'absorption et de diffusion de l'hydrogène a ensuite été déterminé par calculs NEB avec la méthode Climbing Image en potentiels empiriques (Figure V-22). Qu'il soit réalisé avec la supercellule présentée en Figure V-21, ou avec une supercellule de taille identique à celle employée en DFT, le profil obtenu est similaire. Ainsi, les différences majeures entre le profil DFT et EAM sont intrinsèques aux méthodes de calcul, elles ne traduisent pas un effet de concentration. Nous remarquons notamment que les potentiels empiriques prédisent une solubilité supérieure de l'hydrogène en position O(s-1) par rapport à cœur, alors que l'inverse est explicité par calculs DFT+Phonons. Pour autant, nous constatons de

la même manière que l'impact de la surface est contraint aux premières couches atomiques de subsurface. En effet, au-delà de la position octaédrique O(s-3), l'énergie de migration et de mise en solution de l'hydrogène en site atteint sa valeur à cœur, respectivement de 0,47 eV et 0,18 eV. Nous identifions également que l'énergie de migration parallèle en surface en position (s-2) est plus favorable qu'à cœur avec une énergie de migration de 0,41 eV.

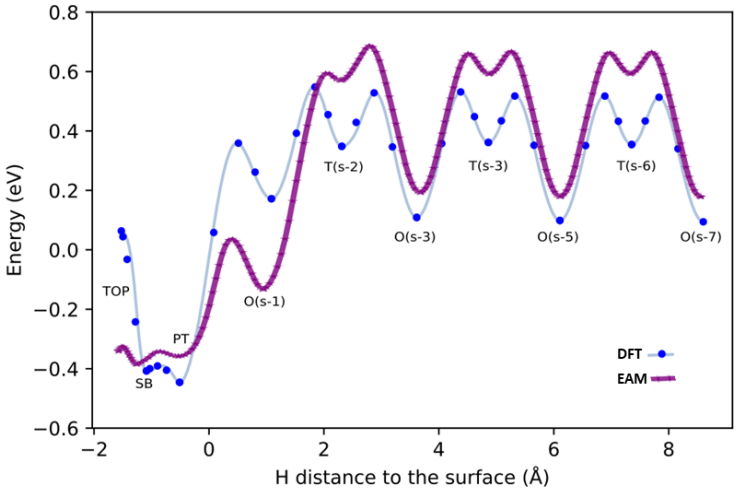


Figure V-22 : Hydrogen diffusion profiles from perfect Ni{110} surface. DFT and EAM profiles were both obtained with a (2×2×7) supercell. The EAM profile is the same for a bigger Ni{110} supercell.

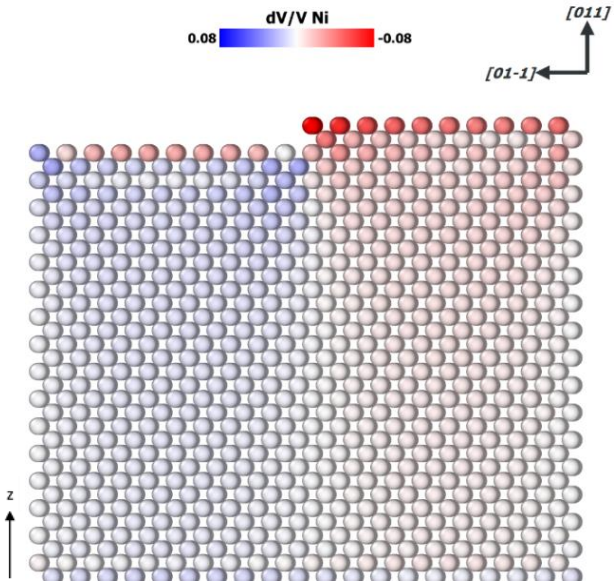


Figure V-23 : Nickel atoms hydrostatic strain at the proximity of a step.

Une marche a ensuite été modélisée en retirant la moitié des atomes de surface. Le champ de contraintes hydrostatiques $\Delta V/V = \mathrm{tr}(\bar{\bar{\epsilon}})$ ressenti par chaque atome de nickel du fait de la rugosité émergente est illustré en Figure V-23. Il a été calculé à l'aide de leur déplacement $\vec{u}$ par rapport à leur position d'équilibre dans le bulk, tel que :

$$\bar{\bar{\epsilon}} = \frac{1}{2}(\nabla\vec{u} + \nabla\vec{u}^T) = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}$$ *Equation V-5*

La composante ϵ_{zz} domine largement cette représentation et les atomes de nickel les plus impactés se trouvent en bord de marche. Nous remarquons également qu'à l'exception des atomes à l'extrémité gauche, la première rangée demeure en compression. En deçà, un comportement de dilatation global est observé pour la moitié du slab qui se trouve en bas de marche alors que l'autre se trouve globalement en compression. Néanmoins, au-delà de trois distances interatomiques de la marche et de la surface, les variations relatives de volume sont inférieures à 1%. Nous allons à présent étudier l'impact du champ de déplacement de la marche sur la solubilité et la diffusion de l'hydrogène. Ces calculs sont réalisés à 0K.

V.4.1. Hydrogen solubility close to a step

Tout comme dans le Chapitre III, nous avons étudié la solubilité de l'hydrogène au travers de son insertion en site octaédrique, ces derniers étant les plus stables dans le nickel. L'adsorption en sites TOP, SB, LB et PT a également été analysée. La Figure V-24 représente une cartographie des énergies en question ainsi que la notation employée pour repérer les positions investiguées en fonction de leur distance vis-à-vis de la surface ainsi que de la marche. Les valeurs numériques associées sont rapportées en Table V-8 pour l'adsorption, et en Table V-9 pour l'insertion en site octaédrique.

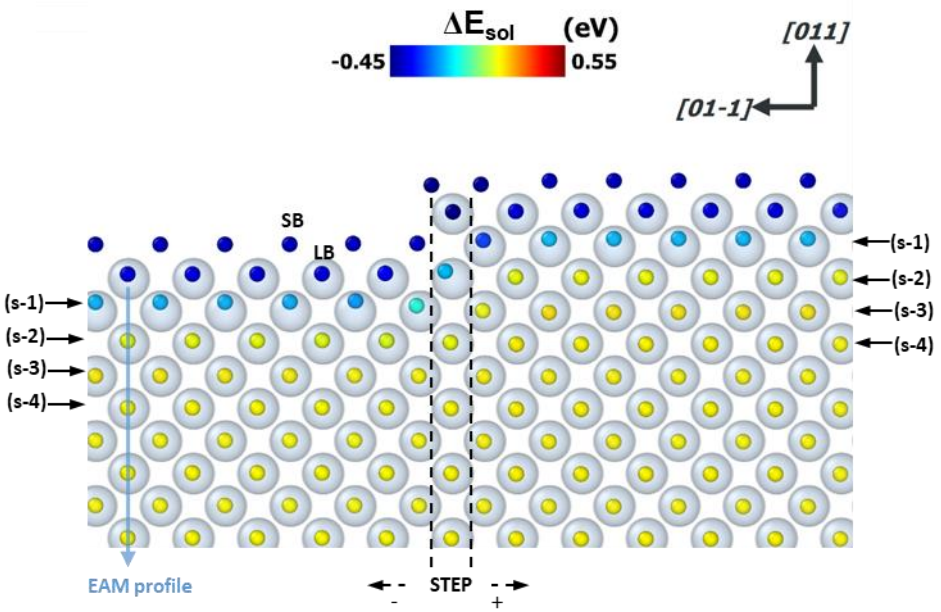


Figure V-24: Solution and adsorption energy mapping around a step on Ni{110}. Nickel atoms are in light grey while hydrogen atoms are colored depending on their sorption energy in different octahedral sites. Only short bridge (SB) and long bridge (LB) adsorption sites are represented here. The "EAM profile" far from the step is the same as presented in Figure V-22.

Table V-8: Hydrogen adsorption energies (eV) on different adsorption sites on Ni{110} stepped surface depending on their position to the step. "-" represent missing values (calculations in progress), while "x" represent an inexistent adsorption site at some positions given the notation used.

	STEP-2	STEP-1	**STEP**	STEP +1	STEP +2
TOP	-0.34	-0.31	x	-0.34	-0.34
SB	-0.38	-0.39	-0.44	-0.42	-0.39
LB	-0.35	-0.33	-0.43	-0.36	-0.35
PT	-0.36	-	x	-0.42	-0.36

Table V-9 : Hydrogen solution energies (eV) in octahedral subsurface sites of the Ni{110} stepped surface. "x" represent inexistent octahedral sites at some positions given the notation used.

	STEP-4	STEP-3	STEP-2	STEP-1	**STEP**	STEP +1	STEP +2	STEP +3	STEP +4
O(s-1)	-0.15	-0.15	-0.18	-0.04	x	-0.27	-0.14	-0.14	-0.14
O(s-2)	0.16	0.15	0.15	0.14	-0.14	0.15	0.16	0.16	0.16
O(s-3)	0.19	0.19	0.18	0.18	x	0.16	0.20	0.20	0.19
O(s-4)	0.18	0.17	0.17	0.17	0.16	0.18	0.18	0.18	0.18

Du point de vue de l'adsorption, nous constatons que l'impact de la marche ne s'étend pas au-delà de deux distances interatomiques sur les énergies. Les sites SB et LB en bord de marche sont les plus stables, suivis par les sites SB et PT qui se trouvent en amont (STEP +1). A l'inverse les sites d'adsorption TOP et LB juste en aval (STEP-1) sont moins stabilisants que lorsqu'ils sont à distance. Pour l'hydrogène en sites octaédriques, l'impact de la marche sur les énergies d'insertion s'étend jusqu'à trois distances interatomiques. Loin de la marche, nous retrouvons, comme illustré en Figure V-22, le caractère plus favorable de l'insertion en position O(s-1) par rapport à cœur, et légèrement moins favorable en position O(s-3). Pour le site octaédrique O(s-1) juste en bas de marche la solubilité locale est néanmoins près de cinq fois moindre par rapport aux sites équivalents à distance, alors qu'en haut de marche elle est près de deux fois supérieure. L'étude de l'énergie d'absorption en bord de marche est donc particulièrement importante compte tenu de la solubilité localement accrue de l'hydrogène. Le deuxième site de subsurface se trouvant au niveau de la marche présente également une énergie de mise en solution stabilisante, suggérant une forte probabilité de passage de l'hydrogène par ce minimum local lors de sa diffusion vers le cœur. Enfin, à distance de la marche, nous constatons une légère différence entre les énergies d'insertion lorsque l'hydrogène est en bas de marche (STEP -) ou en haut de marche (STEP +), faisant écho aux compressions et dilatations locales mises en évidence précédemment pour les atomes de nickel. Comme entrepris dans le Chapitre III, nous avons alors comparé les énergies d'insertions calculées par potentiels empiriques à celles prédites par la théorie élastique $\Delta E_{sol}^{elastic}$ à l'aide du modèle de dipôle élastique [355,359]:

$$\Delta E_{sol}^{elastic}(x,y,z) = \Delta E_{sol}^{bulk} + E_{int}(x,y,z) \qquad \textit{Equation V-6}$$

où ΔE_{sol}^{bulk}est l'énergie de mise en solution à cœur en site octéadrique, soit 0,18 eV en potentiels empiriques. Il nous faut alors identifier l'énergie d'interaction $E_{int}(x,y,z)$ entre l'hydrogène en position interstitielle et le champ de déplacement extérieur, issu ici d'une surface en présence d'une marche, telle que [355,359] :

$$E_{int}(x,y,z) = -\sum_{i,j} P_{ij}\epsilon_{ij}^{ss}(x,y,z) \qquad \textit{Equation V-7}$$

où $\overline{\overline{\epsilon^{ss}}}(x,y,z)$ est le tenseur de déformation du site octaédrique, situé à la distance z de la surface, généré par la relaxation de surface en présence d'une marche (« ss » pour surface step). $\overline{\overline{P}}$ est le tenseur dipôle élastique qui caractérise l'insertion d'un atome d'hydrogène en site octaédrique à cœur du nickel, noté $P^{H_{octa}}$ (III.3.4.2). Ce dernier a été de nouveau identifié cette fois par potentiels empiriques d'après l'équation suivante [356,357,360]:

$$P_{ij}^{H_{octa}} = -V\sigma_{ij}^{H_{octa}} \qquad \textit{Equation V-8}$$

où $\sigma_{ij}^{H_{octa}}$ sont les contraintes internes totales induites par l'insertion d'un atome d'hydrogène en site octaédrique dans une supercellule de nickel massif et V le volume de la boite de simulation. $P^{H_{octa}}$ apparaît toujours purement hydrostatique et isotrope, et sa valeur est légèrement supérieure à cette obtenue par DFT par Metsue *et al.* [361] (Table V-10).

Table V-10: $P^{H_{octa}}$(in eV) for bulk nickel supercells, EAM vs. DFT.

	Metsue et al., DFT [361]	*Present work, EAM*
$P^{H_{octa}}$	$\begin{pmatrix} 2.78 & 0 & 0 \\ 0 & 2.78 & 0 \\ 0 & 0 & 2.78 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 3.81 & 0 & 0 \\ 0 & 3.81 & 0 \\ 0 & 0 & 3.81 \end{pmatrix}$

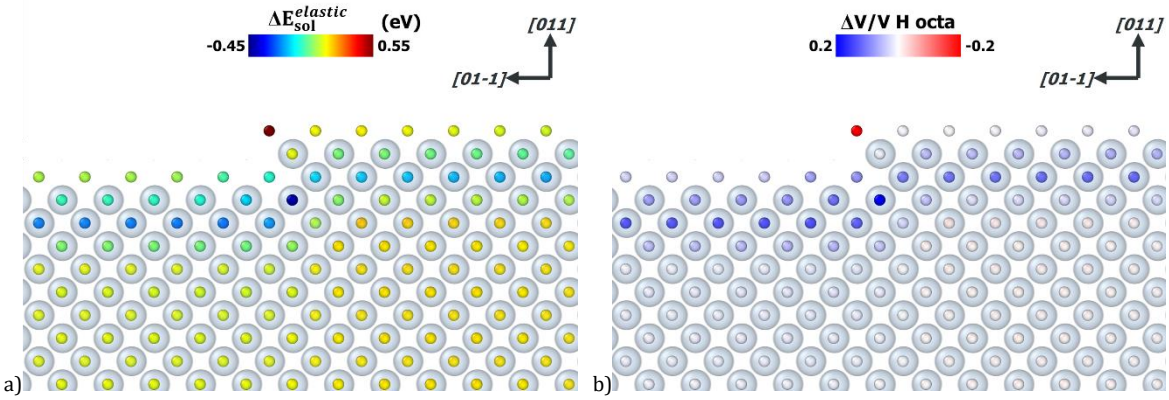


Figure V-25 : a) Hydrogen solution energy mapping predicted by the elastic theory. b) Associated hydrostatic strain on each hydrogen atom relatively to their equilibrium octahedral position in bulk nickel.

Par calculs de relaxation, nous avons pu déterminer le champ de déplacement de tous les interstitiels (octaédriques) par rapport à leur position d'équilibre dans le nickel massif. Les sites d'adsorption LB et SB ont été représentés dans la mesure où ils correspondent à des sites octaédriques tronqués. La cartographie des énergies de mise en solution prédite par les interactions de nature élastique qui en résulte est présentée en Figure V-25a. $P^{H_{octa}}$ étant parfaitement isotrope, cette cartographie est le reflet direct de celle des contraintes hydrostatiques en chaque site octaédrique. En comparant la Figure V-25a à la Figure V-24, nous constatons à nouveau que la théorie élastique prédit relativement bien les évolutions d'énergie d'insertion à longue distance de la surface et de la marche. Par contre, les sites d'adsorption et les sites octaédriques O(s-1) et O(s-2) ne peuvent être décrits par cette seule approche, surtout à proximité de la marche (Figure V-26). Ce résultat était relativement attendu pour les sites d'adsorption dans la mesure où la contribution chimique a nécessairement un impact conséquent sur la solubilité du fait des liaisons rompues. Une forte distorsion ne pouvant être reproduite par la théorie élastique telle qu'elle est décrite ici, il serait intéressant d'étudier pour les sites de subsurface (s-1) et (s-2), notamment au sein de la marche, l'impact d'un développement du modèle dipôle élastique à l'ordre deux [50] avant de questionner les contributions chimiques, ou les propriétés d'élasticité locales, comme cela a été évoqué dans le Chapitre III.

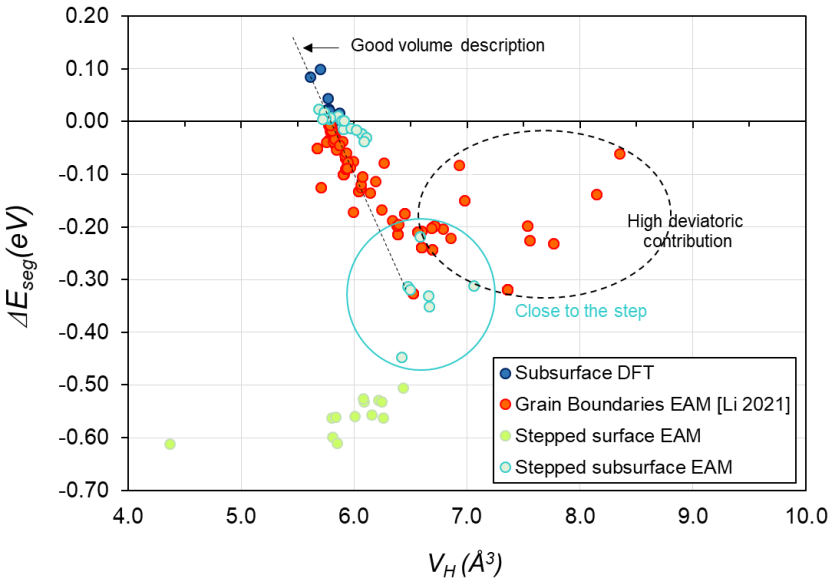


Figure V-26 : Segregation energy ΔE_{seg} depending on the local volume available for the hydrogen atom. The segregation energy represents the hydrogen solution energy excess close to a defect ΔE_{sol}(H-def) vs. the equilibrium solution energy in perfect bulk ΔE_{sol}(H-bulk) (i.e. ΔE_{seg}= ΔE_{sol}(H-def)-ΔE_{sol}(H-bulk)). Here are represented the results close to a perfect nickel low Miller index surfaces obtained by DFT (Chapter III), close to different types of grain boundaries [11], and close to a stepped Ni{110}surface. A difference was made between surface adsorptions sites (light green) for which a high chemical contribution is expected, and octahedral subsurface sites (light blue).

[50] tenant compte de la polarisabilité α_{ijkl} [356]

V.4.2. Hydrogen diffusivity close to a step

Comme précédemment annoncé, des calculs NEB ont été entrepris afin d'étudier aussi l'effet de la rugosité de surface sur la diffusivité locale de l'hydrogène. La Figure V-27 illustre l'avancement des profils de diffusion obtenus à ce jour, certains calculs de diffusion n'ayant pas encore convergé à proximité du bord de marche. Les énergies de migration associées sont présentées en Table V-11. Nous remarquons que, de la même manière que pour les sites octaédriques, les énergies de migration ne sont plus impactées par la marche au-delà de trois distances interatomiques. Ainsi, loin de celle-ci nous retrouvons les énergies d'absorption et de migration de l'hydrogène depuis une surface Ni{110} parfaite (Figure V-22).

Table V-11 : Migration energies (eV) from PT adsorption site and O sites towards the bulk (diffusion perpendicular to the surface). "-" represent missing values (calculations in progress), while "x" represent an inexistent adsorption site at some positions given the notation used.

	STEP-4	STEP-3	STEP-2	STEP-1	**STEP**	STEP +1	STEP +2	STEP +3	STEP +4
PT	0.34	0.33	0.31	-	x	x	0.34	0.35	0.35
O(s-1)	0.72	0.72	0.72	0.59	-	x	0.72	0.72	0.72
O(s-2)	0.51	0.51	0.51	0.50	0.62	0.50	0.50	0.51	0.51
O(s-3)	0.45	0.45	0.45	0.45	-	0.47	0.44	0.44	0.44
O(s-4)	0.47	0.47	0.47	0.47	0.48	0.46	0.47	0.47	0.47

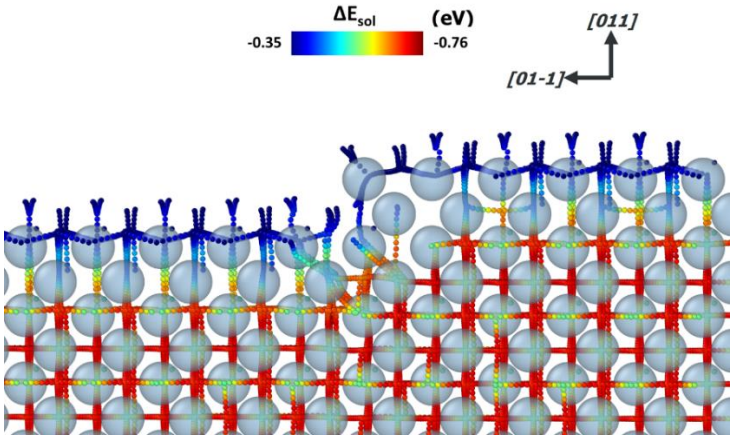


Figure V-27 : Illustration of hydrogen diffusion paths explored close to a step on Ni{110} with NEB calculations.

L'approche numérique vers l'étude de surfaces plus complexes, amorcée ici pour l'orientation {110} du nickel, reste donc à poursuivre pour les autres orientations. L'insertion d'une marche n'en est qu'une première étape. L'insertion de dislocations, de lacunes, voire d'amas de lacunes, à proximité des surfaces sera ensuite à étudier. Il en est de même pour l'application d'un taux de recouvrement en hydrogène fixe pendant la diffusion (voire une concentration en subsurface constante), afin de s'approcher au plus près des conditions expérimentales. Les champs de déformation respectivement générés par ces derniers seront alors questionnés du point de vue

de leur impact sur les propriétés de diffusion, solubilité (voire de piégeage) de l'hydrogène. Par ailleurs, nous faisons remarquer au lecteur que la rugosité étudiée ici, considérée comme un premier stade de déformation, peut finalement caractériser les surfaces monocristallines non déformées. En effet, comme cela a été évoqué dans le Chapitre I, les surfaces monocristallines « réelles » s'organisent en systèmes de terrasses et de marches dont la densité dépend de l'orientation (Figure V-28) [125,126]. Ainsi, même en l'absence de pré-déformation, et compte tenu des écarts aux orientations {100}, {110}, {111} inhérents aux barreaux de nickel, la densité de marches en surface peut être non négligeable mais globalement inférieure à 0,5/nm d'après les travaux de H. El Alami [111].

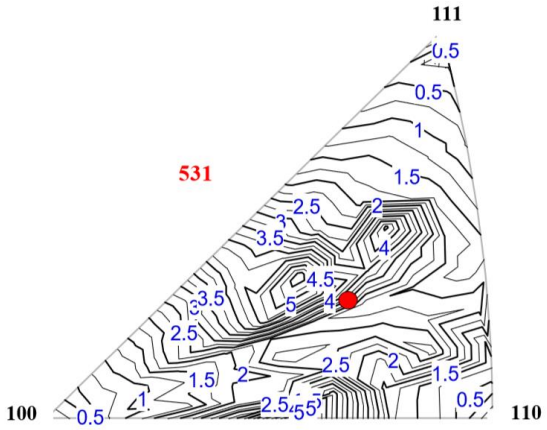


Figure V-28 : Steps densities (nm^{-1}) depending on the surface orientation [111].

V.5. Conclusions

Ce dernier chapitre constituait une ouverture sur l'étude des interactions hydrogène-subsurface-plasticité. Les questions auxquelles nous avons apporté des éléments de réponse sont :

- Quel a été l'impact de la sollicitation en fatigue sur la surface et la subsurface en termes de rugosité et de microstructure ?
- Comment cet état de pré-déformation influe-t 'il sur la diffusivité et le piégeage apparents de l'hydrogène ? L'extension de la subsurface vis-à-vis de ces propriétés en est-elle modifiée ?

Pour cela nous nous sommes concentrés sur l'orientation {110} du nickel sollicité dans une direction <001> et sur un unique niveau de déformation (stade III_o). Nous avons alors caractérisé l'état de déformation des éprouvettes à l'aide de multiples techniques depuis l'échelle macroscopique vers l'échelle nanoscopique en partant de la surface. Les analyses en microscopie optique ont montré l'émergence de bandes de glissement en surface, témoignant de l'activation des 8 systèmes de glissement impliqués lors d'une sollicitation selon l'axe <001>. Les

micrographies AFM ont permis de caractériser leur hauteur moyenne ainsi que d'identifier un second niveau de rugosité, plus fin et homogène sur l'ensemble de l'éprouvette, traduisant en filigrane l'arrangement des dislocations de subsurface en une structure composite. Les micrographies MEB de surface et de subsurface après érosion par FIB corroborent ces observations et illustrent l'organisation des dislocations en labyrinthes. Ces derniers, composés de murs {100} de dipôles coins (phases denses) et de chenaux (phases molles) ont enfin été caractérisés en MET. Les micrographies correspondantes montrent une continuité de la structure de déformation depuis la subsurface vers le cœur de l'éprouvette.

Ensuite, l'impact de ces défauts issus de la pré-déformation sur nos propriétés d'intérêt a été questionné par chargement électrochimique pulsé. De ces résultats ressortent une mobilité et une solubilité locale de l'hydrogène accrues par rapport à celles observées en subsurface {110} non déformée. L'évolution de la diffusivité s'étend dorénavant sur une profondeur moyenne de 10 µm. La constante de taux de piégeage k évolue nettement avec le temps de chargement, ce qui suggère une dynamique de piégeage intense en proche surface, ainsi qu'une densité de sites de piégeage irréversibles supérieure par rapport à cœur alors qu'aucune variation notable des structures de dislocation n'a été observée. La réalisation d'essais supplémentaires (perméation, TDS, annihilation de positrons…) permettra d'améliorer notre compréhension des mécanismes et notamment l'impact de chaque type de défauts induits par la pré-déformation sur le piégeage et la diffusivité apparents. A ce titre, l'effet des lacunes est à questionner comme un des mécanismes possibles, d'autant que la présence de nano-cavités observées en surface suite au chargement en hydrogène suggère la présence d'un processus de formation de lacunes surabondantes en subsurface.

Enfin, l'approche numérique constituant une autre manière d'appréhender l'impact des différents défauts, une étude par potentiels empiriques a été amorcée afin d'identifier l'effet de la présence d'une marche en surface sur la solubilité et la diffusivité locale de l'hydrogène. De manière similaire aux surfaces parfaites, nous avons observé que seules les premières couches atomiques de nickel sont impactées par la marche. La théorie élastique permet de reproduire l'impact des champs de déformation à longue portée, mais à proximité de la marche les simulations atomistiques sont nécessaires pour identifier la solubilité locale de l'hydrogène.

V.6. Conclusions (English version)

This last chapter was an opening on the study of hydrogen-subsurface-plasticity interactions. The questions to which we have provided answers are:

- What was the impact of fatigue loading on the surface and subsurface in terms of roughness and microstructure?
- How does this pre-deformation state influences the hydrogen apparent diffusivity and trapping ? Was the subsurface spatial extent modified with respect to these properties?

For this we focused on the {110} nickel orientation stressed in a <001> direction and on a single level of deformation (stage III_o). Then, the deformation state of the specimens was characterized using multiple techniques from the macroscopic scale to the nanoscopic one starting from the surface. Optical microscopy analyzes showed the emergence of slip bands on the surface, testifying to the activation of the 8 slip systems involved during a solicitation along the <001> axis. The AFM micrographs made it possible to characterize their average height, as well as to identify a second level of roughness, finer and more homogeneous, over the whole specimen that reflects the arrangement of the subsurface dislocations into a composite structure. Surface and subsurface SEM micrographs after FIB erosion corroborate these observations and illustrate the dislocations organization into labyrinths. The latter, composed of {100} walls of edge dipoles (dense phases) and channels (soft phases) were finally characterized by TEM. The corresponding micrographs evidenced a continuity of the deformation structure from the subsurface to the bulk of the specimen.

Afterwards, the impact of these defects resulting from the pre-deformation on hydrogen apparent diffusivity and trapping was questioned by the pulsed electrochemical approach. These results showed an increased mobility and solubility of hydrogen with regards to undeformed {110} specimens. The evolution of the diffusivity now extends over an average depth of 10 µm. Moreover, the trapping rate constant changes clearly with the charging time, which suggests an intense trapping dynamics near the surface, as well as a higher density of irreversible trapping sites compared to the bulk, while no notable variation of the structures no dislocation was observed. Carrying out additional tests (permeation, TDS, positron annihilation, etc.) would improve our understanding of the mechanisms and in particular the impact of each type of defect on the apparent trapping and diffusivity. As such, the effect of vacancies is to be questioned as one of the possible mechanisms, especially since the presence of nano-cavities observed on the surface after hydrogen charging suggests the presence of a process of superabundant vacancies formation near the surface.

Finally, as the numerical approach constitutes another way to apprehend the impact of the various defects independently, a study by empirical potentials was initiated so as to evidence the effect of a surface step on the local hydrogen solubility and diffusivity. Similar to perfect surfaces, we observed that only the first atomic layers of nickel are impacted by the presence of a step. The elastic theory makes it possible to reproduce the impact of long-range deformation fields, but close to the step DFT-type atomistic simulations remain necessary to identify the local solubility of hydrogen.

Conclusion and perspectives

General conclusion

La solubilité et la diffusivité apparentes de l'hydrogène au sein des solides cristallins dépendent intimement de leur microstructure et jouent un rôle déterminant dans les mécanismes d'endommagement des matériaux. Selon leur nature et leur distribution, les défauts qui les composent peuvent être, soit associés aux mécanismes de piégeage de l'hydrogène, ayant pour effet de diminuer sa mobilité tout en augmentant sa solubilité apparente, soit jouer le rôle de court-circuit de diffusion. Ces effets s'expliquent principalement par le champ de déformation à courte et longue distance qu'ils provoquent sur le réseau cristallin, venant impacter le paysage énergétique de l'hydrogène. Parmi ces défauts se trouvent les surfaces. Véritables portes d'entrée pour les solutés, elles marquent la frontière physique entre un métal et son environnement, en plus d'être le principal lieu d'initiation de son endommagement, notamment lors d'une sollicitation en fatigue. Dans ces travaux nous avons étudié l'évolution de ces deux propriétés de l'hydrogène à proximité des surfaces monocristallines du nickel afin d'apporter des éléments de réponses aux questions suivantes :

- Quel est l'impact de l'orientation cristallographique sur la diffusion et la solubilité locales de l'hydrogène à proximité des surfaces ?
- Sur quelle étendue spatiale ces propriétés évoluent t'elles depuis la surface avant d'atteindre leur valeur à « cœur du solide » ? Autrement dit, quelle profondeur est attribuable à la subsurface si elle est définie comme tel ? Celle-ci étant particulièrement peu documentée dans la littérature,
- Comment les défauts émergeant en surface et subsurface du fait d'une sollicitation en fatigue (structures de dislocations, bandes de glissement amenant à la formation de marches en surfaces, lacunes et amas de lacunes) impactent la diffusivité et la solubilité locales de l'hydrogène, ainsi que la notion de subsurface associée ?

Pour répondre à ces questions, deux approches complémentaires ont été employées et confrontées. La première, numérique, correspond à une analyse à l'échelle atomique de ces problématiques en étudiant des systèmes modèles. Les calculs DFT + phonons entrepris en ce sens ont permis d'identifier une anisotropie de diffusion et de solubilité de l'hydrogène à proximité des

surfaces monocristallines « parfaites » {100}, {110} et {111} du nickel. La diffusivité apparait la plus élevée en proche surface {100} par rapport aux deux autres orientations, avec une fréquence de saut locale supérieure à celle à cœur (Table 0-1). A l'inverse, la fréquence de saut de l'hydrogène en proche surface {111} moins élevée qu'à cœur, alors que la solubilité de l'hydrogène y est plus favorable que pour les deux autres orientations. Ce résultat suggère ainsi un temps de séjour de l'hydrogène en subsurface {111} supérieur aux subsurfaces {110} et {100} lors d'un chargement, électrochimique ou gazeux, avec toutes les conséquences que cela pourrait impliquer en termes de formation de défauts. Nous soulignons ici l'importance de la contribution des calculs de phonons sur ces résultats, peu souvent pris en compte dans la littérature, et pourtant nécessaire à la pleine confrontation avec les expériences réalisées à température ambiante. Cependant, cette anisotropie de comportement n'est localisée que sur le premier nanomètre de profondeur. En effet, au-delà de trois couches atomiques, le comportement de l'hydrogène devient assimilable à celui observé dans le nickel massif, définissant ainsi l'étendue de la subsurface par cette approche. De plus, nous avons constaté que l'effet d'une surface parfaite, au travers du champ de déplacement des atomes que génère sa relaxation, est semblable à celui d'une lacune, tant du point de vue de l'amplitude de la contraction générée sur les sites octaédriques de subsurface que de l'extension spatiale de leur effet. Néanmoins, si à distance des trois surfaces la solubilité locale de l'hydrogène est bien décrite par le volume qu'il parvient à occuper localement, permettant ainsi sa bonne estimation par la théorie élastique, cette observation n'est pas partagée pour les sites octaédriques les plus proches de la surface (s-1 et s-2). Ce résultat soulève une contribution à la solubilité d'origine chimique non négligeable, comme cela a pu être mis en évidence aux abords des joints de grains [11]. Le cisaillement local de ces sites octaédriques, sous-estimé par le cadre de l'élasticité isotrope employé, impacterait les forces de liaison. L'autre hypothèse envisagée implique la définition de constantes d'élasticité locales à proximité des défauts. L'étude de l'impact de la rugosité de surface amorcée par potentiels empiriques avec l'insertion d'une marche monoatomique en surface {110} aboutit aux mêmes interprétations quant à la difficulté de la théorie élastique de prédire la solubilité de l'hydrogène à proximité des défauts. Les sites octaédriques en bord de marche offrent une solubilité accrue de l'hydrogène proche de celle observée au niveau des joints de grains, mais l'extension spatiale de la subsurface n'en semble pas plus élevée pour autant.

Table 0-1 : Subsurface hydrogen diffusivity depending on the surface orientation and the approach, with the associated subsurface depth estimation. These results were obtained for θ=25%.

	Subsurface hydrogen diffusivity	***Subsurface depth***
$DFT + phonons$	$D^{sub}\{100\} > D^{sub}\{110\} > D^{bulk}\{hkl\} > D^{sub}\{111\}$	< 1 nm
$Experiments$	$D_{app}^{sub}\{110\} > D_{app}^{sub}\{111\} > D_{app}^{sub}\{100\} > D_{app}^{bulk}\{hkl\}$	≈ 3 µm

En parallèle de cette approche théorique, une approche expérimentale a été mise en place au travers d'essais de chargement en hydrogène par voie électrochimique pulsée en milieu H_2SO_4 1M à 291K sur les surfaces monocristallines {100}, {110} et {111} du nickel. Cette technique, peu utilisée d'après la littérature, constitue une source d'informations à une échelle microscopique. Après avoir défini un protocole de préparation de surface rigoureux permettant de nous affranchir des effets de rugosité et d'oxydes en surface, il est apparu que la réaction d'évolution de l'hydrogène en surface des monocristaux de nickel {100}, {110} et {111} est similaire. Ce résultat permet d'imposer un potentiel de charge commun aux trois surfaces pour garantir un taux de recouvrement en hydrogène équivalent à celui imposé par calculs atomistiques (θ=25%). Lors des essais de charge et de décharge successifs, nous avons alors mis en évidence une augmentation de la diffusivité de l'hydrogène en subsurface des monocristaux, dépendante de l'orientation de surface. Celle-ci est nettement plus élevée pour l'orientation {110}, et la plus faible pour l'orientation {100} (Table 0-1). Pour les trois orientations, ce comportement transitoire est compris dans les trois à quatre premiers microns d'épaisseur. Nous avons également montré une forte dépendance du coefficient de diffusion local apparent estimé à la concentration d'hydrogène subsurfacique, C_s, atteinte lors de l'étape de charge. Une analyse approfondie des résultats obtenus pour les monocristaux {110} a mis en exergue que cette dépendance est d'autant plus marquée que les temps de charge sont courts. La prise en compte de cette variabilité au travers de la densité de courant initiale de décharge, j_o, permet de déterminer la diffusivité locale de l'hydrogène pour chaque temps de charge, *i.e.* profondeur, sans émettre d'hypothèse sur les valeurs de C_s. La constante de piégeage irréversible a également été déterminée pour le Ni{110}. Cependant, nous n'avons pas été en mesure d'identifier d'évolution de sa valeur avec la profondeur. Ce résultat amène à deux interprétations possibles, à savoir : soit que le piégeage de l'hydrogène en subsurface du nickel non déformé est attribué aux dislocations initiales présentes dans le métal, soit que les lacunes dont il favorise la formation, et avec lesquelles il s'agglomère, apparaissent dès les premiers instants de charge [59]. La réalisation d'observations MET en subsurface doit encore être réalisée pour discuter de la seconde hypothèse. Néanmoins, ces résultats expérimentaux sont très différents des résultats numériques énoncés, que ce soit en termes d'extension spatiale ou au niveau de l'ordre apparu entre orientation (Table 0-1). L'ensemble de ces éléments suggèrent donc l'occurrence d'autres processus dont il nous faut tenir compte. En effet, la DFT nous a permis d'étudier une situation réduite, sans tenir compte des défauts de surface et de subsurface intrinsèques, tout comme du gradient de concentration en hydrogène et/ou de lacunes depuis la surface. Le passage à l'étude de systèmes plus complexes d'un point de vue numérique est donc essentiel à la pleine compréhension des phénomènes en jeu, notamment au travers des interactions entre l'hydrogène et les autres défauts microstructuraux intrinsèques présente en subsurface.

Enfin, l'effet de la pré-déformation en fatigue (stade III_o) des surfaces {011} selon un axe <100> sur la solubilité et la diffusivité locales de l'hydrogène a été questionné. Ces dernières présentent deux niveaux de rugosité associés à la pré-déformation : l'apparition de bandes de glissement, peu nombreuses et d'une hauteur moyenne de 110 nm, ainsi que de structures de déformation liées aux arrangements des dislocations en labyrinthes en subsurface. Par approche électrochimique pulsée, la quantité de charge ré-oxydée en surface, deux fois supérieure à celle déterminée pour les échantillons non déformés, suggère une solubilité apparente de l'hydrogène en subsurface accrue par la pré-déformation, comme cela a été montré à cœur [43]. De même, la mobilité locale de l'hydrogène est plus marquée spatialement : l'évolution de la diffusivité s'étend dorénavant sur une profondeur moyenne de 10 µm. Celle-ci s'accompagne d'une évolution de la constante de piégeage, révélant une densité de pièges irréversibles plus élevée à une profondeur de 2 µm jusqu'à 10 µm. Pourtant, une continuité de la structure de déformation en labyrinthe caractéristique de ce stade de déformation a été observée en MET depuis la subsurface vers le cœur de l'éprouvette. La présence de nanocavités en surface après chargement en hydrogène suggère la présence de lacunes surabondantes en proche surface qui pourraient contribuer à expliquer l'évolution de nos propriétés d'intérêt. Or, celles-ci n'ont pu être observées en MET jusqu'ici du fait de la difficulté de manipulation et de leur instabilité. Par ailleurs, l'étude des structures de dislocations après chargement en hydrogène a mis en évidence des réarrangements microstructuraux similaires à ceux identifiés lorsque les éprouvettes sont pré-chargées en hydrogène avant d'être sollicitées en fatigue [263]. Cependant, nous constatons que l'impact de l'hydrogène sur l'amincissement des murs est plus important lorsque le chargement suit la déformation.

Perspectives

Concernant l'approche expérimentale, la grande sensibilité des résultats à la concentration en hydrogène en subsurface requiert de réitérer l'analyse réalisée pour l'orientation {110} avec les orientations {100} et {111}. Cette approche permettra de s'affranchir des barres d'erreur liées aux variations de C_s et de ne plus limiter la discussion à un ordre entre orientations en incluant les ratios de diffusivité locaux. Il est également recommandé de réaliser en parallèle des essais pulsés des essais de perméation électrochimique correspondant aux conditions de charge employées. Ceux-ci permettront de déterminer le coefficient de diffusion apparent à cœur propre à chaque monocristal compte tenu de la solubilité réellement atteinte à cœur. La réalisation en parallèles de dosages TDS de l'hydrogène permettra de déterminer celle-ci, ainsi que les différents sites de piégeage occupés. Afin de statuer sur la formation de lacunes en subsurface, il serait judicieux de réaliser des essais de rayons X rasants ainsi que des observations MET à haute résolution après

différents temps de désorption de l'hydrogène. Enfin, le taux de recouvrement imposé semblant impacter l'évolution de la diffusivité de l'hydrogène en subsurface {111}, il faudrait poursuivre cette étude en imposant différents potentiels de charge afin de formaliser la relation associant la diffusivité locale au taux de recouvrement en hydrogène.

En déformation, pour la même orientation de surface {110}, il serait intéressant de regarder l'impact d'une sollicitation en fatigue dans les directions <1$\bar{1}$0> (Figure 0-1) et <1$\bar{1}\bar{1}$>, amenant à des structures de dislocations différentes en proche surface, sur la diffusivité, la solubilité et le piégeage apparents de l'hydrogène. L'impact de la pré-sollicitation en fatigue sera également à regarder pour les orientations de surface {100} et {111}, tout comme l'effet de l'amplitude de déformation imposée.

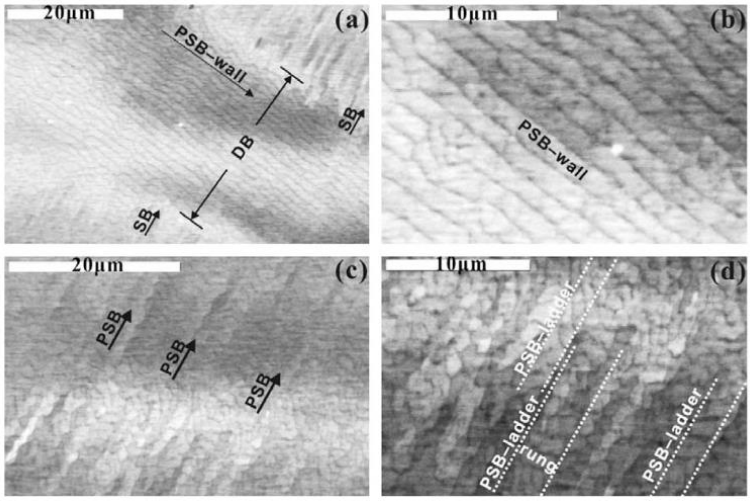


Figure 0-1 : Dislocation patterns of [0 1 1] Ag single crystals at different magnifications at a plastic strain amplitude of γ_p=6.1 10^{-4}; (a and b) PSB wall structure; (c and d) PSB ladder structure. Viewed from (211), from [260].

Enfin, l'étude de numérique de systèmes modèles présentant d'autres types de défauts (Figure 0-2), combinant la présence d'ilots d'oxydes voire d'une couche passive en surface, de dislocations, l'émergence de bandes de glissement et la présence de lacunes, est essentielle afin qu'ils s'approchent au plus des surfaces réelles investiguées expérimentalement. L'exploration de ces surfaces complexes est en cours actuellement au sein du laboratoire avec la construction d'un potentiel empirique par machine learning qui permettrait de tenir compte des interactions entre ces différents défauts et l'hydrogène selon leur distribution, et la concentration. Une analyse cinétique par approche Monte Carlo cinétique permettrait de finaliser ce travail et de déterminer, pour une microstructure et une orientation donnée, le chemin de diffusion de l'hydrogène le plus probable et les barrières énergétiques associées. Enfin une étude en dynamique d'amas permettrait de suivre l'évolution de la concentration des clusters de lacunes-hydrogène à proximité des surfaces.

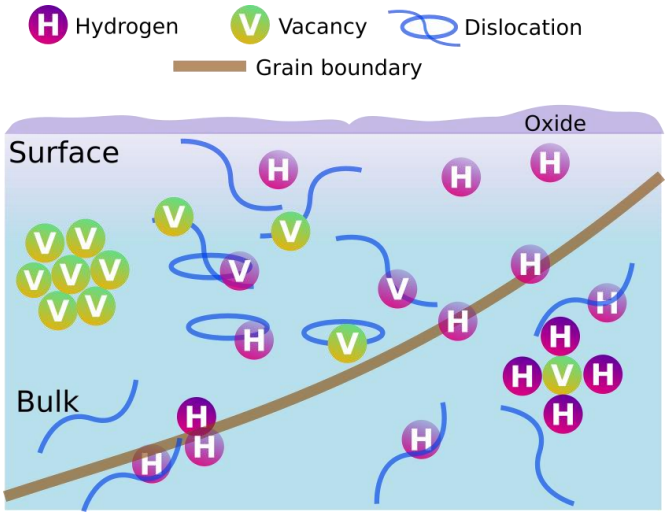


Figure 0-2 : Schematic representation of a real hydrogen-charged model system.

General Conclusion (English version)

The apparent hydrogen solubility and diffusivity within crystalline solids depend intimately on their microstructure and play a key role in the materials damage mechanisms. Depending on their nature and distribution, the crystals defects can either be associated with hydrogen trapping mechanisms (and reduce its mobility while increasing its solubility), or play the role of diffusion short-circuits. These effects are mainly explained by the short and long range strain field they induce on the crystal lattice, impacting the hydrogen energy landscape. Surfaces are among these defects. Real front doors for solutes, they mark the physical boundary between a metal and its environment. In addition, these are the main location of damage initiation, especially during fatigue solicitation. In this work we studied the evolution of hydrogen solubility and diffusivity near the monocrystalline surfaces of nickel to provide answers to the following questions:

- What is the impact of the crystallographic orientation on the local hydrogen diffusion and solubility near surfaces?
  Over which spatial extent do these properties evolve from the surface before reaching their value at the “core of the solid”? In other words, what depth is attributable to the subsurface if defined as such? This point being little documented in the literature.
- How defects emerging at the surface and subsurface due to fatigue stress (dislocation structures, slip bands leading to the formation of surface steps, vacancies and clusters of vacancies) impact the local diffusivity and solubility of the hydrogen, as well as the associated notion of subsurface?

To answer these questions, two complementary approaches were used and confronted. The first one, numerical, corresponds to an atomic-scale analysis of these issues by studying model systems. The DFT + phonon calculations undertaken in this direction have made it possible to identify an anisotropy of hydrogen diffusion and solubility near the "perfect" monocrystalline surfaces {100}, {110} and {111} of nickel. The diffusivity appears to be highest near the surface {100} compared to the two other orientations, with a local jump frequency higher than in bulk nickel (Table 0-2). Conversely, the hydrogen jump frequency at {111} subsurface is lower than in the bulk, while the solubility is more favorable there than for the two other orientations. This result suggests a longer residence time for hydrogen in the {111} subsurface than in the {110} and {100} subsurfaces during electrochemical or gaseous charging, with all the consequences that it could imply in terms defects formation. We underline here the importance of the contribution of phonon calculations on these results, not often taken into account in the literature, and yet necessary for the full confrontation with the experiments carried out at room temperature. However, this anisotropic behavior is only localized on the first nanometer of depth. Indeed,

beyond three atomic layers, the hydrogen properties become comparable to that observed in bulk nickel, thus defining the extent of the subsurface by this approach. Moreover, we found that the effect of a perfect surface, through the displacement field of the atoms generated by its relaxation, is similar to that of a vacancy, both from the point of view of the contraction magnitude generated on subsurface octahedral sites, as well as the spatial extension of their effect. Far from the surface, the local solubility of hydrogen is well described by the volume that it manages to occupy locally, thus allowing its good estimation of the solubility by the elastic theory. Nevertheless, this observation is not shared for the closest octahedral sites to the surface (s-1 and s-2). This result raises a non-negligible chemical contribution to the solubility, as demonstrated around grain boundaries [11]. The local shearing of these octahedral sites, underestimated by the isotropic elasticity framework employed, would impact the bond strengths. The other hypothesis considered involves the definition of local elastic constants close to defects. The study of the impact of the surface roughness, initiated by EAM calculations with the insertion of a monatomic step on Ni{110} surface, leads to the same interpretations as to the difficulty of the elastic theory to predict the solubility of hydrogen at the vicinity of defects. The octahedral sites at the edge of the step offer an increased solubility of hydrogen close to the observed one near some grain boundaries. However, the spatial extension of the subsurface does not seem to be higher for a stepped surface than a perfect one.

Table 0-2 : Subsurface hydrogen diffusivity depending on the surface orientation and the approach, with the associated subsurface depth estimation. These results were obtained for θ=25%.

	Subsurface hydrogen diffusivity	***Subsurface depth***
$DFT + phonons$	$D^{sub}\{100\} > D^{sub}\{110\} > D^{bulk}\{hkl\} > D^{sub}\{111\}$	< 1 nm
$Experiments$	$D_{app}^{sub}\{110\} > D_{app}^{sub}\{111\} > D_{app}^{sub}\{100\} > D_{app}^{bulk}\{hkl\}$	≈ 3 µm

Alongside this theoretical approach, an experimental one has been implemented through pulsed electrochemical hydrogen charging tests in a H_2SO_4 (1M) solution at 291K on {100}, {110} and {111} nickel single crystals. This technique, little used according to the literature, constitutes a source of information on a rather macroscopic, even microscopic, scale. Once a rigorous surface preparation protocol defined, allowing to remove the effects of surface roughness and oxides, the hydrogen evolution reaction (HER) on the three single crystals surface appeared similar. This result enabled us to impose a common charging potential on the three surfaces to guarantee a hydrogen coverage equivalent to that imposed by atomistic calculations (θ=25%). During the successive charge and discharge tests, we demonstrated an increase in hydrogen diffusivity at the subsurface of single crystals. Orientation dependent, this subsurface mobility is significantly higher for the {110} subsurface, and the lowest for the {100} one (Table 0-2). Yet, for the three

systems, this transient behavior is limited to the first three to four microns of thickness. We also showed a strong dependence of the estimated local apparent diffusion coefficient on the subsurface hydrogen concentration, C_s, reached during the charging step. An extensive analysis of the {110} single crystals results highlighted that this dependence is all the more marked when the charging times are short. Taking this variability into account through the initial discharge current density value, j_o, makes it possible to determine the local diffusivity of hydrogen for each charging time, *i.e.* depth, without making any assumptions about the values of C_s. The irreversible trapping constant was also determined for Ni{110}. However, we were not able to identify any change in its value with the depth. This result leads to two possible interpretations, namely: either the subsurface hydrogen trapping in undeformed nickel is attributed to the initial dislocations present in the metal; either, from the first instants, the hydrogen agglomerates with the vacancies it promotes the formation of [59]. Additional subsuface TEM observations still must be carried out to fully discuss the second hypothesis. Anyhow, these experimental results are very different from the numerical ones, whether in spatial extent or crystallographic orientation ranking terms. All of these elements therefore suggest the occurrence of other processes that we must consider. Indeed, the DFT allowed us to study a simple system, without taking into account the intrinsic surface and subsurface defects, as well as the hydrogen concentration gradient and/or the possible presence of vacancies close to the surface. Investigating more complex systems from a numerical point of view is therefore essential to the full understanding of the phenomena involved, in particular through the interactions between hydrogen and the microstructural defects present in the subsurface.

Finally, the effect of fatigue pre-deformation (at stage III_o) of the {011} surfaces along a <100> axis on the local solubility and diffusivity of hydrogen was questioned. The latter present two levels of roughness associated with the pre-deformation: the appearance of slip bands, few in number and with an average height of 110 nm, as well as deformation structures related to the arrangements of dislocations in subsurface labyrinths. By pulsed electrochemical approach, the amount of oxidized hydrogen at the surface, twice greater than that determined for the undeformed samples, suggests an apparent solubility of hydrogen at the subsurface increased by the pre-deformation, as shown in the fatigued bulk [43]. Similarly, the local mobility of hydrogen is spatially more pronounced: the diffusivity evolution now extends over an average depth of 10 µm. This is accompanied by an evolution of the trapping constant, revealing a higher density of irreversible traps at a depth of 2 µm up to 10 µm. Yet, a continuity of the labyrinth dislocations structure, characteristic of this stage of deformation, was observed in TEM from the subsurface towards the core of the specimen. The presence of nanocavities at the surface after hydrogen charging suggests the presence of superabundant vacancies that could contribute to explain the

evolution of our properties of interest. Nevertheless, these vacancies could not be observed by TEM until now due to their instability and the difficulty of manipulation. Besides, the dislocation structures after hydrogen absorption revealed microstructural rearrangements similar to those identified when the specimens are pre-charged with hydrogen before being fatigued [263]. However, we found that the impact of hydrogen on wall thinning is greater when the charging operation follows the deformation.

Perspectives (English version)

Concerning the experimental approach, the great sensitivity of the results to the hydrogen subsurface concentration C_s requires to apply the analysis carried out for the {110} orientation to the two others. This approach will make it possible to overcome the error bars linked with C_s variations and no longer limit the discussion to a ranking between orientations by including more reliable diffusivity ratios. It is also recommended to carry out electrochemical permeation tests in parallel to the pulsed tests using the same hydrogen charging conditions. Those will permit to determine the hydrogen apparent diffusion coefficient in the bulk of each single crystal depending on the average solubility actually reached at the core and measured by TDS. In this case, such measurements would allow to clarify the different trapping sites occupied more in depth. In order to decide on the formation of subsurface vacancies, it would also be wise to carry out grazing X-rays measures as well as high-resolution TEM observations after different hydrogen desorption times. Finally, the imposed surface hydrogen coverage rate seems to impact the evolution of the hydrogen diffusivity in the subsurface {111}, this study should be continued by imposing different charging potentials in order to formalize the relationship associating the local diffusivity to θ.

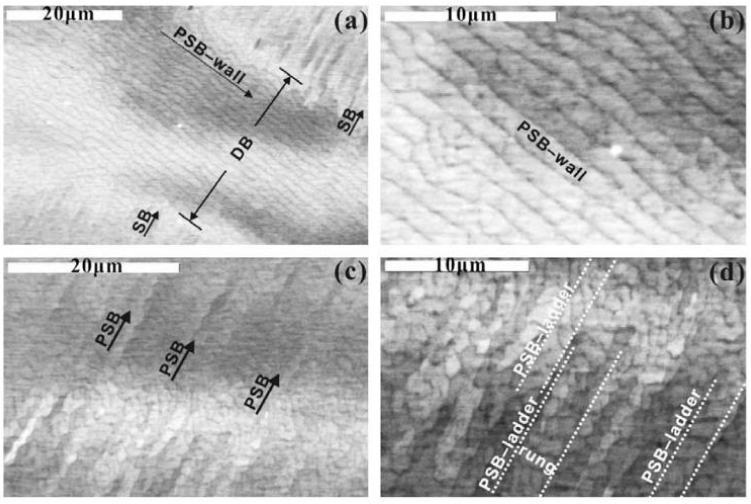


Figure 0-3 : Dislocation patterns of [0 1 1] Ag single crystals at different magnifications at a plastic strain amplitude of γ_p=6.1 10^{-4}; (a and b) PSB wall structure; (c and d) PSB ladder structure. Viewed from (211), from [260].

As regards deformation, for the same surface orientation {110}, it would be interesting to look at the impact of a fatigue tests in the directions <1$\bar{1}$0> (Figure 0-3) and <1$\bar{1}$1>, leading to different near-surface dislocation structures, on the apparent diffusivity, solubility and trapping of hydrogen. The impact of the fatigue pre-strain will also have to be looked at for the {100} and {111} surface orientations, as will the effect of the imposed deformation amplitude.

Finally, the numerical study of model systems presenting other types of defects (Figure 0-4), combining the presence of oxide islands or even a passive layer, dislocations, slip bands and vacancies at the surface, is essential so that such models come as close as possible to the real surfaces investigated experimentally. The exploration of these complex surfaces is currently underway in the laboratory with the construction of an empirical potential by machine learning, which would afford to take into account the interactions between these different defects and hydrogen according to their distribution and concentration. A kinetic analysis using a kinetic Monte Carlo approach would allow to finalize this work and to determine, for a given microstructure and orientation, the most probable hydrogen diffusion path and the associated energy barriers. Finally, a cluster dynamics survey would make it possible to follow the evolution of near surfaces hydrogen-vacancy clusters concentration.

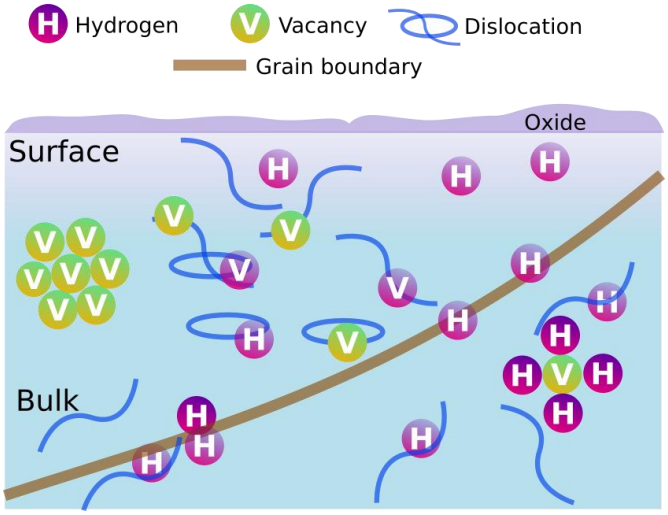


Figure 0-4 : Schematic representation of a real hydrogen-charged model system.

Annex

Annex 1

Experimental ΔH_{sol} $\boldsymbol{\Delta S_{sol}^{nc}}$ *values, converted in eV and meV/K, adapted from* [25]

Temperature (K)	ΔH_{sol} *(eV)*	ΔS_{sol}^{nc} *(meV/K)*	*Poly/single crystal*	*References*
485-1673	0.141	-0.531	Ni-poly	[Sieverts11] [27]
573-1473	0.158	-0.530	Ni-poly	[Hasse32] [385]
358-873	0.110	-0.562	Ni-poly	[Smittenberg34] [386]
673-873	0.128	-0.547	Ni-poly	[Armbruster43] [387]
576-967	0.154	-0.531	**Ni-single**	[Eichenauer60] [388]
658-893	0.125	-0.558	**Ni-single**	[Eichenauer65] [389]
553-1123	0.130	-0.559	Ni-poly	[Gel'd66] [390]
1273-1726	0.266	-0.441	Ni-poly	[Schenck66] [391]
700-1300	0.112	-0.576	Ni-poly	[Blakemore68] [392]
479-879	0.132	-0.552	Ni-poly	[Combette70] [393]
1007-1494	0.163	-0.515	Ni-poly	[Jones71] [394]
297-973	0.161	-0.491	Ni-poly	[Robertson73] [395]
358-1726	0.129	-0.547	**Ni-single**,poly	[Robertson73] [395]
1000-1516	0.173	-0.504	Ni-poly	[McLellan73] [396]
613-1573	0.139	-0.507	**Ni-single**	[Stafford74] [20]
300-550	0.164	-0.524	Ni-poly	[Louthan75] [107]
473-693	0.156	-0.493	**Ni-single (100)**	[Ebisuzaki67] [98]
305-363	0.151	-0.697	Ni-poly	[Atrens80] [73]
423-873	0.129	-0.572	Ni-poly	[Papastaikoudis83] [397]
370-600	0.177	-0.369	Ni-poly	[Kuhn91] [53]
373-623	0.141	-0.537	Ni-poly	[Altunoglu94] [398]
473-973	0.148	-0.510	Ni-poly	[Shiraishi98] [399]
-	0.160	-0.599	Ni-poly	[Chêne09] [31]

Annex 2

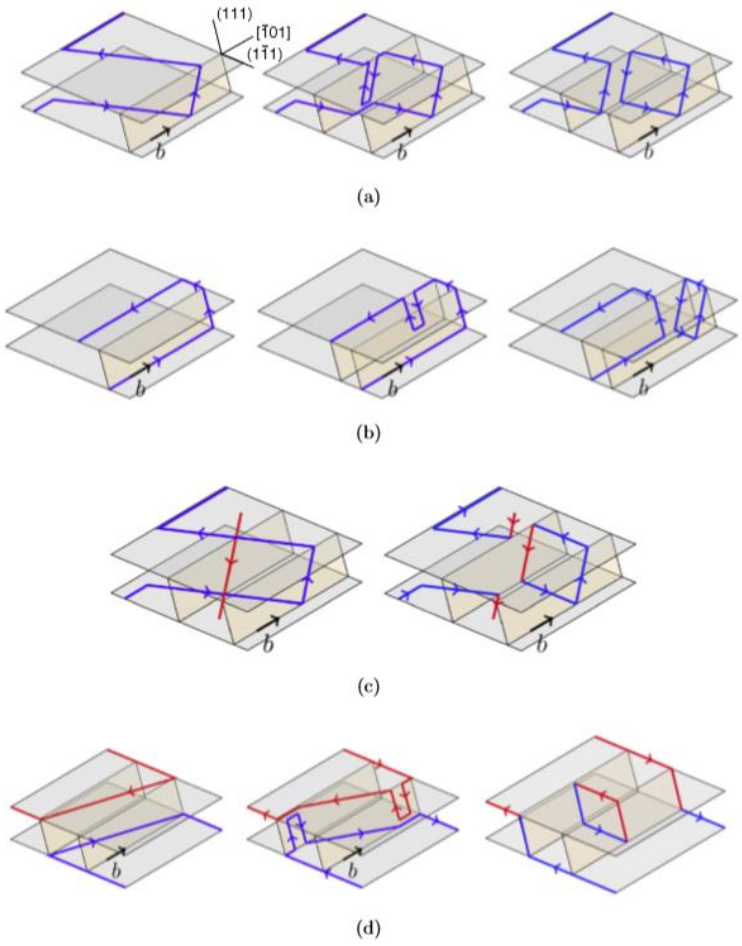
Annex 2 : Experimental $\boldsymbol{\Delta G^{\circ}_{mig}}$ *values converted in eV (average = 0.40 eV) and* $\boldsymbol{D_o}$ *(m^2/s), adapted from* [25]

Temperature (K)	$D_{o\,app}$ *($10^{-7} m^2/s$)*	$\Delta G°_{mig}$*(eV)*	*Poly/single crystal*	*References*	
358-438	2.0	0.38	Ni-poly	[Euringer35]	[400]
653-1259	4.5	0.37	Ni-poly	[Hill55]	[401]
435-769	10.7	0.44	Ni-poly	[Edwards57]	[402]
703-1123	9.5	0.45	Ni-poly déformé	[Grimes59]	[403]
576-967	4.2	0.37	Ni-mono	[Eichenauer60]	[388]
623-923	6.7	0.41	Ni-mono	[Eichenauer65]	[389]
1353-1669	4.7	0.33	Ni-poly	[Schenck66a]	[391]
473-693	5.2	0.42	Ni-mono	[Ebisuzaki67]	[98]
673-873	4.4	0.38	Ni-poly	[Dus67]	[404]
473-923	5.0	0.42	Ni-poly	[Combette70]	[393]
479-880	5.4	0.39	Ni-poly	[Combette70]	[393]
300-348	0.71	0.38	Ni-poly	[Bockris70]	[231]
673-1273	7.0	0.41	Ni-mono	[Katz71]	[405]
300-343	0.15	0.31	Ni-poly	[Beck71]	[406]
297-673	4.0	0.41	Ni-poly	[Robertson73]	[395]
273-1669	6.4	0.42	Ni-poly et mono	[Robertson73]	[395]
300-550	7.0	0.41	Ni-poly	[Louthan75]	[107]
493-623	1.9	0.39	Ni-poly	[Yamakawa77]	[407]
627	4.76	0.41	Ni-poly	[Völkl78]	[84]
627	6.87	0.42	Ni-poly	[Völkl78,75]	[23,84]
305-363	7.9	0.42	Ni-poly	[Atrens80]	[73]
273-296	0.012	0.27	Ni-poly	[Lee84]	[408]
533-1273	9.2	0.43	Ni-mono	[Hagi86]	[409]
370-600	3.57	0.39	Ni-poly	[Kuhn91]	[53]
646-896	7.12	0.42	Ni-poly	[Altunoglu94]	[398]
473-973	6.87	0.42	Ni-poly	[Shiraishi98]	[399]
273-1000	38.4	0.48	Ni-mono	[Wimmer08]	[35]

Annex 3

D'après les travaux de Erel *et al.* [410], les boucles de dislocation « coin » apparaissent par la formation d'une boucle de dislocation coin par le biais de deux mécanismes : soit par amputation de « superjog » (« jog » étendu) via un glissement dévié ou l'intersection avec une dislocation mobile ; soit par le glissement dévié de deux dislocations dans des plans parallèles.

La schématisation de ces mécanismes a été réalisée par G.Hachet dans ses travaux de thèse [228] :



Different mechanisms proposed to describe the formation of dislocation dipoles, [410]. The superjog drag-truncation (SJDT) mechanism, a) with truncation by cross slip proposed in [411], b) The SJDT mechanism with truncation proposed in [412], c) The SJDT mechanism with truncation by forest dislocations proposed in [413], d) the offset double cross slip (ODCS) mechanism proposed in [414].

Annex 4

Calculs *ab initio*, de l'approximation adiapatique à la méthode d'Hartree

L'approximation adiabatique (ou de Born Oppenheimer, 1927), propose de séparer le mouvement des noyaux et des électrons. Compte tenu de leur différence de masse, les électrons se déplacent nettement plus rapidement et peuvent être à chaque instant considérés en équilibre avec la distribution de noyaux [286]. Ce qui amène à la séparation des fonctions d'onde et Hamiltoniens des électrons et des noyaux ($\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_N$), ainsi qu'à la suppression du terme d'interaction noyau-noyau considéré comme constant.

$$\Psi\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \dots \overrightarrow{r_N}, \overrightarrow{R_1}, \overrightarrow{R_2}, \dots \overrightarrow{R_N}\right) = \psi_e\left(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \dots \overrightarrow{r_N}, \overrightarrow{R_1^o}, \overrightarrow{R_2^o}, \dots \overrightarrow{R_N^o}\right) \Psi_N\left(\overrightarrow{R_1}, \overrightarrow{R_2}, \dots \overrightarrow{R_N}\right) \qquad \textit{Equation 0-1}$$

$$\mathcal{H}_N = -\sum_j \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2 \qquad \textit{Equation 0-2}$$

$$\mathcal{H}_e = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,\, i' \\ (i \neq i')}} \frac{1}{\left|\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_{i'}}\right|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j}{\left|\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{R_j}\right|} \qquad \textit{Equation 0-3}$$

De plus, si les électrons de valence régissent les propriétés du cristal, les électrons de cœur sont à l'inverse peu influencés par le milieu extérieur. Les calculs *all-electrons* n'apportant qu'une faible précision supplémentaire [286], les électrons de cœur peuvent alors être associés aux noyaux sous le terme d'ions. Ainsi, l'énergie totale d'un solide peut être considérée comme la somme de l'énergie du cortège électronique E_e pour les ions fixes et l'énergie de vibration des noyaux (ions) autour de leur position d'équilibre $\overrightarrow{R_j^o}$. Ces derniers s'assimilent à des oscillateurs harmoniques rappelés à leur position d'équilibre cristallographique par le nuage électronique [286,289] tel que :

$$E = E_e + E_N = E_e\left(\overrightarrow{R_j^o}\right) + \sum_{s=1}^{3N} \hbar\omega_s \left(n_s + \frac{1}{2}\right) \qquad \textit{Equation 0-4}$$

Où s représente le nombre de degrés de libertés du système (ddl)[51], ω_s le mode propre d'un oscillateur harmonique, $\hbar\omega_s$ l'énergie d'un phonon[52] et n_s le nombre de phonons associés à ce niveau d'énergie (selon la statistique de Bose-Einstein). Néanmoins, le terme d'interaction entre électrons ne permet pas à ce stade une résolution simple de l'Hamiltonien multiélectronique $\mathcal{H}_e$.

[51] Pour N atomes il existe au maximum 3N déplacements indépendants.
[52] Les phonons sont des pseudo-particule caractérisant les états de vibration accessibles par un cristal.

L'approximation de Hartree propose une simplification permettant de traiter les systèmes multiélectroniques. Considérant l'indépendance des électrons, elle consiste à décomposer la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques individuelles et orthonormées. Les équations de Schrödinger monoélectroniques qui en découlent (Equation 0-5) demeurent toutefois interdépendantes au travers du potentiel d'Hartree $V_H(\vec{r})$ ($= \sum_i V_H(\vec{r_i})$), et ne peuvent donc être résolues que par calculs auto-cohérents.

$$\left[T_i + V_{j-i}(\vec{r_i}) + V_H(\vec{r_i})\right]\psi_i(\vec{r_i}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r_i}) \qquad \textit{Equation 0-5}$$

Avec

$$T_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \qquad \textit{Equation 0-6}$$

$$V_H(\vec{r_i}) = \frac{1}{2}\sum_{i'} \frac{|\psi_{i'}(\vec{r_{i'}})|^2}{|\vec{r_i} - \vec{r_{i'}}|} \qquad \textit{Equation 0-7}$$

$$V_{j-i}(\vec{r_i}) = -\sum_j \frac{Z_j}{|\vec{r_i} - \vec{R_j}|} \qquad \textit{Equation 0-8}$$

Cette méthode donne une valeur de l'énergie totale assez éloignée de la réalité, principalement du fait qu'elle ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli[53]. L'amélioration d'Hartree-Fock ajoute la condition d'antisymétrie aux fonctions d'ondes électroniques. Cette correction fait apparaitre un terme de potentiel d'échange V_X purement quantique dans l'Hamiltonien. Elle permet d'obtenir une bonne estimation de la densité électronique et du volume du solide mais sous-estime les énergies de liaison [289]. A ce niveau d'approximation, le seul effet qui n'est pas pris en compte est la corrélation des positions des électrons liée à leur interaction coulombienne (corrélation dynamique) ou aux interférences entre états électroniques quasi-dégénérés (corrélation statique) [415]. Dans le cas des systèmes cristallins, la théorie de la fonctionnelle de la densité (ou DFT pour « density functional theory ») est l'une des méthodes principales permettant de prendre en compte cette énergie de corrélation.

[53] Deux électrons ne peuvent occuper un même état quantique

Annex 5

Approche statistique : de la fonction de partition aux énergies de vibration

La mécanique statistique postule que les états de vibration accessibles par le système sont aussi probables à l'équilibre. On associe alors à un état de vibration n d'énergie propre E_n une probabilité de réalisation p_n dépendant de la température telle que :

$$\sum_n p_n = 1 \quad \rightarrow \quad p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \qquad \text{où } \beta = \frac{1}{k_B T} \qquad \textit{Equation 0-9}$$

La fonction de partition Z est ainsi définie :

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \qquad \textit{Equation 0-10}$$

Or l'énergie totale de vibration du cristal dans l'état n s'écrit :

$$E_n = \sum_{\vec{k},s} \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_s \left(\vec{k}\right) \qquad \textit{Equation 0-11}$$

où n correspond au facteur de population du mode de vibration s pour le vecteur d'onde $\vec{k}$ prenant les valeurs 0, 1, 2 … La fonction de partition associée est alors ainsi exprimée[54] [306] :

$$Z = \prod_{\vec{k},s} \frac{e^{-\frac{\beta}{2}\hbar\omega_s(\vec{k})}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})}} \qquad \textit{Equation 0-12}$$

On exprime alors :

- L'énergie interne de vibration :

$$\bar{E}_{vib}(\mathrm{V},\mathrm{T}) = \langle E \rangle_T = -\frac{\partial}{\partial \beta} ln(Z) = \sum_{\vec{k},s} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})} - 1}\right) \hbar\omega_s\left(\vec{k}\right) \qquad \textit{Equation 0-13}$$

- L'énergie libre de vibration :

$$F_{vib}(V,T) = -k_B T ln(Z) = -\frac{1}{\beta} ln(Z) = \bar{E}_{vib} - TS_{vib} \qquad \textit{Equation 0-14}$$

$$F_{vib}(V,T) = \frac{1}{2}\sum_{\vec{k},s} \hbar\omega_s\left(\vec{k},V\right) + k_B T \sum_{\vec{k},s} \ln\left[1 - exp\left(\frac{-\hbar\omega_s\left(\vec{k},V\right)}{k_B T}\right)\right] \qquad \textit{Equation 0-15}$$

---

[54] *Démonstration :*

$$Z = \sum_{\{n\}} e^{-\beta E_n} = \sum_{\{n\}} exp\left[-\beta \sum_{\vec{k},s} \left(n_s\left(\vec{k}\right) + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_s\left(\vec{k}\right)\right] = \sum_{\{n\}} \prod_{\vec{k},s} e^{-\beta\left(n_s(\vec{k}) + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_s(\vec{k})}$$

En développant :

$$Z = \prod_{k,s} e^{-\frac{\beta}{2}\hbar\omega_s(\vec{k})} \sum_{n_s(\vec{k})=0}^{\infty} e^{\left(-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})\right)^{n_s(\vec{k})}}$$

On identifie dans le second terme une série géométrique $S = \sum_n^{\infty} q^n = \frac{1}{1-q}$ *de raison* $q = e^{-\beta\hbar\omega_s(\vec{k})}$

Où le premier terme correspond à l'énergie libre de point zéro (ZPE)

- L'entropie est définie comme :

$$\mathrm{S_{vib}(V,T)} = \frac{1}{\mathrm{T}}\bar{E}_{vib}(V,T) + k_B \ln(Z) \qquad \textit{Equation 0-16}$$

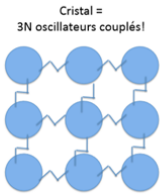
Mais encore, dans l'approximation quasi-harmonique, l'entropie peut être calculée en dérivant l'énergie libre par rapport à la température:

$$\mathrm{S_{vib}(V = cst, T)} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad \textit{Equation 0-17}$$

Annex 6

Organigramme synthétique du processus de calculs de phonons avec PHON [304]

ETAPE 1 : Création d'une supercellule (PHON) : exemple de la surface {100}



ETAPE 2 : Relaxation à P constante ou V constante (DFT)

$$E_{harm} = E_e(R_j^o)_{T=0K} + \frac{1}{2}\overline{\overline{D^{yn}}}u^2$$

ETAPE 3 : Obtention des suggestions de déplacement (**u**) avec PHON (nombre dépend de la symétrie)

ETAPE 4 : Calculs DFT pour chaque déplacement (boucle scf seule)

$$F_{is\alpha,jt\beta} = \frac{-\partial E}{\partial u_{is\alpha jt\beta}} = -\Phi_{is\alpha,jt\beta} \cdot u_{jt\beta}$$

$\Phi_{is\alpha,jt\beta}$ est une constante de force = de raideur du nuage électronique

ETAPE 5 Obtention des **composantes du champ de force ressenti** par chaque atome lié au déplacement d'un seul atome dans une direction donnée.

$$\Phi_{is\alpha,jt\beta} = -\frac{F_{is\alpha,jt\beta}}{u_{jt\beta}} = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial u_{is\alpha}\partial u_{jt\beta}}\right]_o$$

Calculs sur les atomes d'une supercellule -> cristal infini (si suffisamment grande, sinon forces images). Simplification de la notation. Les atomes i et j, et les déplacements ***u*** ont 3 composantes

ETAPE 6 : Construction de la matrice des constantes de forces. Le nuage électronique agit comme une constante de raideur qui rappelle les ions à leur position d'équilibre.

PFD :

$$m_s\,\ddot{u}_{\alpha,i} = -\sum_{j,\beta}\Phi_{i,j,\alpha,\beta}.u_{j\beta}$$

$$\rightarrow \quad u_{\alpha,i} = \frac{A_i^\alpha}{\sqrt{m_i}}e^{i(\mathbf{k}.\boldsymbol{R_j}-\omega t)}$$

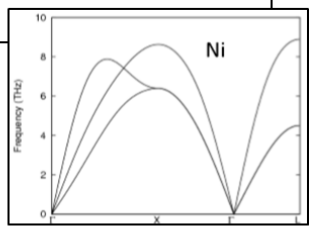
Pour chaque **k**, D est la matrice Dynamique:

$$\omega^2 A = \overline{\overline{D^{yn}}}(\mathbf{k})A$$

Equation aux 3N valeurs propres (ω) et vecteurs propres pour un vecteur d'onde **k** (s=ddl=3N)

$$D^{yn}_{i,j,\alpha,\beta}(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}}\sum\Phi_{i,j,\alpha,\beta}\exp[i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{R}_j^o + d\boldsymbol{R}_j' - \boldsymbol{R}_i^o - d\boldsymbol{R}_j')]$$

ETAPE 7 : Diagonalisation en certains points **k** selon des directions de haute symétrie de l'espace réciproque : les fréquences sont les valeurs propres de D^{yn} :
Obtention de la relation de dispersion-> $\omega(\boldsymbol{k})$



Approximation quasi-harmonique : prend en compte la dépendance des phonons avec le volume mais pas l'anharmonicité du réseau

$$F_{vib}(V,T) = \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k},s}\hbar\omega_s(\boldsymbol{k},V) + k_B T\sum_{\boldsymbol{k},s}\ln\left[1 - exp\left(\frac{-\hbar\omega_s(\boldsymbol{k},V)}{\boldsymbol{k}_B T}\right)\right]$$

ETAPE 8 : Calcul des propriétés thermodynamiques à partir d'un maillage plus précis de l'espace réciproque (Monkhorst et Pack) : **QA**, **QB**, **QC**

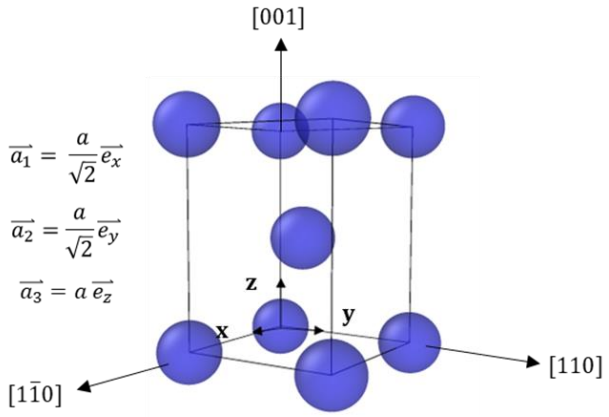
Version détaillée avec l'exemple de la surface {100}

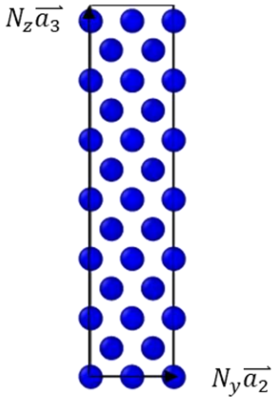
ETAPE 1 : Création d'une supercellule (PHON) : exemple de la surface {100}

INPHON : définit la taille de la nouvelle supercellule : Nx, Ny, Nz (ex: 2,2,6)

POSCAR contient :
- les vecteurs correspondant aux axes cristallographiques exprimés dans le repère cartésien qui définissent la boite initiale ($\mathbf{a}_1$,$\mathbf{a}_2$,$\mathbf{a}_3$)
- position des atomes dans de repère du cristal précédemment défini

Obtention d'un fichier **SPOSCAR** contient :
- Nouvelle supercellule de paramètres (Nx$\mathbf{a}_1$, Ny$\mathbf{a}_2$, Nz$\mathbf{a}_3$)
- Position des atomes dans relativement par rapport à ces nouveaux paramètres

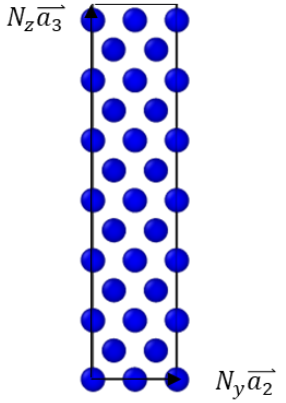


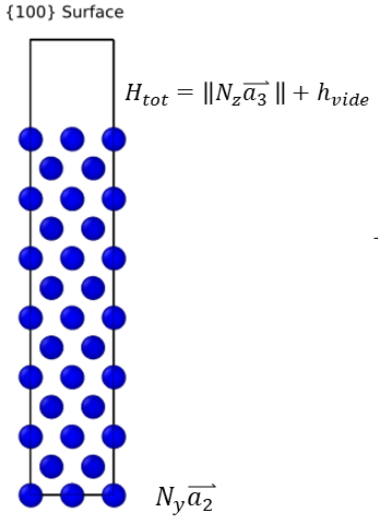


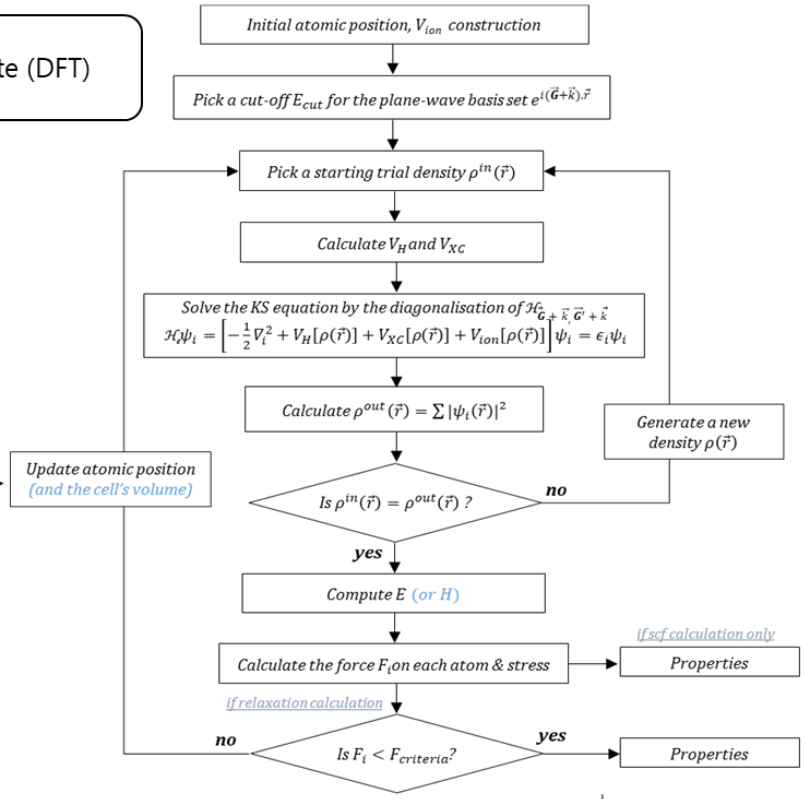
ETAPE 1 : Création d'une supercellule (PHON) : exemple de la surface {100}

ETAPE 2 : Relaxation à P constante ou V constante (DFT)

Nécessite l'ajout de vide préalable : $H_{tot} = \|N_z\overrightarrow{a_3}\| + h_{vide}$







Récupération de E(V) à 0K du système + positions atomiques relaxées
-> mise à jour du fichier POSCAR avec les nouvelles positions d'atomes

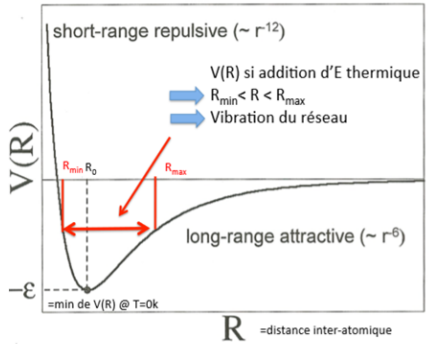
ETAPE 2 : Relaxation à P constante ou V constante (DFT)

↓

ETAPE 3 : Obtention des suggestions de déplacement (**u**) avec PHON (nombre dépend de la symétrie)

MAJ du fichier POSCAR avec les nouvelles positions d'atomes

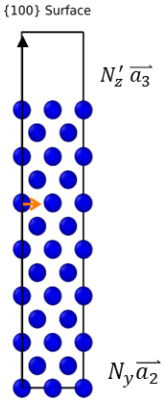
INPHON :
- changer la taille de la nouvelle supercellule : 1 1 1 (nouveau POSCAR)
- DISP = 100 (déplacement de 0.01 Å) : Besoin d'un déplacement de l'ordre du % du paramètre de maille (approximation harmonique de l'énergie de vibration valable pour les petits déplacement)



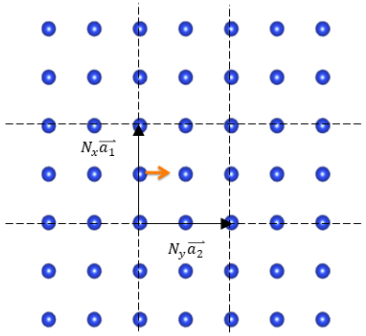
→

Nouveau fichier SPOSCAR identique au POSCAR

Fichier DISP apparaît :
Contient toutes les suggestions de déplacement à effectuer pour chaque atome de la supercellule dans les 3 directions cartésiennes (prend en compte la symétrie de la supercellule)



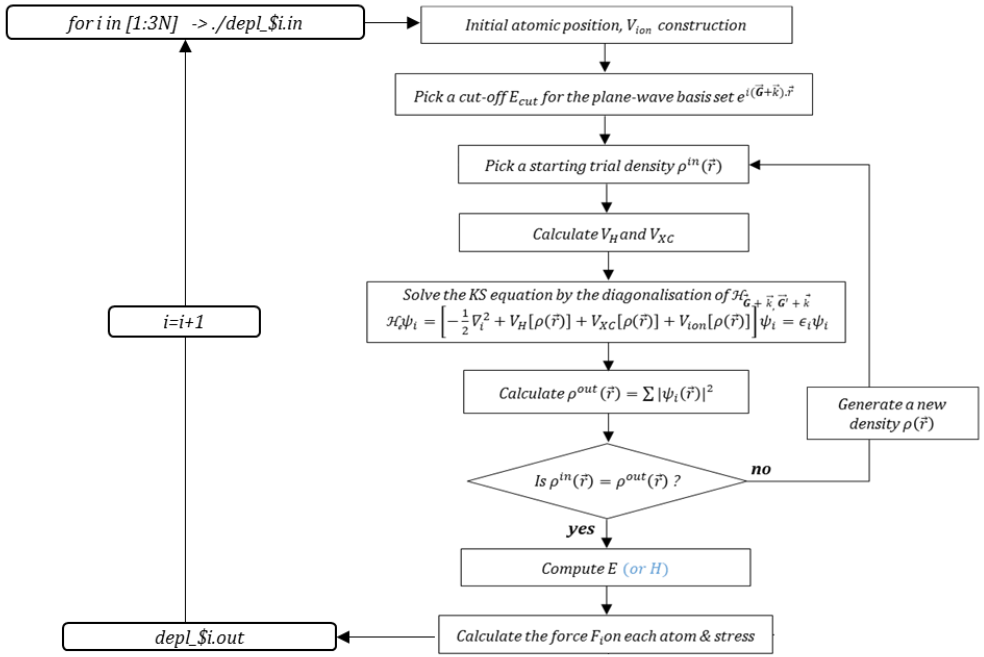
Vue du dessus



Exemple d'une suggestion de déplacement

ETAPE 3 : Obtention des suggestions de déplacement (**u**) avec PHON (nombre dépend de la symétrie) : **max 3N**

ETAPE 4 : Calculs DFT pour chaque déplacement (boucle scf seule)



ETAPE 5 Obtention des **composantes du champ de force ressenti** par chaque atome lié au déplacement d'un seul atome dans une direction donnée.

Récupération du champ de force de chaque calcul DFT

$$F_{i\alpha,j\beta} = \left(\frac{-\partial E}{\partial u_{i\alpha\, j\beta}} = -\Phi_{is\alpha,jt\beta}\,.u_{jt\beta}\right)$$

Notation details in Alfe 2009

Création d'un fichier de données **FORCES** pour PHON

1ere ligne : le nombre de déplacements total (max = 3N)

puis, pour chaque déplacement :

- sur la 1ère ligne : le numéro de l'atome qui a été bougé, avec le déplacement imposé dans les coordonnées du cristal (ligne du fichier DISP)
- sur les lignes suivante (un atome par ligne) : la décomposition en coordonnées cartésiennes de la force ressentie (résultat DFT converti de Ry/a.u. en eV/Å)

ETAPE 5 Obtention des **composantes du champ de force ressenti** par chaque atome lié au déplacement d'un seul atome dans une direction donnée.

ETAPE 6 : Construction de la matrice des constantes de forces
Le nuage électronique agit comme une constante de raideur qui rappelle les ions à leur position d'équilibre.

A partir du fichier forces
FORCES

$$\boldsymbol{\Phi_{i\alpha,j\beta}} = -\frac{F_{i\alpha,j\beta}}{u_{j\beta}}$$ DFT

déplacement imposé (PHON)

$\Phi_{i\alpha,j\beta}$ est la constante de raideur ressentie dans la direction α par l'atome i de la supermaille lorsque l'atome j a été déplacé dans la direction β

ETAPE 7 : Diagonalisation de la matrice dynamique en certains points k selon des directions de haute symétrie de l'espace réciproque
Les fréquences sont les valeurs propres de $\mathrm{D^{yn}}$: Obtention de la relation de dispersion-> $\omega(\boldsymbol{k})$

Théorie :

PFD : $\mathrm{m_s}\,\ddot{u}_{\alpha,i} = -\sum_{j,\beta} \Phi_{i,j,\alpha,\beta}.u_{j\beta}$

Solutions de la forme: $\mathrm{u}_{\alpha,i} = \frac{\mathrm{U_i^\alpha}}{\sqrt{m_i}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\mathbf{k}.\boldsymbol{R_j}-\omega t)}$

En remplaçant, on obtient pour chaque **k** : $\omega^2 U = \overline{\overline{\mathrm{D^{yn}}}}(\mathbf{k})\mathrm{U}$

Equation aux 3N valeurs propres (ω) et vecteurs propres U (2 modes transverses et un longitudinal par atome) par vecteur d'onde **k** (ddl=3N)

D est la matrice dynamique de composantes :

- $D^{yn}_{i,j,\alpha,\beta}(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \sum \Phi_{i,j,\alpha,\beta} \exp[i\boldsymbol{k}\left(\boldsymbol{R}_j^o + d\boldsymbol{R}_j^\alpha - \boldsymbol{R}_i^o - d\boldsymbol{R}_j^\beta\right)]$

ETAPE 7 : Diagonalisation de la matrice dynamique en certains points k selon des directions de haute symétrie de l'espace réciproque
Les fréquences sont les valeurs propres de D^{yn} : Obtention de la relation de dispersion-> $\omega(\boldsymbol{k})$

INPHON :

changer LSUPER=.T. en LSUPER=.F.

#Suggestion d'un chemin dans les directions de haute symétrie
LRECIP = .T. : les coordonnées des points initiaux (QI) et finaux (QF) sont en unités relatives aux vecteurs de la SPC dans l'espace réciproque
ND = 3 : nombre de points initiaux et finaux (souvent les points de haute symétrie de la PZB)
QI = ...
QF = ...
NPOINTS = 100 : nombre de points utilisés entre chaque QI et QF
MASS = masse des ions

LFORCEOUT = .T. : PHON génère un fichier HARMONIC avec les matrices de constantes de forces

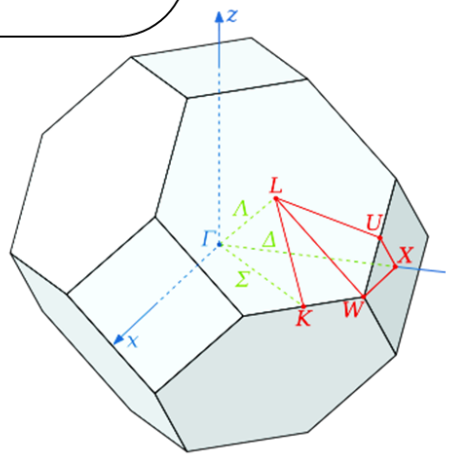
Obtention des fichiers :

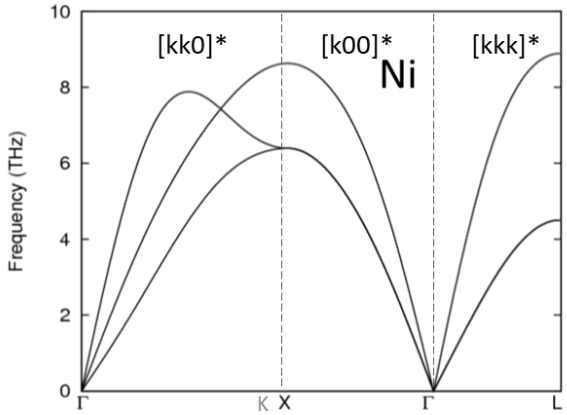
- **FREQ** (f(k) en THz) et **FREQ.cm** (fréquences en cm^{-1}) -> **relation de dispersion.** S'il y a plus de 48 modes de vibration, plusieurs fichiers FREQ sont créés (FREQ1, FREQ2...), mais pas de fichier FREQ.cm
- **DOS** (mais mieux vaut faire un maillage plus fin pour l'obtenir : step 8)
- (HARMONIC si demandé)

Coordonnées des points de hautes symétrie de la PZB du nickel

QI = 0 0 0	0 0.5 0	0 0 0
QF = 0.5 0.5 0	0 0 0	0.5 0.5 0.5

relation de dispersion : au max 3 branches car 1 atome de Ni par maille





relation de dispersion f(**k**)

ETAPE 7 : Diagonalisation de la matrice dynamique en certains points k selon des directions de haute symétrie de l'espace réciproque
Les fréquences sont les valeurs propres de D : Obtention de la relation de dispersion-> $\omega(\boldsymbol{k})$

INPHON :

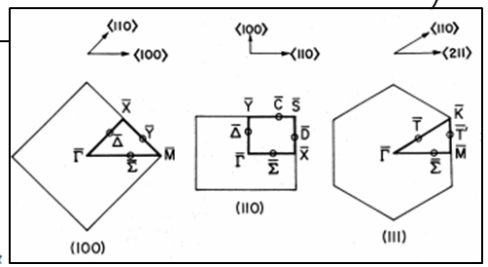
changer LSUPER=.T. en LSUPER=.F.

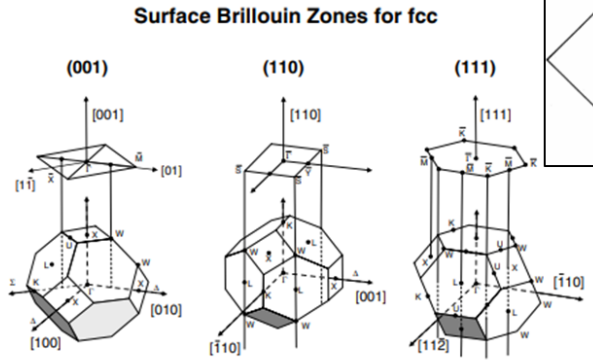
#Suggestion d'un chemin dans les directions de haute symétrie
LRECIP = .T. : les coordonnées des points initiaux (QI) et finaux (QF) sont en unités relatives aux vecteurs de la SPC dans l'espace réciproque
ND = 3 : nombre de points initiaux et finaux (souvent les points de haute symétrie de la PZB)
QI =
QF =
NPOINTS = 100 : nombre de points utilisés entre chaque QI et QF
MASS = masse des ions

LFORCEOUT = .T. : PHON génère un fichier HARMONIC avec les matrices de constantes de forces

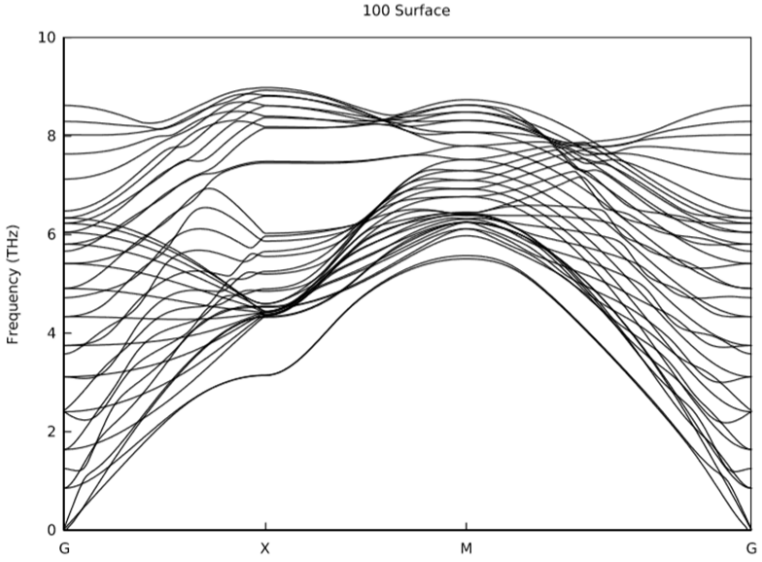
Obtention des fichiers :

- **FREQ** (f(k) en THz) et **FREQ.cm** (fréquences en cm^{-1}) -> **relation de dispersion.** S'il y a plus de 48 modes de vibration, plusieurs fichiers FREQ sont créés (FREQ1, FREQ2…), mais pas de fichier FREQ.cm
- **DOS** (mais mieux vaut faire un maillage plus fin pour l'obtenir : step 8)
- (HARMONIC si demandé)





QI = 0 0 0 0.5 0 0 0.5 0.5 0
QF = 0.5 0 0 0 .5 0.5 0 0 0 0



ETAPE 8 : Calcul des propriétés thermodynamiques à partir d'un maillage plus précis de l'espace réciproque (Monkhorst et Pack) : **QA**, **QB**, **QC**

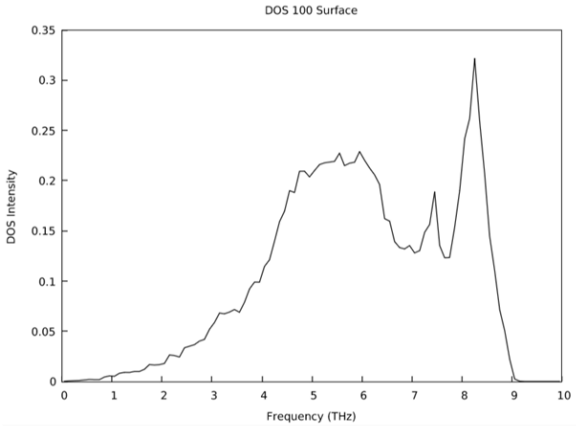
INPHON :

DOSIN = 0.0 borne inférieure de la sommation (THz)
DOSEND = 10 borne supérieure
DOSTEP = 0.1 pas
DOSSMEAR = 0.1 largeur de la Gaussienne pour convoluer le spectre

QA=50 QB=50 QC=10 Maillage de Mohkhorst et Pack (MP) : 5* plus dense qu'en DFT
LGAMMA = .F. : ne passe pas par le point Gamma si maillage pair

LFREE = .T.
TEMPERATURE = 0 température initiale (K)
PTEMP = 10 180 : pas de 10 K avec 180K étapes -> jusqu'à 1800 K

NTI = 1000 (20 suffisent normalement) invariance par translation.



Obtention des fichiers :

- THERMO

T(K)	E(eV/cell) E. vibr interne	F(eV/cell) Vibr. free energy	Fc(eV/cell) F in classical view	S(kB/cell) Vibr. entropy	Cv(kB/cell) Specific heat at V cst

Approximation quasi-harmonique : prend en compte la dépendance des phonons avec le volume mais pas l'anharmonicité du réseau

$$F_{vib} = \bar{E}_{vib} - TS_{vib} \qquad \beta = \frac{1}{k_b T}$$

$$\bar{E}_{vib}(\mathrm{V,T}) = \langle E \rangle_T = -\frac{\partial}{\partial \beta} ln(Z) = \sum_{\boldsymbol{k},s} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-\beta \hbar \omega_s(\boldsymbol{k})} - 1} \right) \hbar \omega_s(\boldsymbol{k})$$

$$F_{vib}(V,T) = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{k},s} \hbar \omega_s(\boldsymbol{k},V) + k_B T \sum_{\boldsymbol{k},s} \ln \left[1 - exp\left(\frac{-\hbar \omega_s(\boldsymbol{k},V)}{\boldsymbol{k}_B T} \right) \right]$$

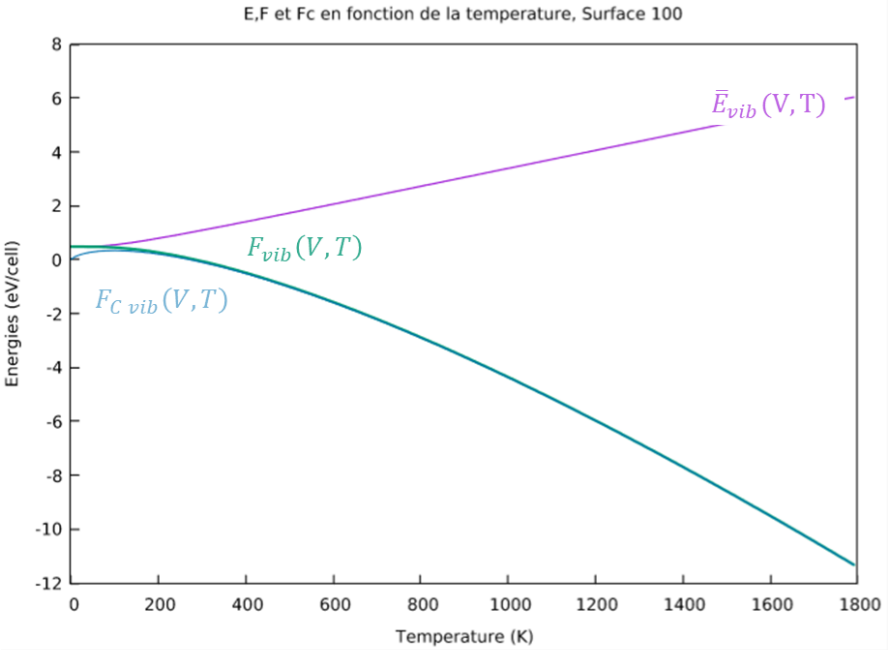
$$\mathrm{S_{vib}(V = cst, T)} = -\left(\frac{\partial F_{vib}}{\partial T} \right)_V, \qquad C_v = \left(\frac{\partial \bar{E}_{vib}}{\partial T} \right)_V$$

- DOS $\mathbf{g}(\omega)$: **density of states**

$$\frac{1}{3N} \int g(\omega) d\omega = 1$$

$g(\omega)d\omega$ est proportionnel au nombre de phonons entre ω et $\omega + d\omega$
DOS (nb de fréquences / THz), DOS.meV, DOS.cm

ETAPE 8 : Calcul des propriétés thermodynamiques à partir d'un maillage plus précis de l'espace réciproque (Monkhorst et Pack) : **QA**, **QB**, **QC**



Obtention des fichiers :

- THERMO

T(K)	E(eV/cell) E. vibr interne	F(eV/cell) Vibr. free energy	Fc(eV/cell) F in classical view	S(kB/cell) Vibr, entropy	Cv(kB/cell) Specific heat at V cst

Approximation quasi-harmonique : prend en compte la dépendance des phonons avec le volume mais pas l'anharmonicité du réseau

$$F_{vib} = \bar{E}_{vib} - TS_{vib} \qquad \beta = \frac{1}{k_b T}$$

$$\bar{E}_{vib}(\mathrm{V,T}) = \langle E \rangle_T = -\frac{\partial}{\partial \beta} ln(Z) = \sum_{\boldsymbol{k},s} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-\beta \hbar \omega_s(\boldsymbol{k})} - 1} \right) \hbar \omega_s(\boldsymbol{k})$$

$$F_{vib}(V,T) = \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{k},s} \hbar \omega_s(\boldsymbol{k},V) + k_B T \sum_{\boldsymbol{k},s} \ln \left[1 - exp\left(\frac{-\hbar \omega_s(\boldsymbol{k},V)}{\boldsymbol{k}_B T} \right) \right]$$

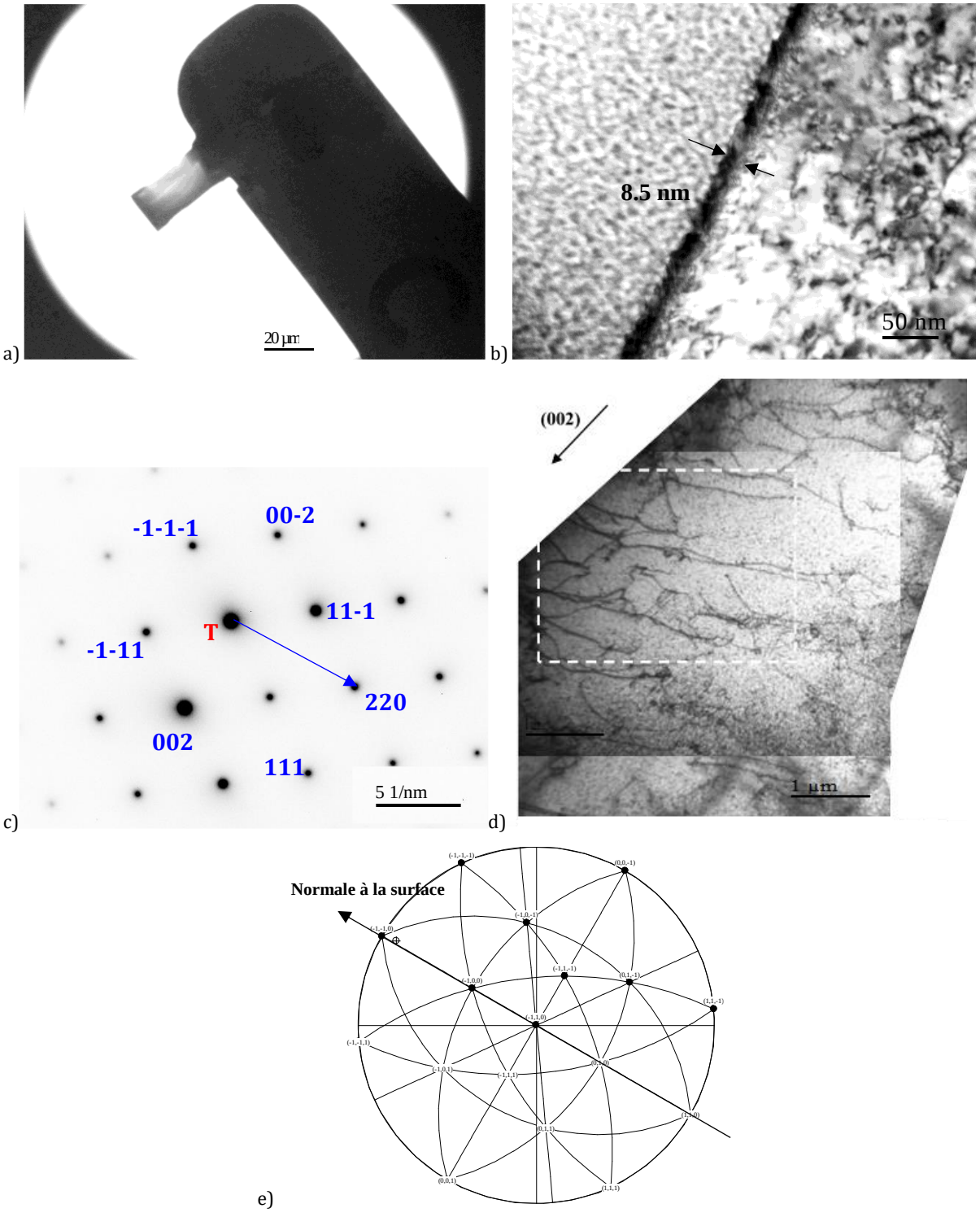
$$\mathrm{S_{vib}(V = cst, T)} = -\left(\frac{\partial F_{vib}}{\partial T} \right)_V, \qquad C_v = \left(\frac{\partial \bar{E}_{vib}}{\partial T} \right)_V$$

- DOS $\mathbf{g}(\omega)$: **density of states**

$$\frac{1}{3N} \int g(\omega) d\omega = 1$$

$g(\omega)d\omega$ est proportionnel au nombre de phonons entre ω et $\omega + d\omega$
DOS (nb de fréquences / THz), DOS.meV, DOS.cm

Annex 7



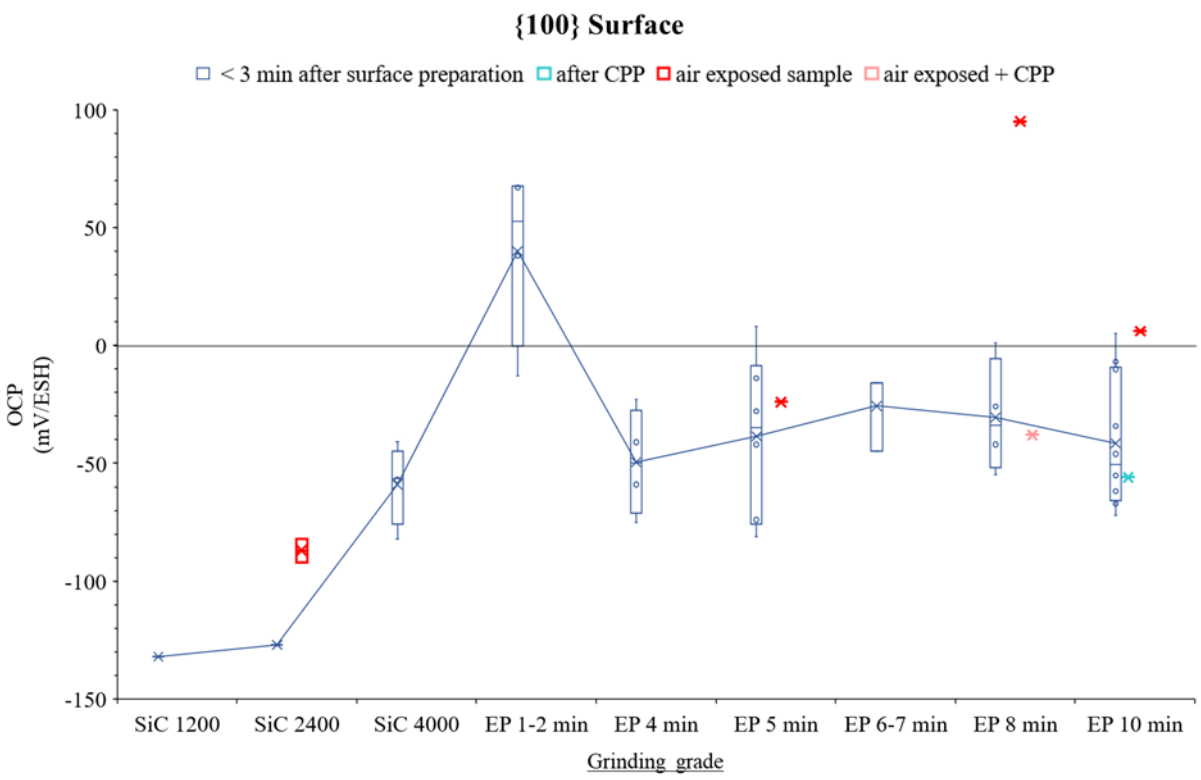
Lame mince FIB d'un état non déformé et électropoli après oxydation à l'air plusieurs jours. (a) Grille de support de la lame mince et grandissement illustrant le caractère « quasi transparent » de la lame (plan perpendiculaire à la surface de l'éprouvette de traction {110}) (b) Mise en évidence d'un oxyde natif à la surface de l'échantillon d'une épaisseur de 8.5 nm. (c) Cliché de diffraction correspondant au champ claire selon une coupe parfaite g=(-220). (d) Microstructure de l'état initial proche de la surface, rotation de 3°, g=(002). Densité de dislocations moyenne de 3.6 10^{12} m^{-2} sur cette micrographie. (e) Projection stéréographique associée.

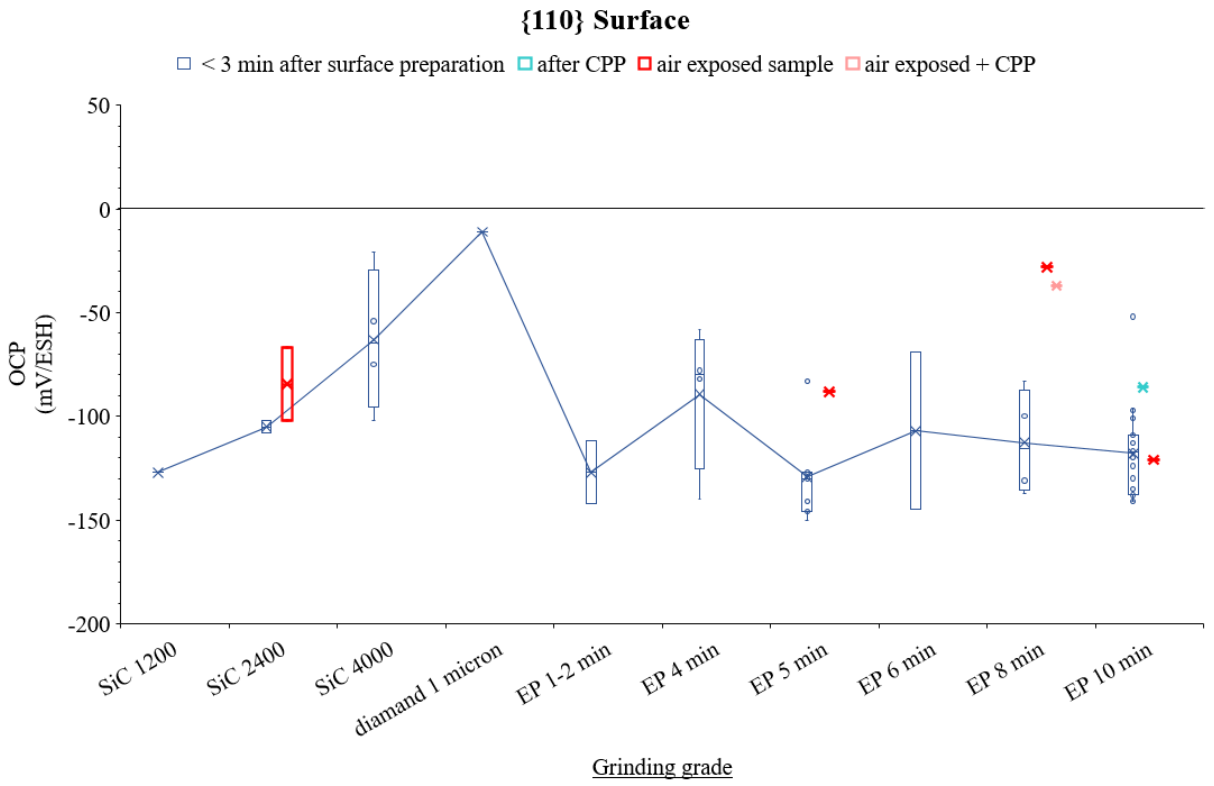
Annex 8

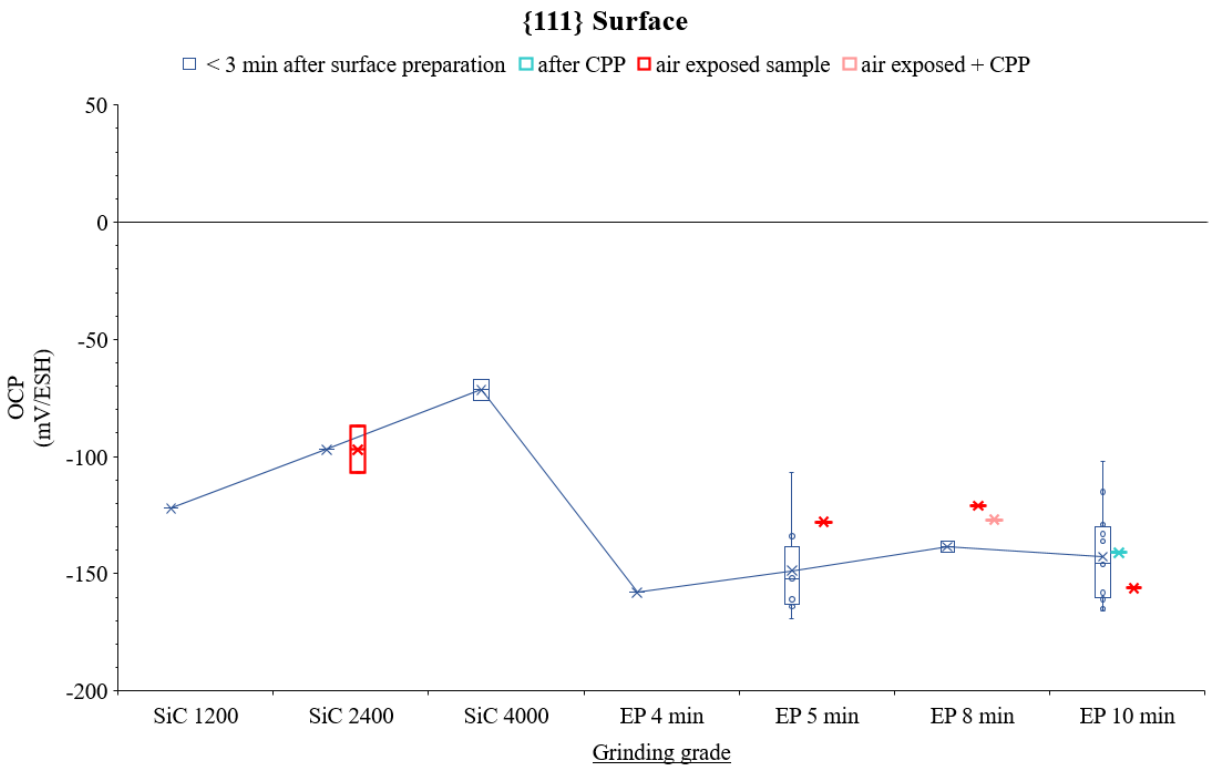
Evolution du potentiel d'abandon des 3 orientations selon le grade de polissage

4 cas de figure sont considérés :

- en bleu foncé : mesure de l'OCP juste après le dernier stade de préparation de surface (environ 2min de temps de transfert vers la cellule d'analyse)
- en bleu ciel : mesure de l'OCP après le dernier stade de préparation et une polarisation cyclique cathodique (CPP) jusque -350 mV/ESH avec retour à l'OCP.
- en rouge : mesure de l'OCP après préparation de la surface et exposition à l'air ambiant pendant 30-40h
- en rouge clair : mesure de l'OCP après préparation de la surface, exposition à l'air ambiant pendant 30-40h et une polarisation cyclique cathodique (CPP) jusque -350 mV/ESH avec retour à l'OCP.




{110} Surface
< 3 min after surface preparation
after CPP
air exposed sample
air exposed + CPP
OCP (mV/ESH)
50
0
-50
-100
-150
-200
SiC 1200
SiC 2400
SiC 4000
diamand 1 micron
EP 1-2 min
EP 4 min
EP 5 min
EP 6 min
EP 8 min
EP 10 min
Grinding grade


{111} Surface
< 3 min after surface preparation
after CPP
air exposed sample
air exposed + CPP
OCP (mV/ESH)
50
0
-50
-100
-150
-200
SiC 1200
SiC 2400
SiC 4000
EP 4 min
EP 5 min
EP 8 min
EP 10 min
Grinding grade

L'impact de la préparation de surface sur le potentiel d'abandon a été récapitulé pour les 3 orientations. Globalement avant de passer à l'électropolissage (EP) : plus le polissage est fin, plus la rugosité diminue, et plus le potentiel s'anodise, de la même manière que cela a été observé dans d'autres études concernant l'acier [416,417]. On s'attendrait ainsi à ce que la progression continue au passage à l'EP. Hors, une chute du potentiel d'abandon vers des valeurs plus cathodique est observée. Jusqu'ici il était interprété qu'un potentiel plus cathodique traduisait l'absence d'oxydes en surface [25,111,322,333], ce qui n'est pas le cas compte tenu des résultats des analyses XPS menées sur les échantillons électropolis 10 minutes (Annexe suivante). Différents degrés d'oxydation sont identifiés en surface suite à notre protocole d'électropolisage, imputables d'après les analyses XPS à la présence de NiO, $Ni(OH)_2$ composants classiques d'une couche passive de nickel [114,334] mais également de NiS de $NiSO_4$, comme cela a pu être observé dans la littérature pour le nickel en milieu H_2SO_4 [336–338] (ou encore pour le cuivre [115]). A l'aide de la thèse de A. Godon, nous avons émis l'hypothèse que le caractère cathodique de l'OCP est lié à la présence de soufre [340] par la formation de ces composés/produits de corrosion soufrés ou sulfatés en surface lors de l'électropolissage en milieu méthanol et acide sulfurique [336–338]. Ceux-ci sont sûrement liés à la formation d'un sel en surface lors de l'électropolissage [339] et qui ne se réduiraient d'une part qu'à des potentiels <-400mV/ESH [337]. Ces analyses expliquent également le fait que les échantillons polis mécaniquement avaient une résistance à la polarisation plus faible que les échantillons électropolis, contrairement à ce qui était attendu lorsque la rugosité de surface diminue [416]. Cette couche oxydée ne dépassant toutefois pas 2nm d'épaisseur, elle présente un caractère isolant et bloque les sites réactionnels de l'hydrogène [137]. Une meilleure Rp est ainsi récupérée après un prétraitement cathodique suffisant : 2 à 3 minutes selon la densité de courant atteinte à -650 mV/ESH pour l'orientation {111}, -750 mV/ESH pour l'orientation {110} et -800 mV/ESH pour l'orientation {100} ici (soit plus cathodique que les CPP jusqu'à -350mV/ESH évoquées sur les graphes et ayant visiblement peu d'effet). Après ces prétraitements, les potentiels d'abandons sont devenus positifs :

- +25 mV/ESH pour l'orientation {100} avec un écart type de 31mV
- +42 mV/ESH pour l'orientation {110} avec un écart type de 16 mV
- +15mV/ESH pour l'orientation {111} avec un écart type de 16 mV

Ce pré-traitement cathodique a permis d'une part d'assurer une densité de courant stable pendant l'étape de charge, confirmant ainsi la seule évolution de l'hydrogène en surface.

Annex 9

Analyses XPS des échantillons électropolis

L'XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) est une analyse qualitative de surface permettant d'identifier les espèces chimiques en présence sur une profondeur de 10 nm. Elle est particulièrement utilisée dans le but de caractériser les couches d'oxydes métalliques. Il s'agit également d'une technique semi quantitative permettant d'identifier l'évolution de la composition avec la profondeur à l'aide d'une succession de scans et d'abrasion par bombardements d'ions argon. Même si ce travail n'est pas le cœur de cette thèse, il demeure utile d'avoir une idée de la composition du film présent en surface du nickel après l'électropolissage, ne serait-ce que pour les futures études envisagées. Ces essais ont été réalisés à la Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT de Bordeaux) sur 3 échantillons électropolis (un par orientation) et 1 échantillon de référence {100} poli mécaniquement jusqu'à un grade 4000. Ces échantillons ont été envoyés sous pochons d'argon afin de limiter leur contact à l'air qui entraine l'apparition d'un oxyde natif supplémentaire. Le spectromètre utilisé pour cette étude est un Thermo Scientific K-alpha de source X Aluminium Kα monochromatisée. Chaque échantillon est analysé en surface puis en profondeur par abrasions successives de 15s par une source d'ion Ar^+ à une vitesse d'abrasion de 0,13 nm/s. Le pas de temps entre deux abrasions s'est toutefois avéré trop élevé, toute l'information de l'oxyde étant a priori partie dès le 2nd scan. Les résultats quantitatifs repostés dans les tableaux ci-dessous pour les 3 premiers scans, et les spectres des éléments principaux des 2 premiers scans. Nous notons que sur chaque échantillon un seul pointé a été effectué, et nous ne pouvons affirmer que les oxydes détectés forment une couche homogène et non des ilôts. Ces pointés sont toutefois suffisamment larges (150 µm) pour espérer avoir une information représentative de la surface des échantillons. Une abrasion a dans un second temps été reprise à un pas de temps plus court, correspondant à des profondeurs d'abrasion de 0,26 nm, ce qui a permis d'identifier que la couche d'oxyde semble avoir une épaisseur de l'ordre de 0,5 nm pour les orientations {110} et {111}, tandis qu'elle serait davantage de 1nm pour l'orientation {100}.

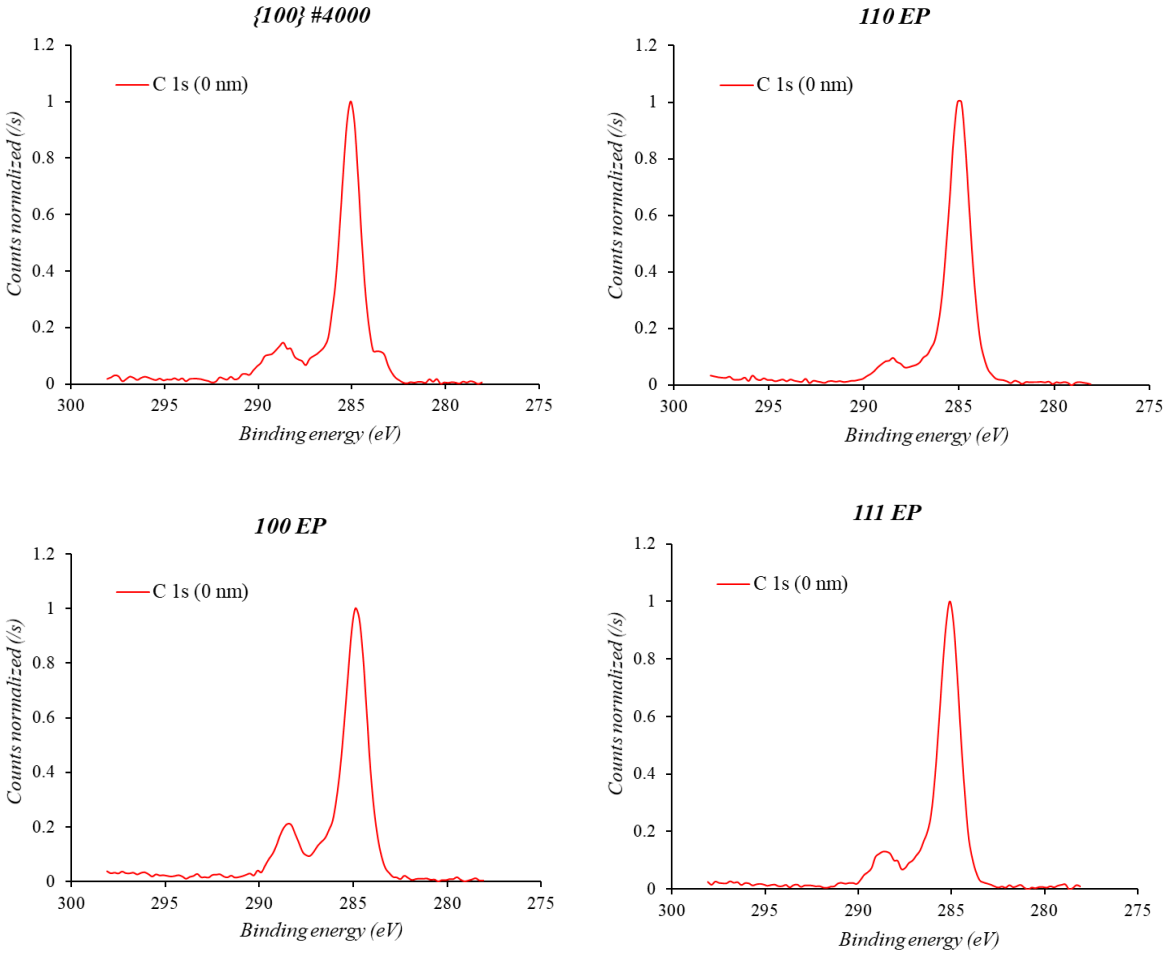
Ref {100} #4000	*C1s (%)*	*O1s (%)*	*Ni2p3/2 (%)*
0 nm	47.4	26	26.6
2 nm	8	5.9	86
4 nm	9.1	5.6	85.3

{100} EP	*C1s (%)*	*O1s (%)*	*Ni2p3/2 (%)*	*S2p (%)*	*Cl2p (%)*	*N1s (%)*
0 nm	43.6	38.2	12.0	2.0	1.3	2.8
2 nm	7.8	18.4	70.5	1.0	0.6	1.6
4 nm	6.9	13.4	77.5	0.5	0.3	1.3

{110} EP	*C1s (%)*	*O1s (%)*	*Ni2p3/2 (%)*	*S2p (%)*	*Si2p (%)*	*N1s (%)*
0 nm	53.8	29.6	10.1	4.2	1.6	0.6
2 nm	5.0	7.7	85.9	1.1	0.0	0.3
4 nm	3.7	6.0	89.2	0.8	0.0	0.3

{111} EP	*C1s (%)*	*O1s (%)*	*Ni2p3/2 (%)*	*S2p (%)*	*N1s (%)*
0 nm	50.9	28.7	14.5	4.3	1.4
2 nm	4.7	5.3	89.9	*limit*	0.0
4 nm	3.8	5.0	91.3	0.0	*limit*

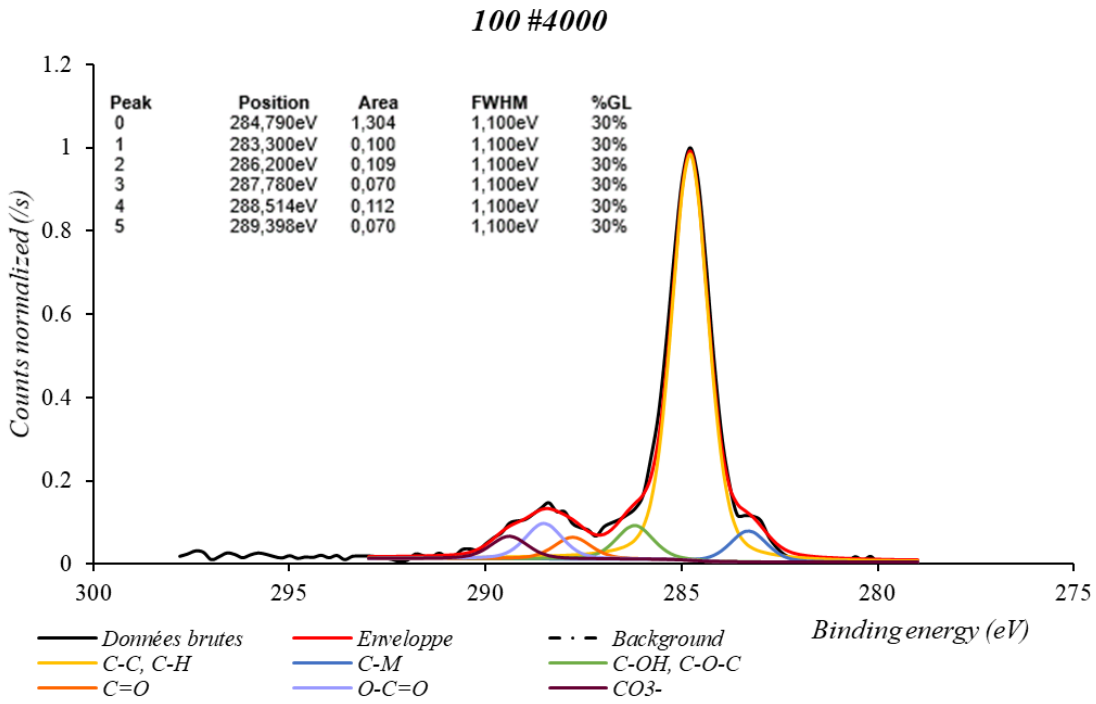
Spectres du C1s en surface



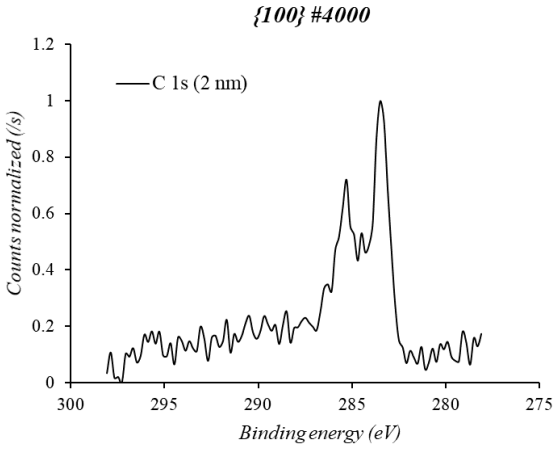
1er fit du C1s pour l'échantillon de référence ({100} #4000) via le logiciel XPS41

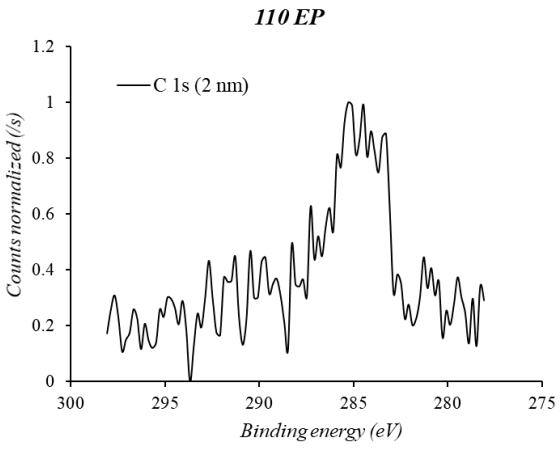
D'après [418] et les paramètres et la méthode proposée par Payne, Biesinger *et al.* [419–423] la première étape de l'indentification des différents composés nécessite de commencer l'analyse spectrale avec le carbone (impuretés) et d'identifier la proportion d'oxygène qui y est associé[55]. Cela permet ensuite de s'analyser le spectre de l'oxygène puis du nickel. La décomposition du spectre du C1s de notre échantillon de référence ({100} poli jusqu'au grade 4000) a été effectuée (cf. ci-dessous). Elle a été amorcée concernant les spectres du Ni2p et de l'O1s. Reste donc à appliquer ces paramètres aux surface électropolies en y ajoutant es contributions du soufre S2p détecté sur ces dernières.

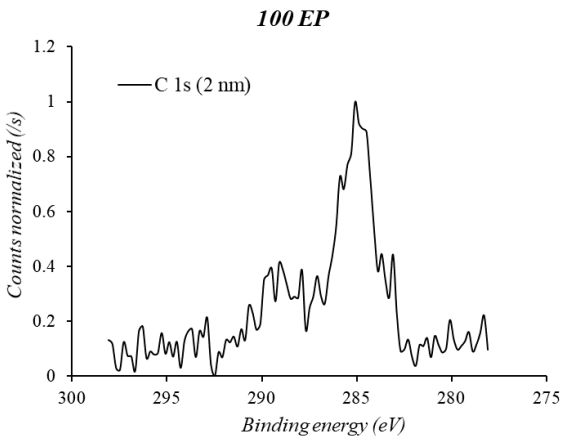
[55] In particular, a shared document was very useful in this step, provided and described by the courtesy of Payne, Biesinger, et McIntyre [421], accessible here:
Website : http://www.xpsfitting.com/2010/12/calculating-oxygen-content-from-carbon.html
Google shit link : https://drive.google.com/file/d/1mEXFSJefR8atIV6Vpiw70DEjm6W-Fcrr/view

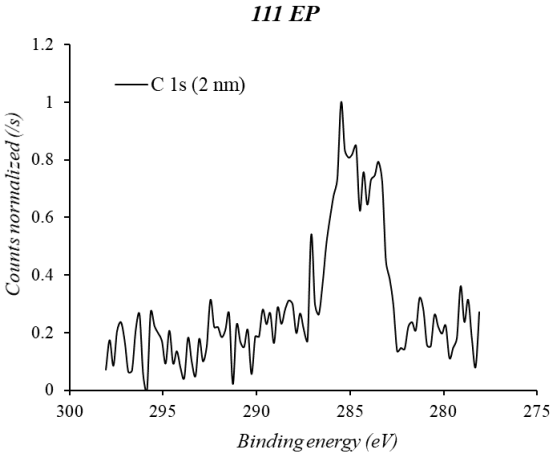


Spectres du C1s à 2nm de profondeur

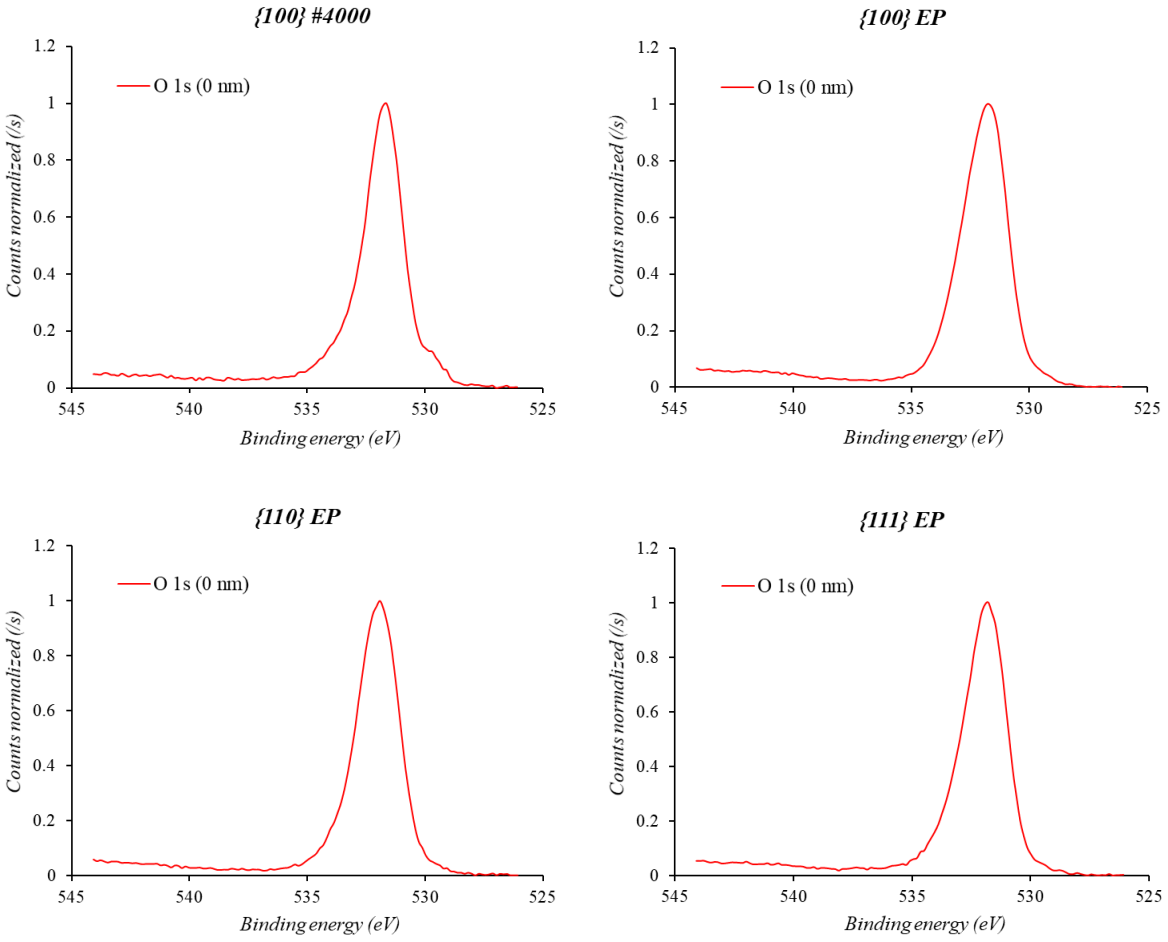






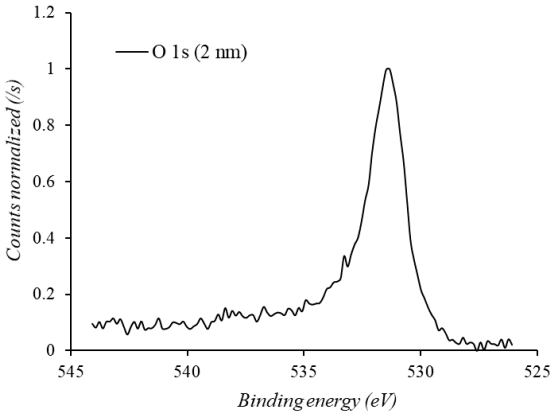


Spectres du O1s en surface

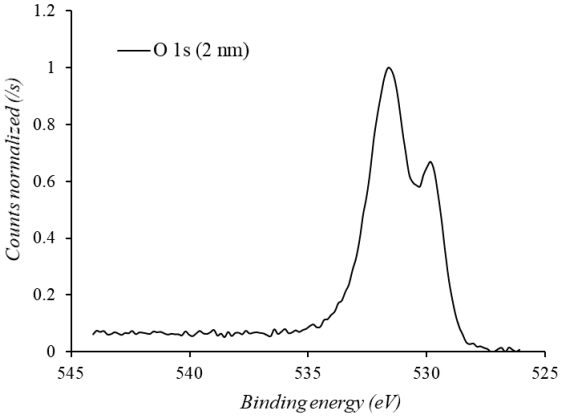


Spectres du O1s à 2nm de profondeur

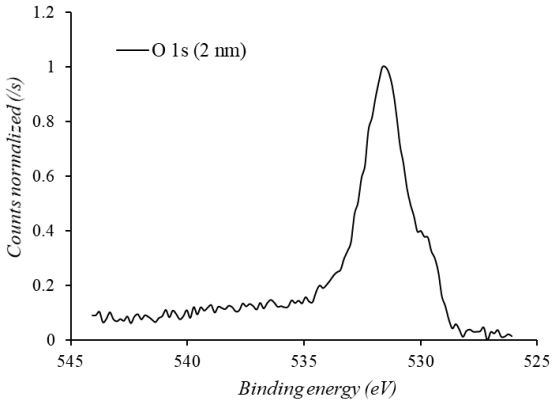
{100} #4000



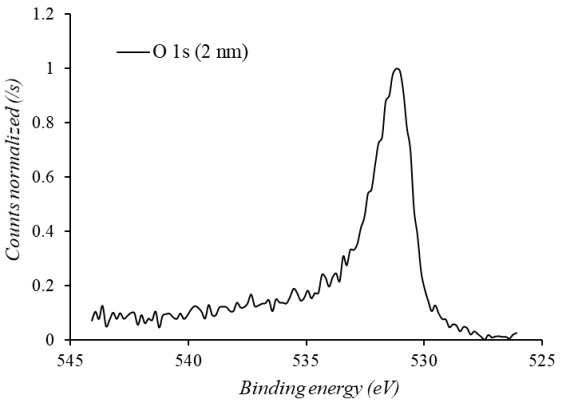
{100} EP



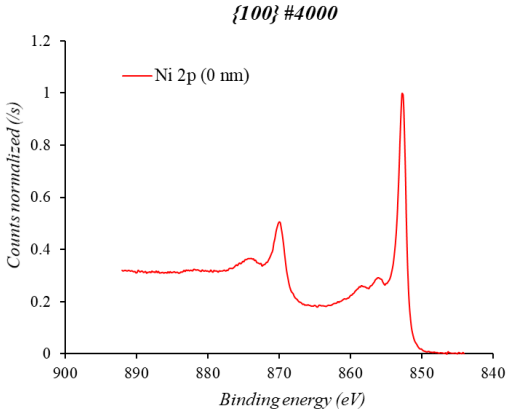
{110} EP

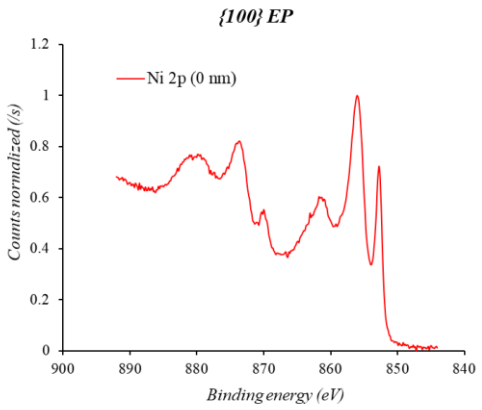


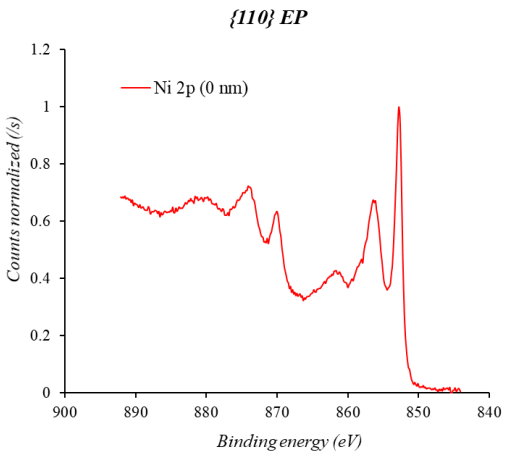
{111} EP

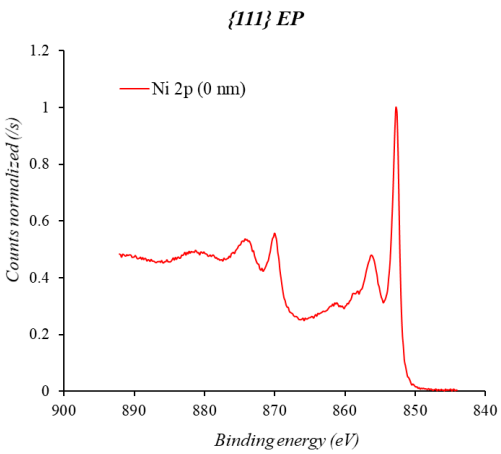


Spectres du Ni2p en surface

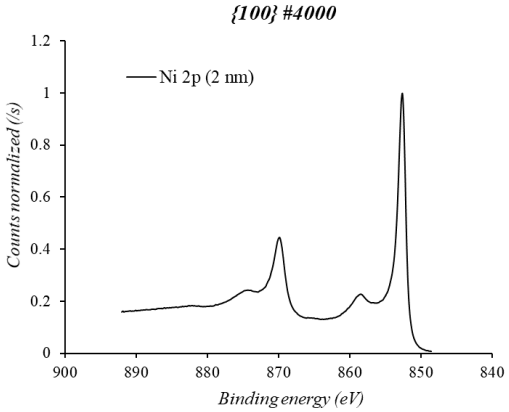


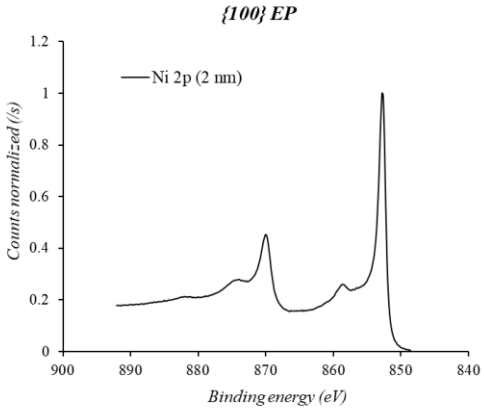


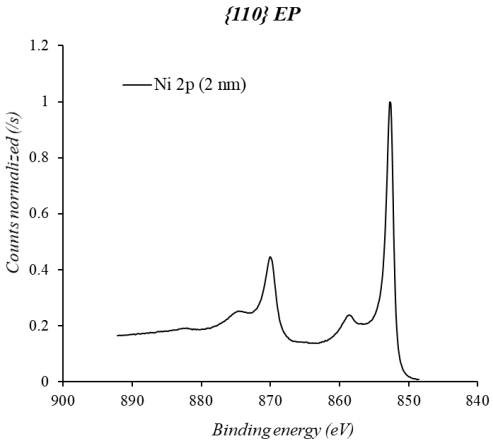


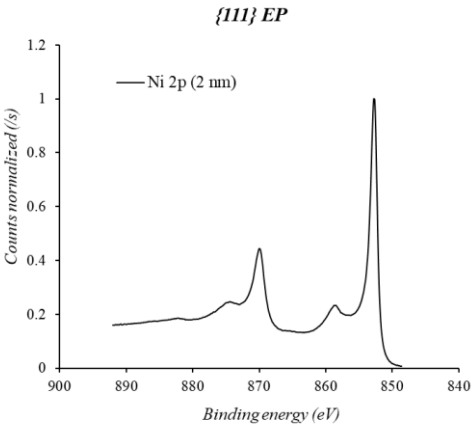


Spectres du Ni2p à 2 nm de profondeur

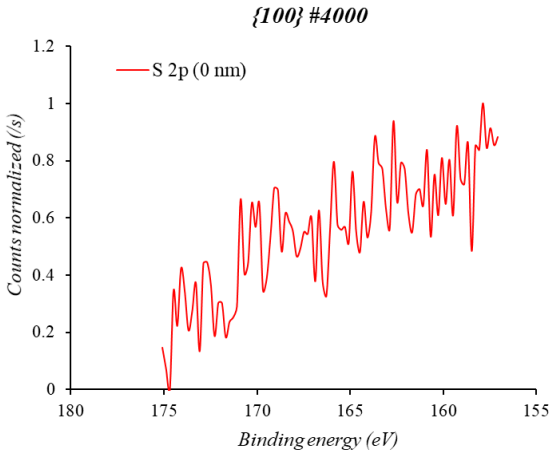


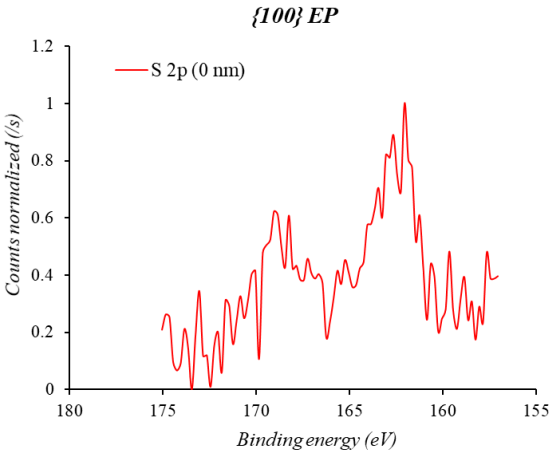


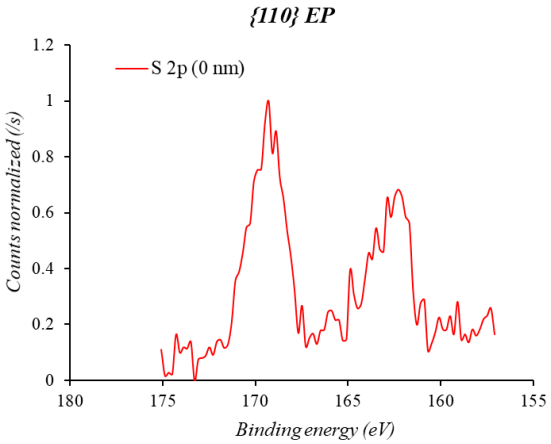


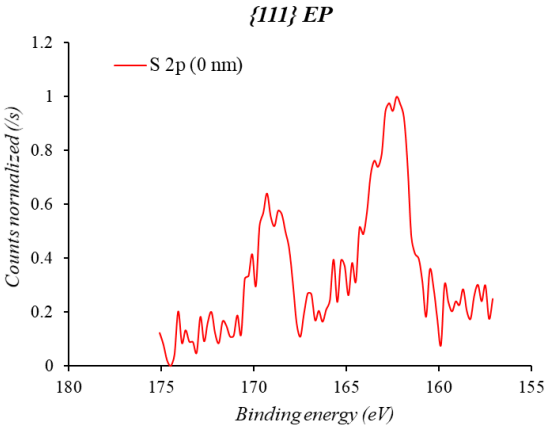


Spectres du S2p en surface

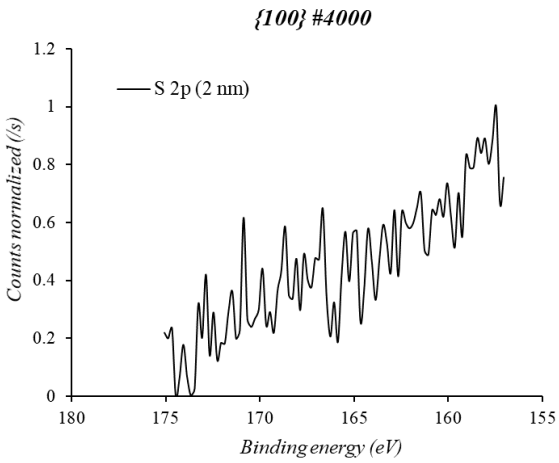


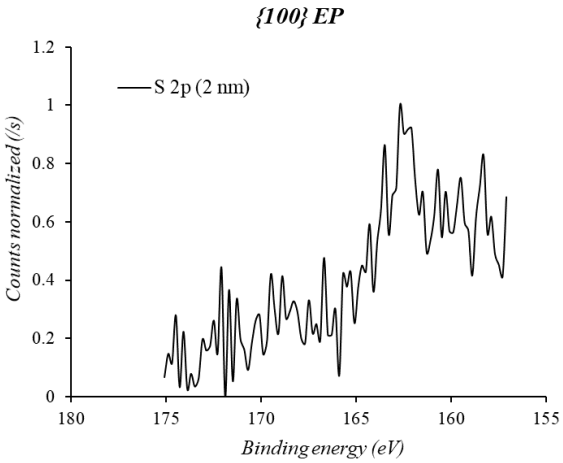


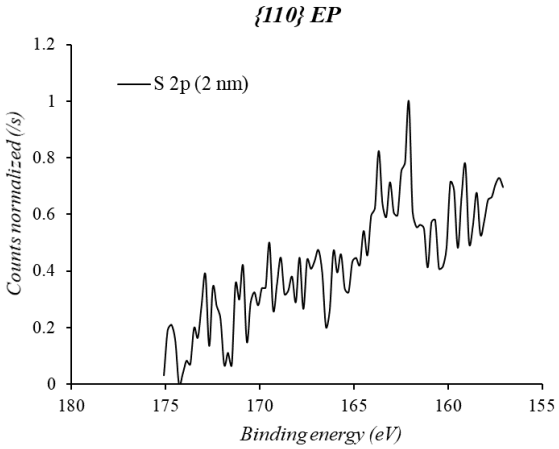


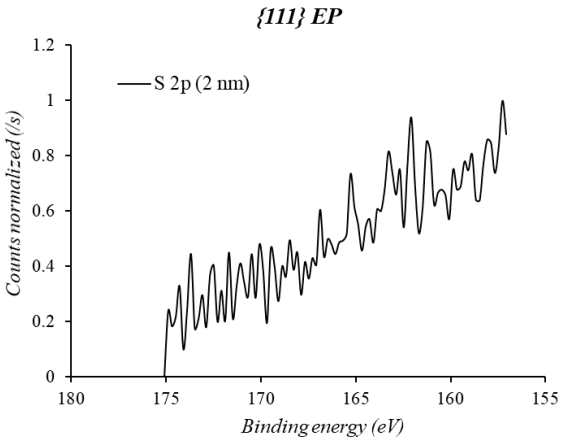


Spectres du S2p à 2nm de profondeur





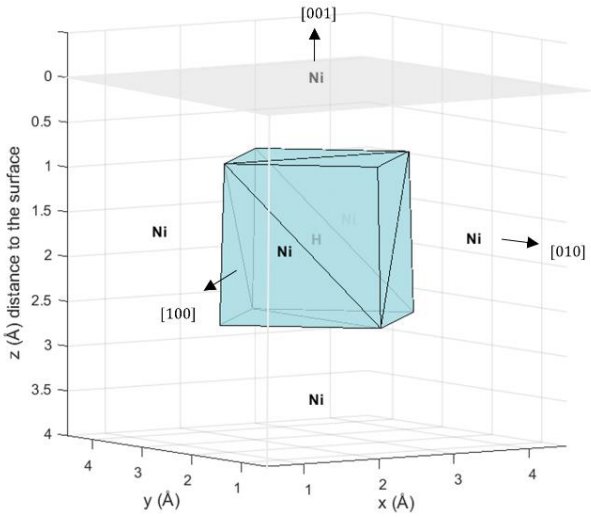


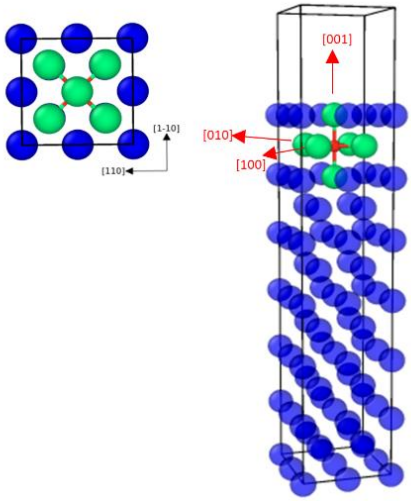


Annex 10

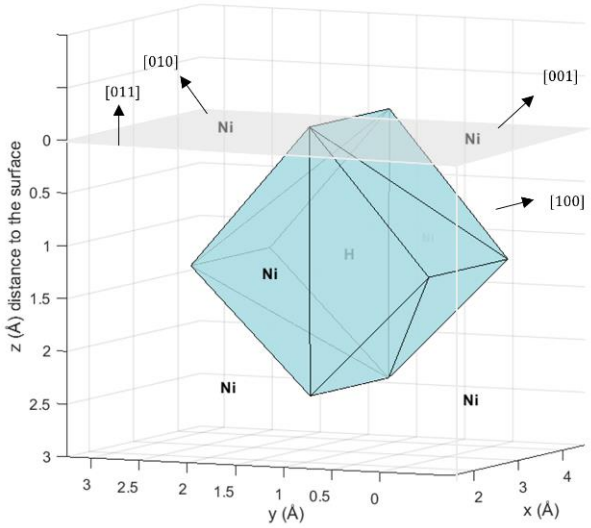
Schematic and oriented representation of a hydrogen atom positioned in (s-1) octahedral sites in a) {100}, b) {110} and c) {111} slabs. On the left : the volume geometry of each site obtained by Voronoï's method, with both the (x,y,z) positions of Ni and H atoms in the supercells, and the <100> vectors family that define the common base used to calculate the deformation matrix. On the right, the involved Ni (green) and H (red) atoms involved are highlighted in each slab.

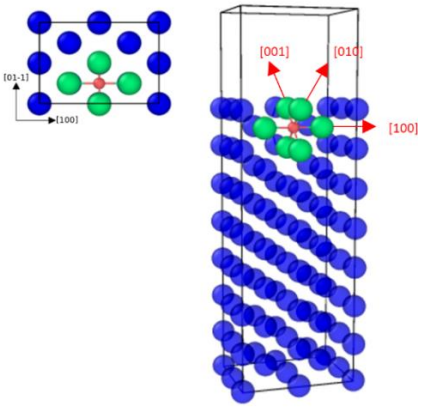
a)



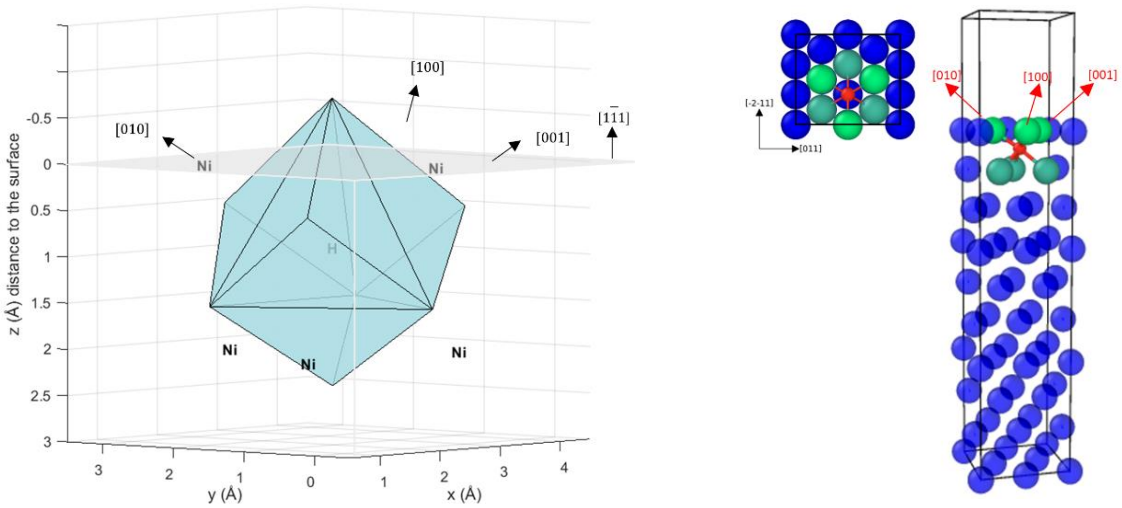


b)





c)

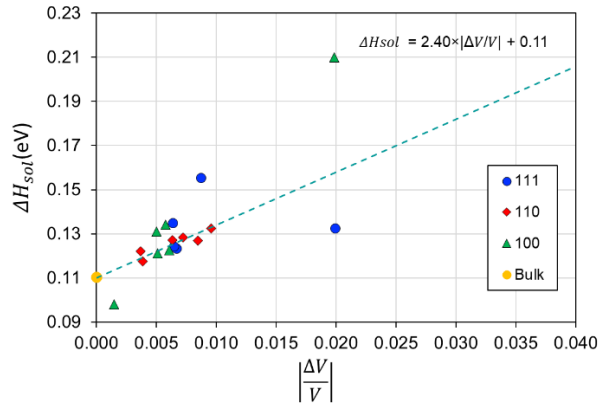


Annex 11

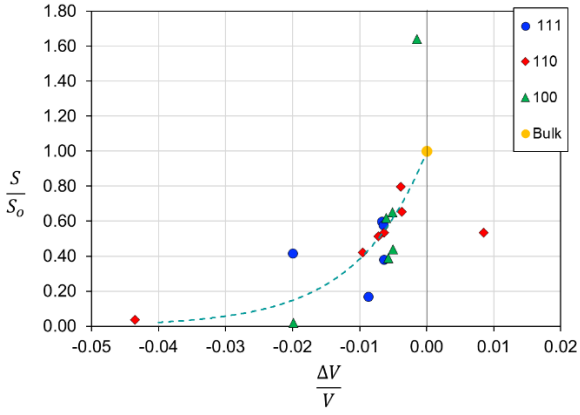
a) H insertion enthalpy depending on the variation of the initial volume available. From this representation, K = 171 GPa.

b) The corollary representation using the solubility ratio.

a)

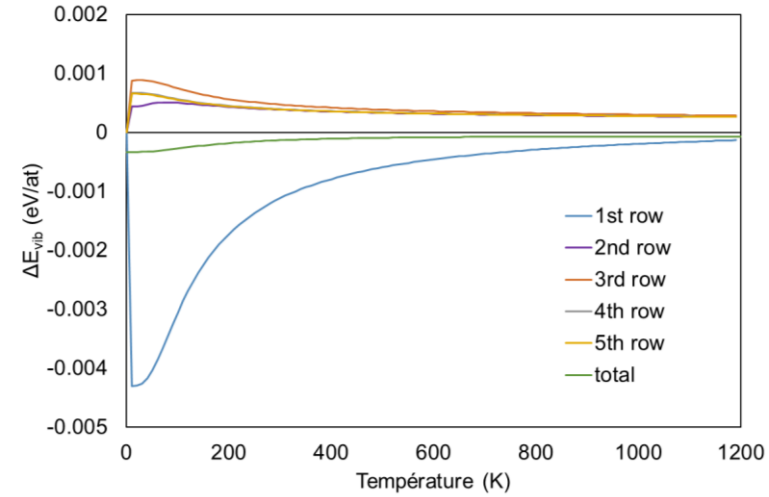


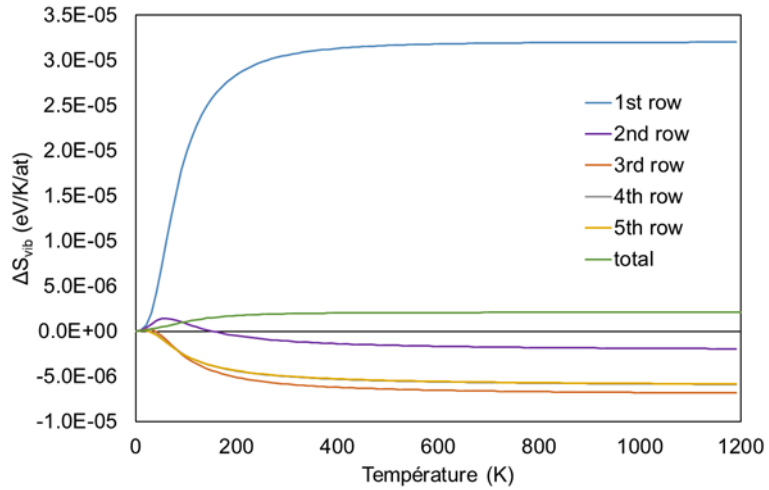
b)

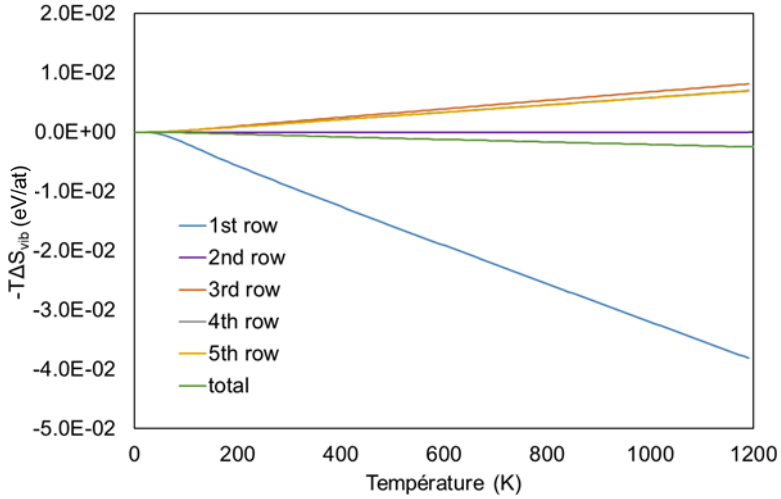


Annex 12

Ecart des énergies et entropies de vibration par atomes par rapport aux valeurs du bulk de référence (MP 64 atomes) pour les différentes couches atomiques du slab de nickel {111} étudié.

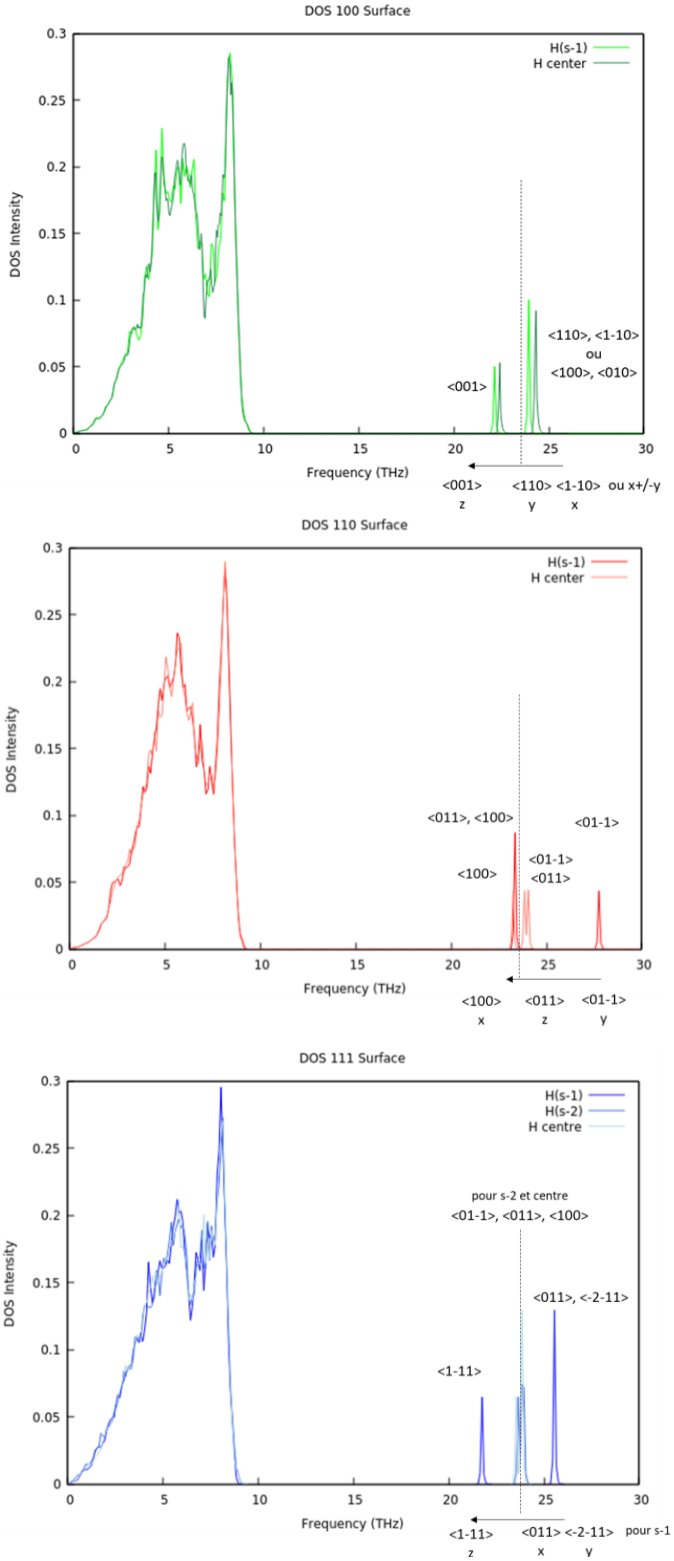




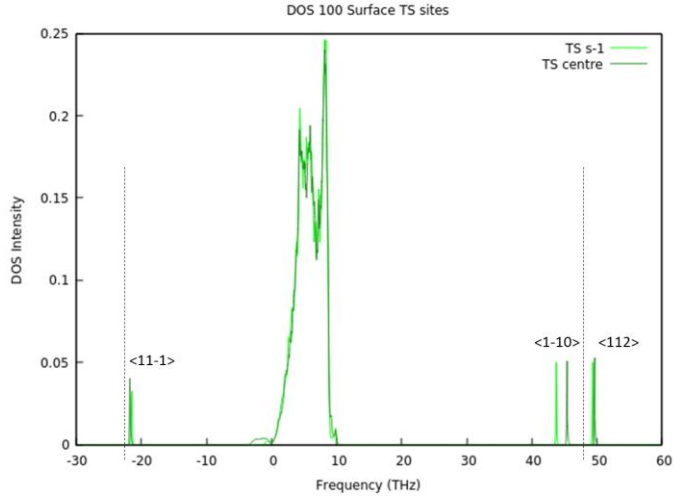


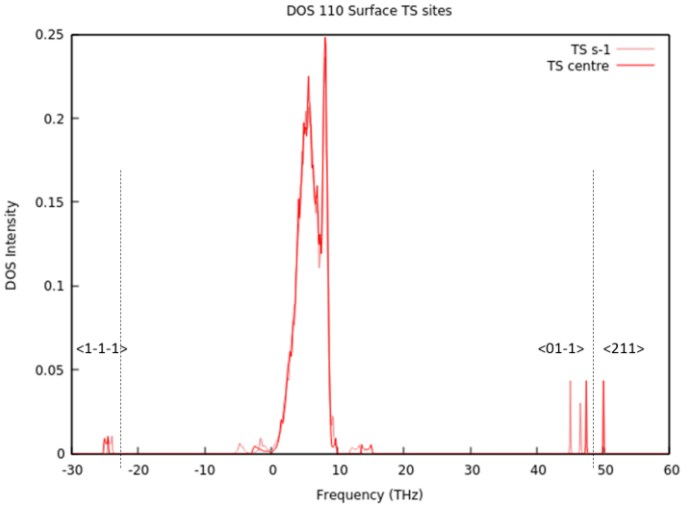
Annex 13

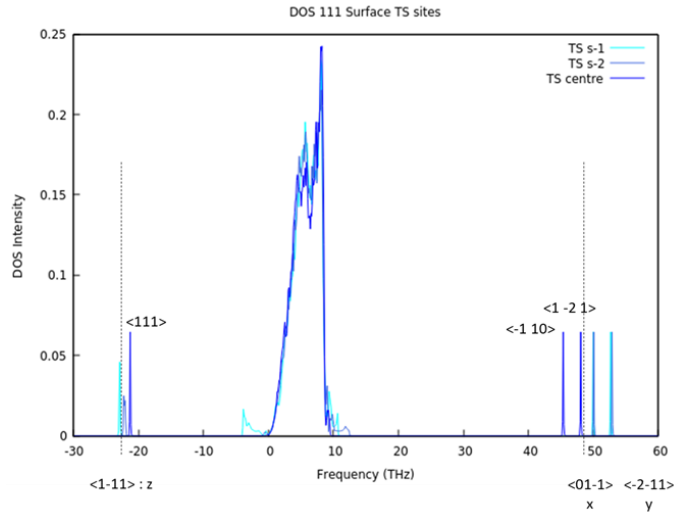
Spectres de densité d'états de vibration (DOS) pour l'hydrogène en différents sites octaédriques pour les 3 slabs orientés. Les directions de vibration correspondent à celles rapportées dans le fichier HARMONIC, au point Gamma (centre de la Zone de Brillouin). (x y et z = les axes des slabs). En pointillés est signifiée la fréquence de vibration triplement dégénéré de l'H dans le Ni massif.



Spectres de densité d'états de vibration (DOS) pour l'hydrogène en différents sites de transition





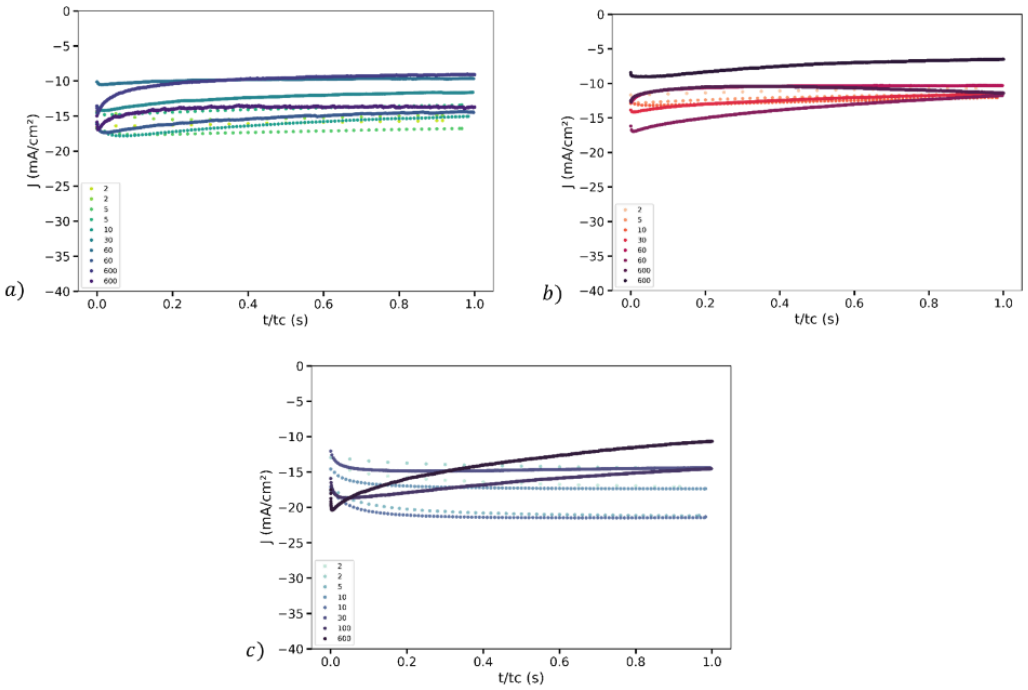


		{100}		*{110}*		*{111}*		
THz	*Bulk TS*	*(s-1)*	*center*	*(s-1)*	*center*	*(s-1)*	*(s-2)*	*center*
ω_1	*48.5*	*43.7*	*45.4*	*45.0*	*47.4*	*49.9*	*50.0*	*45.3*
ω_2		*49.3*	*49.6*	*45.6*	*50.0*	*52.6*	*52.8*	*48.0*
ω_3	*22.7i*	*21.5i*	*21.7i*	*24.4i*	*24.8i*	*22.9i*	*22.2i*	*21.3i*

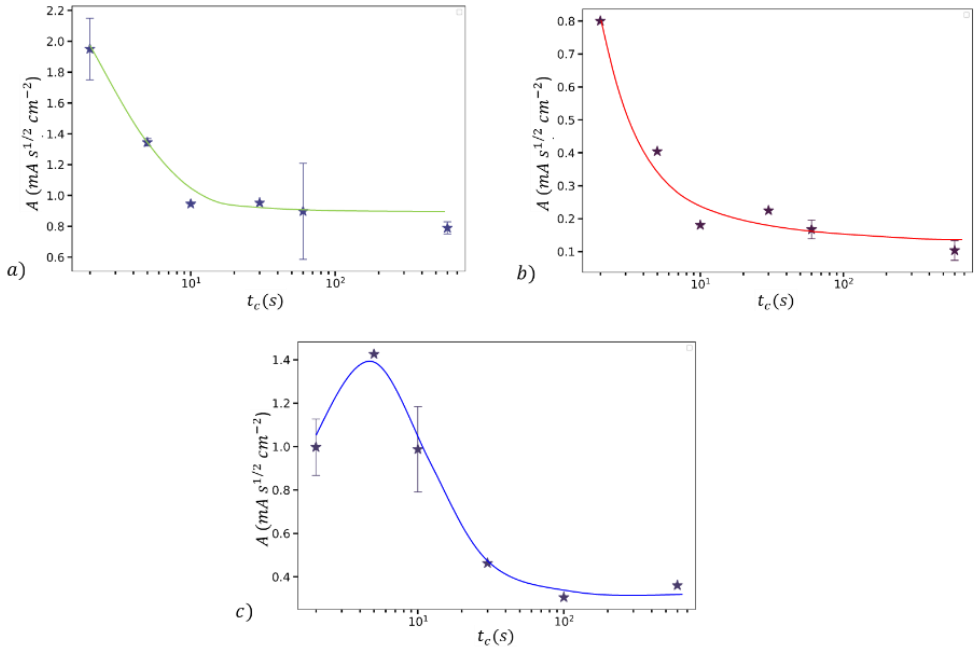
Annex 14

"Primo" essais sélectionnés pour l'analyse des pentes :

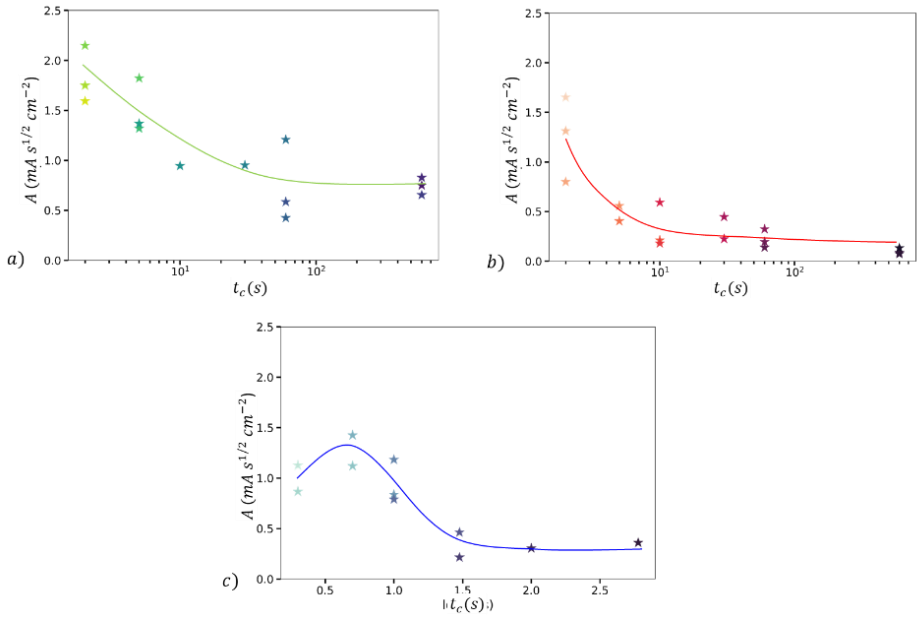
- densités de courant à la charge associées pour les orientations a) {100}, b) {110}, c) {111} :



- évolution des pentes moyennes lors de la décharge qui en découlent :



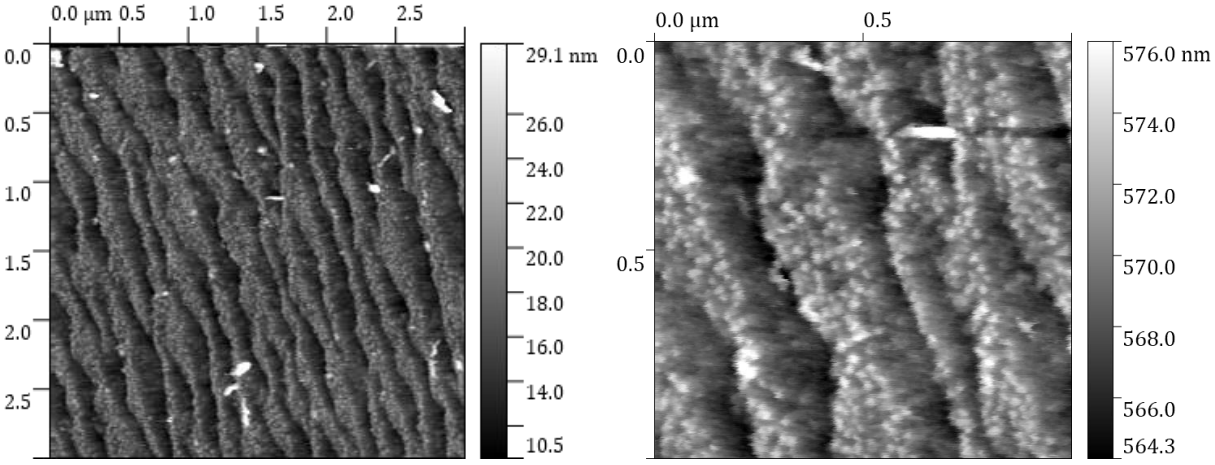
Ajout des essais « bis » sélectionnés pour l'analyse des pentes :



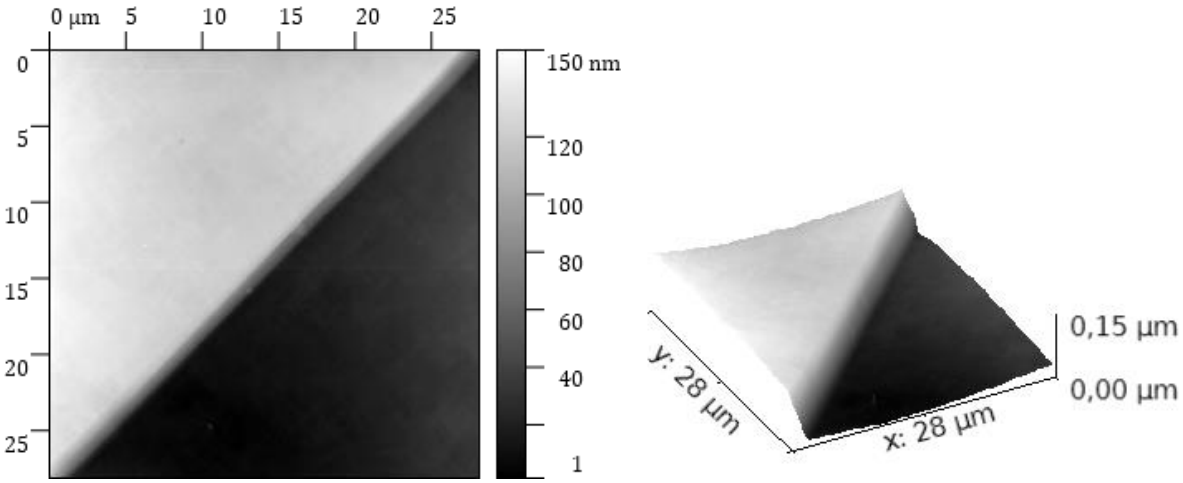
Sur ces graphes, l'ensemble des pentes obtenues sont représentées. Les tendances dessinées correspondent à l'évolution moyenne présentée dans le chapitre IV.

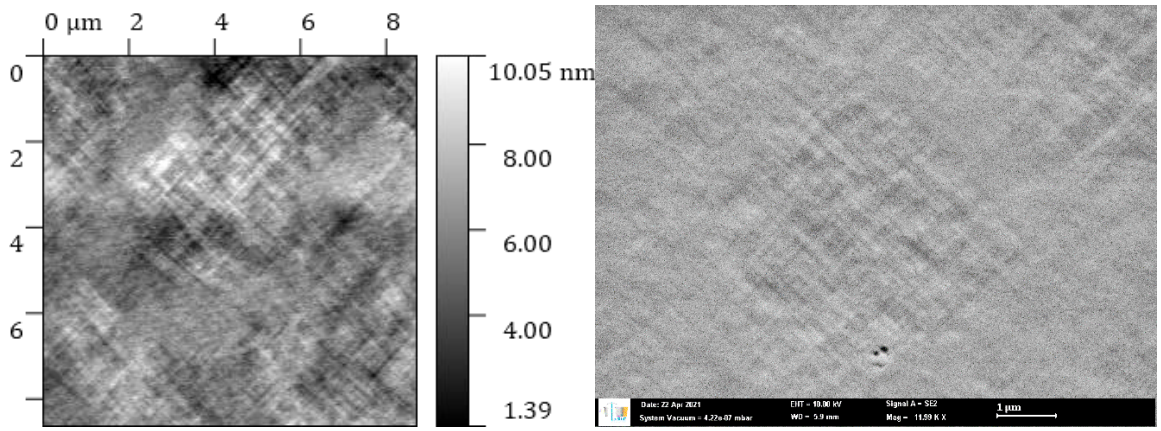
Annex 15

Further observations of Ni{110} specimen's surface after electropolishing + air exposure (10h), some surface impurities alter the quality of the micrographs.

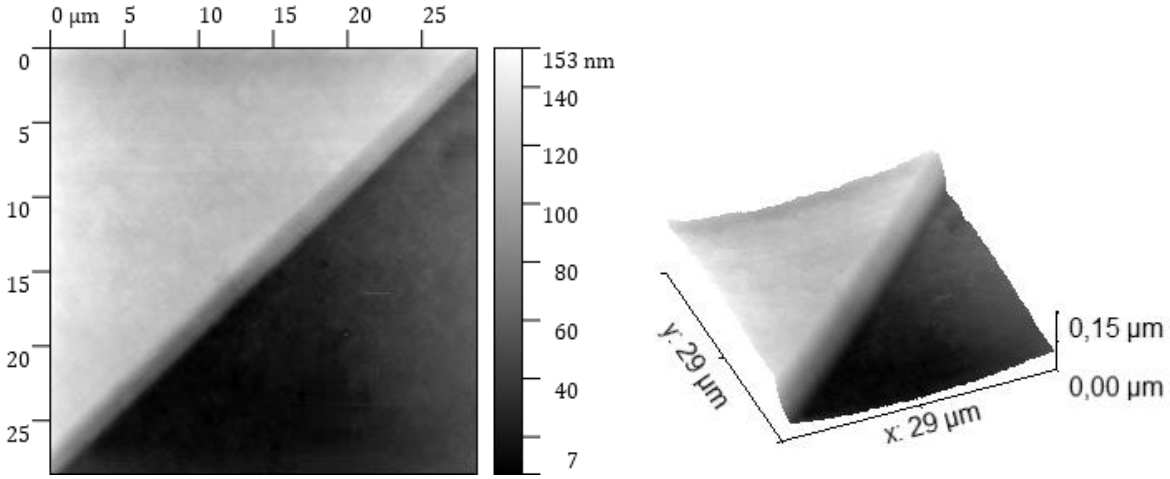


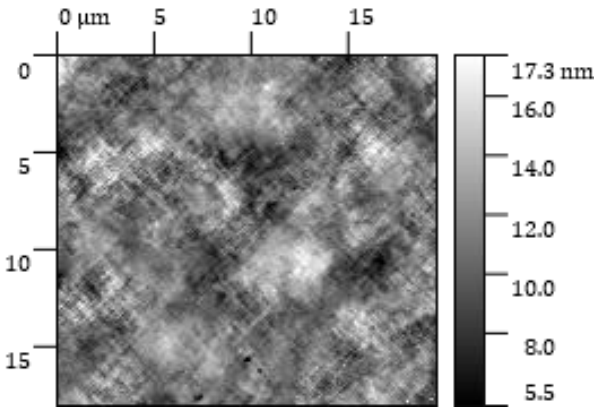
<u>Ni {001} <100> after 300 cycles at ε=0.3%</u>



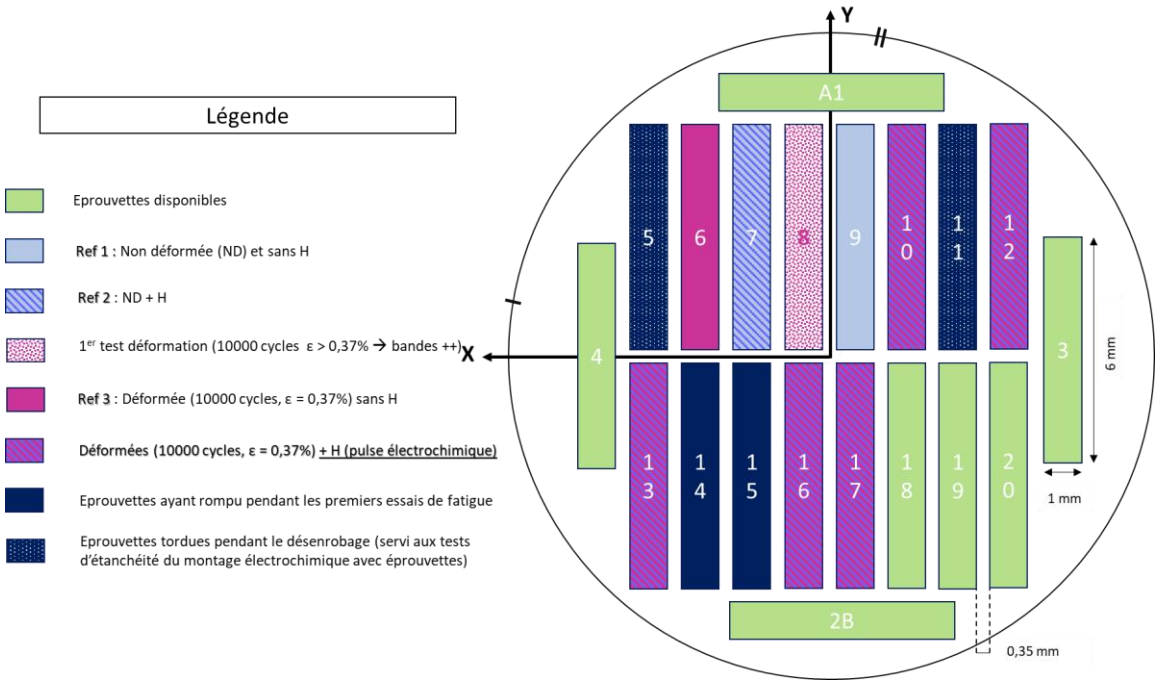


Ni {001} <100> after 1000 cycles at ε=0.3%

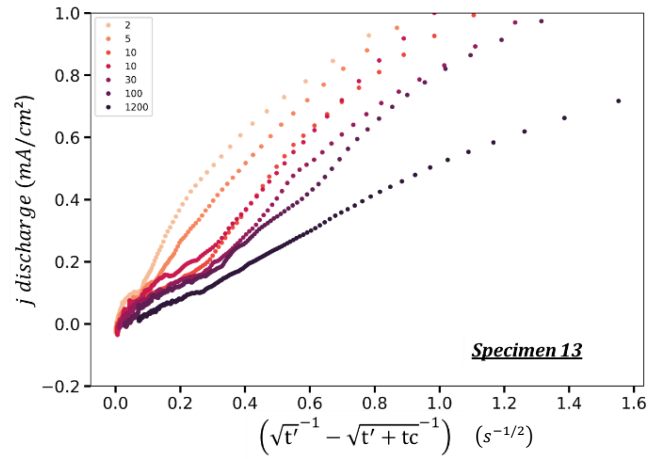


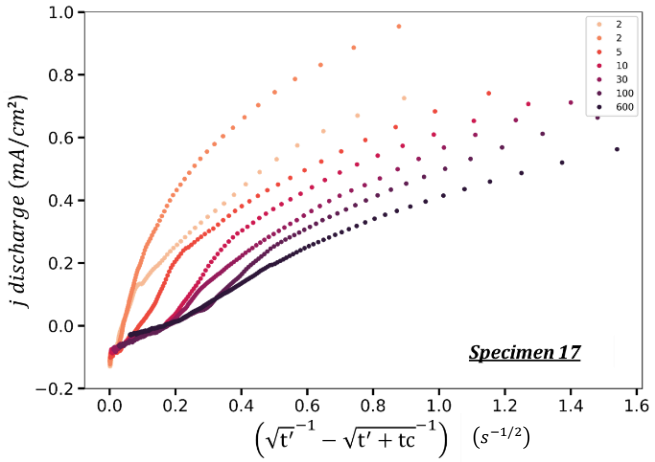


Annex 16



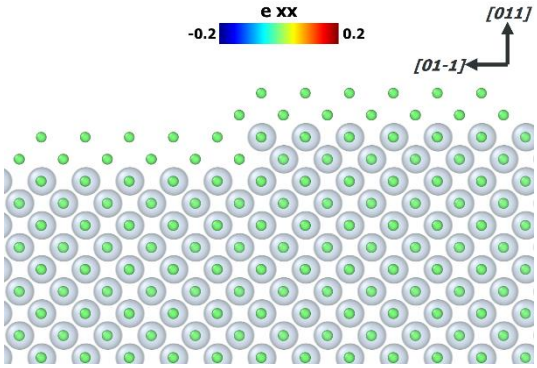
Discharge j evolutions for the successive pulsed tests realized on specimens 13 and 17:

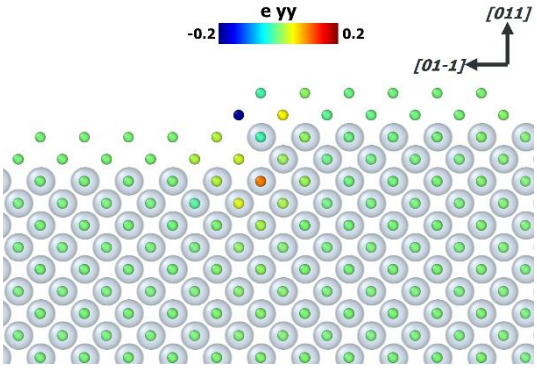


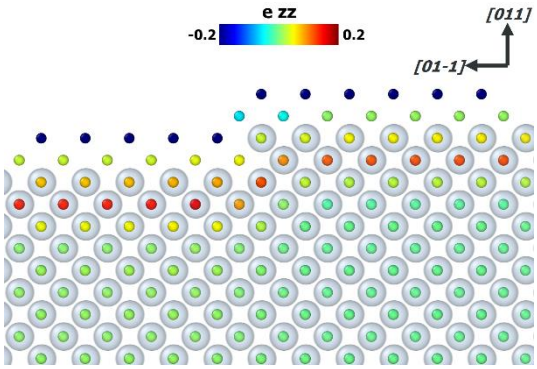


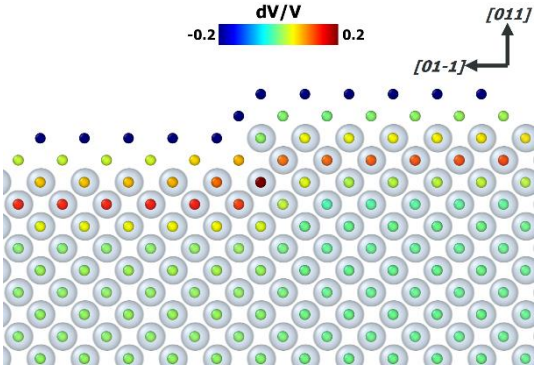
Annex 17

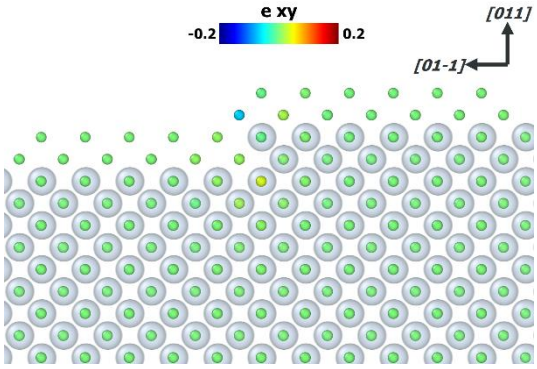
Composantes de la matrice de déplacement de l'interstitiel à proximité d'une marche.

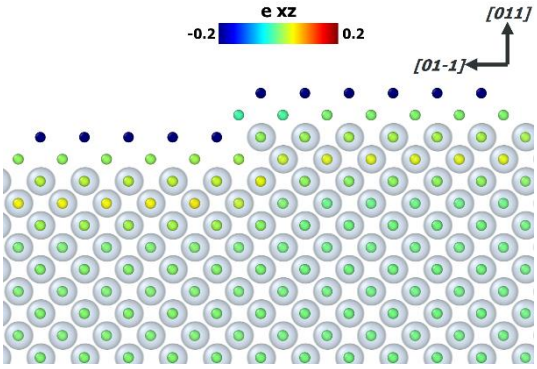


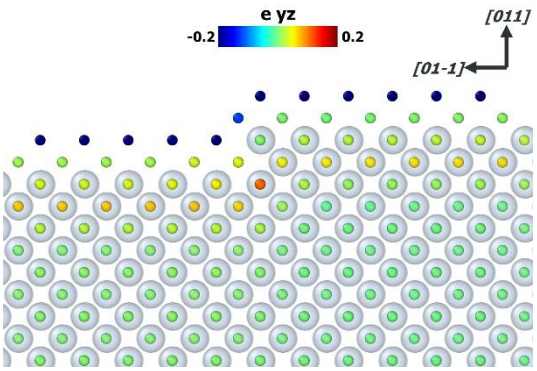












References

[1] T. Audesirk, G. Audesirk, Biology: life on earth, 5th ed, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J, 1999.

[2] T. Graham, II. On the occlusion of hydrogen gas by metals, Proc. R. Soc. Lond. 16 (1868) 422–427. https://doi.org/10.1098/rspl.1867.0090.

[3] W.H. Johnson, II. On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids, Proc. R. Soc. Lond. 23 (1875) 168–179. https://doi.org/10.1098/rspl.1874.0024.

[4] N.J. Petch, P. Stables, Delayed Fracture of Metals under Static Load, Nature. 169 (1952) 842–843. https://doi.org/10.1038/169842a0.

[5] S.P. Lynch, Environmentally assisted cracking: Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process, Acta Metallurgica. 36 (1988) 2639–2661. https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90113-7.

[6] Y. Fukai, N. \=Okuma, Evidence of Copious Vacancy Formation in Ni and Pd under a High Hydrogen Pressure, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L1256–L1259. https://doi.org/10.1143/JJAP.32.L1256.

[7] C.D. Beachem, A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen "embrittlement"), MT. 3 (1972) 441–455. https://doi.org/10.1007/BF02642048.

[8] R. Kirchheim, Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background, Acta Materialia. 55 (2007) 5129–5138. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.05.047.

[9] R. Kirchheim, Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregationII. Experimental evidence and consequences, Acta Materialia. 55 (2007) 5139–5148. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.05.033.

[10] X. Feaugas, D. Delafosse, Hydrogen and Crystal Defects Interactions: Effects on Plasticity and Fracture, in: Mechanics - Microstructure - Corrosion Coupling, Elsevier, 2019: pp. 199–222. https://doi.org/10.1016/B978-1-78548-309-7.50009-0.

[11] J. Li, A. Hallil, A. Metsue, A. Oudriss, J. Bouhattate, X. Feaugas, Antagonist effects of grain boundaries between the trapping process and the fast diffusion path in nickel bicrystals, Sci Rep. 11 (2021) 15533. https://doi.org/10.1038/s41598-021-94107-6.

[12] J. Li, The contribution of the grain boundary engineering to the problem of intergranular hydrogen embrittlement, Thesis manuscript, La Rochelle University, 2017.

[13] R. McKibben, R.M. Sharp, D.A. Harrington, B.G. Pound, G.A. Wright, A potentiostatic double-step method for measuring hydrogen atom diffusion and trapping in metal electrodes—I. Theory, Acta Metallurgica. 35 (1987) 253–262. https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90233-1.

[14] B.G. Pound, G.A. Wright, R.M. Sharp, A potentiostatic double-step method for measuring hydrogen atom diffusion and trapping in metal electrodes—II. Experimental, Acta Metallurgica. 35 (1987) 263–270. https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90234-3.

[15] H. Wipf, Solubility and Diffusion of Hydrogen in Pure Metals and Alloys, Physica Scripta. T94 (2001) 43. https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.094a00043.

[16] F. Martin, X. Feaugas, A. Oudriss, D. Tanguy, L. Briottet, J. Kittel, State of Hydrogen in Matter: Fundamental Ad/Absorption, Trapping and Transport Mechanisms, in: Mechanics - Microstructure - Corrosion Coupling, Elsevier, 2019: pp. 171–197. https://doi.org/10.1016/B978-1-78548-309-7.50008-9.

[17] U. Aydin, L. Ismer, T. Hickel, J. Neugebauer, Solution enthalpy of hydrogen in fourth row elements: Systematic trends derived from first principles, Phys. Rev. B. 85 (2012) 155144. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.155144.

[18] A.H.M. Krom, A. Bakker, Hydrogen trapping models in steel, Metall and Materi Trans B. 31 (2000) 1475–1482. https://doi.org/10.1007/s11663-000-0032-0.

[19] H. Sugimoto, Y. Fukai, Solubility of hydrogen in metals under high hydrogen pressures: Thermodynamical calculations, Acta Metallurgica et Materialia. 40 (1992) 2327–2336. https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90151-4.

[20] S.W. Stafford, R.B. McLellan, The solubility of hydrogen in nickel and cobalt, Acta Metallurgica. 22 (1974) 1463–1468. https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90107-2.

[21] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, IDEAL GASES, in: Course of Theoretical Physics, Elsevier, 1980: pp. 111–157. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-023039-9.50010-X.

[22] A. Metsue, A. Oudriss, 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 (2016) 555–567. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.252.

[23] J. Völkl, G. Alefeld, Hydrogen diffusion in metals, in: Diffusion in Solids: Recent Developments, 1975: pp. 231–302.

[24] H. Wipf, Hydrogen in Metals III: Properties and Applications, Springer-Verlag Springer e-books, Berlin, Heidelberg, 2007.

[25] C. Lekbir, Effet de la déformation plastique du nickel monocristallin sur l'état d'équilibre de l'hydrogène en surface et subsurface, Thesis manuscript, La Rochelle University, 2012.
[26] J.R. Lacher, A theoretical formula for the solubility of hydrogen in palladium, Proc. R. Soc. Lond. A. 161 (1937) 525–545. https://doi.org/10.1098/rspa.1937.0160.
[27] A. Sieverts, Die Löslichkeit von Wasserstoff in Kupfer, Eisen nnd Nickel., Z. Physik. Chem. 77 (1911) 23.
[28] R.A. Oriani, The Physical and Metallurgical Aspects of Hydrogen in Metals, in: 1993: p. 42.
[29] M.L. Wayman, G.C. Weatherly, The H–Ni (Hydrogen-Nickel) system, Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 10 (1989) 569–580. https://doi.org/10.1007/BF02882416.
[30] Y. Fukai, The Metal-Hydrogen System : Basic Bulk Properties, Springer-Verlag, Berlin, 2006.
[31] J. Chêne, L'hydrogène dans les matériaux métalliques en relation avec les interactions plasticité-environnement, in: PlastOx 2007 - Mécanismes et Mécanique des Interactions Plasticité - Environnement, EDP Sciences, Argelès-sur-Mer, France, 2009: pp. 131–145. https://doi.org/10.1051/ptox/2009010.
[32] A. Metsue, A. Oudriss, X. Feaugas, Solubility of Hydrogen and Vacancy Concentration in Nickel from First Principles Calculations, MRS Adv. 1 (2016) 1785–1790. https://doi.org/10.1557/adv.2016.13.
[33] R.B. McLellan, P.L. Sutter, Thermodynamics of the hydrogen-nickel system, in: Perspectives in Hydrogen in Metals, Elsevier, 1983: pp. 57–63. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-034813-1.50011-5.
[34] E.O. Wollan, J.W. Cable, W.C. Koehler, The hydrogen atom positions in face centered cubic nickel hydride, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 24 (1963) 1141–1143. https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90028-3.
[35] E. Wimmer, W. Wolf, J. Sticht, P. Saxe, C.B. Geller, R. Najafabadi, G.A. Young, Temperature-dependent diffusion coefficients from *ab initio* computations: Hydrogen, deuterium, and tritium in nickel, Phys. Rev. B. 77 (2008) 134305. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.134305.
[36] G.M. Pressouyre, Trap theory of Hydrogen embrittlement, Acta Metallurgica. 28 (1980) 895–911. https://doi.org/10.1016/0001-6160(80)90106-6.
[37] W.A. Counts, C. Wolverton, R. Gibala, First-principles energetics of hydrogen traps in α-Fe: Point defects, Acta Materialia. 58 (2010) 4730–4741. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.05.010.
[38] 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, Z. Wang, Dissolving, trapping and detrapping mechanisms of hydrogen in bcc and fcc transition metals, AIP Advances. 3 (2013) 012118. https://doi.org/10.1063/1.4789547.

[39] S. Taketomi, R. Matsumoto, N. Miyazaki, Atomistic study of hydrogen distribution and diffusion around a {112} edge dislocation in alpha iron, Acta Materialia. 56 (2008) 3761–3769. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.04.011.

[40] A.J. Kumnick, H.H. Johnson, Deep trapping states for hydrogen in deformed iron, Acta Metallurgica. 28 (1980) 33–39. https://doi.org/10.1016/0001-6160(80)90038-3.

[41] R.A. Oriani, The diffusion and trapping of hydrogen in steel, Acta Metallurgica. 18 (1970).

[42] A. McNabb, P.K. Foster, A new alaysis of diffusion hydrogen in iron and ferritic steels, Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 227 (1963).

[43] A. Oudriss, Influence des hétérogénéités métallurgiques sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans le nickel, Thesis manuscript, La Rochelle University, 2012.

[44] J. Li, A. Oudriss, A. Metsue, J. Bouhattate, X. Feaugas, Anisotropy of hydrogen diffusion in nickel single crystals: the effects of self-stress and hydrogen concentration on diffusion, Sci Rep. 7 (2017) 45041. https://doi.org/10.1038/srep45041.

[45] Y. Fukai, Formation of superabundant vacancies in M–H alloys and some of its consequences: a review, Journal of Alloys and Compounds. 356–357 (2003) 263–269. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01269-0.

[46] R. Nazarov, T. Hickel, J. Neugebauer, Ab initio study of H-vacancy interactions in fcc metals: Implications for the formation of superabundant vacancies, Phys. Rev. B. 89 (2014) 144108. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.144108.

[47] R. Kirchheim, Hydrogen solubility and diffusivity in defective and amorphous metals, Progress in Materials Science. 32 (1988) 261–325. https://doi.org/10.1016/0079-6425(88)90010-2.

[48] R. Kirchheim, Solubility, diffusivity and trapping of hydrogen in dilute alloys. Deformed and amorphous metals—II, Acta Metallurgica. 30 (1982) 1069–1078. https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90003-7.

[49] A. Metsue, A. Oudriss, X. Feaugas, Displacement field induced by a vacancy in nickel and some implications for the solubility of hydrogen, Philosophical Magazine. 94 (2014) 3978–3991. https://doi.org/10.1080/14786435.2014.975769.

[50] J.P. Hirth, Effects of hydrogen on the properties of iron and steel, MTA. 11 (1980) 861–890. https://doi.org/10.1007/BF02654700.

[51] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, E. Conforto, C. Berziou, C. Savall, X. Feaugas, Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel, Acta Materialia. 60 (2012) 6814–6828. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.004.

[52] G.A. Young, J.R. Scully, The diffusion and trapping of hydrogen in high purity aluminum, Acta Materialia. 46 (1998) 6337–6349. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00333-4.

[53] D.K. Kuhn, H.H. Johnson, Transient analysis of hydrogen permeation through nickel membranes, Acta Metallurgica et Materialia. 39 (1991) 2901–2908. https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90106-B.

[54] 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, Thesis manuscript, La Rochelle University, 2011.

[55] F.G. Wei, K. Tsuzaki, Quantitative analysis on hydrogen trapping of TiC particles in steel, Metall and Mat Trans A. 37 (2006) 331–353. https://doi.org/10.1007/s11661-006-0004-3.

[56] R.L.S. Thomas, D. Li, R.P. Gangloff, J.R. Scully, Trap-governed hydrogen diffusivity and uptake capacity in ultrahigh-strength AERMET 100 steel, Metall and Mat Trans A. 33 (2002) 1991–2004. https://doi.org/10.1007/s11661-002-0032-6.

[57] Mei.Q. Chandler, M.F. Horstemeyer, M.I. Baskes, P.M. Gullett, G.J. Wagner, B. Jelinek, Hydrogen effects on nanovoid nucleation in face-centered cubic single-crystals, Acta Materialia. 56 (2008) 95–104. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.09.012.

[58] S.M. Myers, M.I. Baskes, H.K. Birnbaum, J.W. Corbett, G.G. DeLeo, S.K. Estreicher, E.E. Haller, P. Jena, N.M. Johnson, R. Kirchheim, S.J. Pearton, M.J. Stavola, Hydrogen interactions with defects in crystalline solids, Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 559–617. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.559.

[59] A. Metsue, A. Oudriss, 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 (2018) 144–152. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.05.013.

[60] M. Uhlemann, B.G. Pound, Diffusivity, solubility and trapping behavior of hydrogen in alloys 600, 690tt and 800, Corrosion Science. 40 (1998) 645–662. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00167-4.

[61] G.M. Pressouyre, A classification of hydrogen traps in steel, MTA. 10 (1979) 1571–1573. https://doi.org/10.1007/BF02812023.

[62] J.P. Chateau, D. Delafosse, T. Magnin, Numerical simulations of hydrogen–dislocation interactions in fcc stainless steels., Acta Materialia. 50 (2002) 1507–1522. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00008-3.

[63] R. Kirchheim, J.P. Hirth, Stress and solubility for solutes with asymmetrical distortion fields, Acta Metallurgica. 35 (1987) 2899–2903. https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90288-4.

[64] J.C.M. Li, R.A. Oriani, L.S. Darken, The Thermodynamics of Stressed Solids, Zeitschrift Für Physikalische Chemie. 49 (1966) 271–290. https://doi.org/10.1524/zpch.1966.49.3_5.271.

[65] R. Kirchheim, Solid solutions of hydrogen in complex materials, Sold State Physics. 59 (2004) 110.

[66] R. Kirchheim, J.P. Hirth, Stress and solubility for solutes with asymmetrical distortion fields, Acta Metallurgica. 35 (1987) 2899–2903. https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90288-4.

[67] F.C. Larché, J. l. Cahn, The effect of self-stress on diffusion in solids, Acta Metallurgica. 30 (1982) 1835–1845. https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90023-2.

[68] Y. Mishin, M.R. S⊘rensen, A.F. Voter, Calculation of point-defect entropy in metals, Philosophical Magazine A. 81 (2001) 2591–2612. https://doi.org/10.1080/01418610108216657.

[69] S. Li, M. Sellers, C. Basaran, A. Schultz, D. Kofke, Lattice Strain Due to an Atomic Vacancy, IJMS. 10 (2009) 2798–2808. https://doi.org/10.3390/ijms10062798.

[70] K. Garikipati, M. Falk, M. Bouville, B. Puchala, H. Narayanan, The continuum elastic and atomistic viewpoints on the formation volume and strain energy of a point defect, Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 54 (2006) 1929–1951. https://doi.org/10.1016/j.jmps.2006.02.007.

[71] A. Hallil, A. Metsue, A. Oudriss, J. Bouhattate, X. Feaugas, Segregation energy of the hydrogen at Ni Σ3 grain boundaries: some implications of the atomic volume and the interstitial self-stress, J Mater Sci. 53 (2018) 5356–5363. https://doi.org/10.1007/s10853-017-1941-5.

[72] Bockris, The equivalent pressure of molecular hydrogen in cavities within metals in terms of the overpotential developed during the evolution of hydrogen, (1971). https://doi.org/10.1016/0013-4686(71)85027-2Get.

[73] A. Atrens, D. Mezzanotte, N.F. Fiore, M.A. Genshaw, Electrochemical studies of hydrogen diffusion and permeability in Ni, Corrosion Science. 20 (1980) 673–684. https://doi.org/10.1016/0010-938X(80)90102-X.

[74] Q. Liu, A.D. Atrens, Z. Shi, K. Verbeken, A. Atrens, Determination of the hydrogen fugacity during electrolytic charging of steel, Corrosion Science. 87 (2014) 239–258. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.033.

[75] B. Baranowski, Thermodynamics of metal/hydrogen systems at high pressures, Ber. Bunsenges. Physik. 76 (1972) 714.

[76] H. Mehrer, Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes, Springer, Berlin ; New York, 2007.

[77] Y. Wang, D. Connétable, D. Tanguy, Influence of trap connectivity on H diffusion: Vacancy trapping, Acta Materialia. 103 (2016) 334–340. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.018.

[78] C. Wert, C. Zener, Interstitial Atomic Diffusion Coefficients, Phys. Rev. 76 (1949) 1169–1175. https://doi.org/10.1103/PhysRev.76.1169.

[79] Y. Wang, D. Connétable, D. Tanguy, Hydrogen influence on diffusion in nickel from first-principles calculations, Phys. Rev. B. 91 (2015) 094106. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.094106.

[80] K.W. Kehr, Theory of the Diffusion of Hydrogen in Metals, in: Hydrogen in Metals 1: Basic Properties, 28th ed., Springer, Berlin, 1978.

[81] R. Schmidt, M. Schlereth, H. Wipf, W. Assmus, M. Mullner, Hydrogen solubility and diffusion in the shape-memory alloy NiTi, J. Phys.: Condens. Matter. 1 (1989) 2473–2482. https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/14/003.

[82] T. Masaie, Y. Doi, A. Nakatani, Analysis of Hydrogen Diffusion Process and Elementary Process in Nickel Crystal by Molecular Dynamics Simulation, J. Soc. Mat. Sci., Japan. 57 (2008) 774–779. https://doi.org/10.2472/jsms.57.774.

[83] H. Eyring, The Activated Complex in Chemical Reactions, The Journal of Chemical Physics. 3 (1935) 107–115. https://doi.org/10.1063/1.1749604.

[84] J. Völkl, Diffusion of Hydrogen in Metals, in: Hydrogen in Metals 1: Basic Properties, 28th ed., Springer, Berlin, 1978.

[85] A. Metsue, A. Oudriss, J. Bouhattate, X. Feaugas, Contribution of the entropy on the thermodynamic equilibrium of vacancies in nickel, The Journal of Chemical Physics. 140 (2014) 104705. https://doi.org/10.1063/1.4867543.

[86] A.J. Hatt, B.C. Melot, S. Narasimhan, Harmonic and anharmonic properties of Fe and Ni: Thermal expansion, exchange-correlation errors, and magnetism, Phys. Rev. B. 82 (2010) 134418. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.134418.

[87] X. Sha, B. Jackson, Ab initio and transition state theory studies of the energetics of H atom resurfacing on Ni(111), Chemical Physics Letters. 357 (2002) 389–396. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00576-6.

[88] D. Di Stefano, M. Mrovec, C. Elsässer, First-principles investigation of quantum mechanical effects on the diffusion of hydrogen in iron and nickel, Phys. Rev. B. 92 (2015) 224301. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.224301.

[89] G.A. Voth, Feynman path integral formulation of quantum mechanical transition-state theory, J. Phys. Chem. 97 (1993) 8365–8377. https://doi.org/10.1021/j100134a002.

[90] P.H. Dederichs, K. Schroeder, Anisotropic diffusion in stress fields, Phys. Rev. B. 17 (1978) 2524–2536. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.17.2524.

[91] W.-B. Zhang, C. Chen, S.-Y. Zhang, Equilibrium Crystal Shape of Ni from First Principles, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 21274–21280. https://doi.org/10.1021/jp404569m.

[92] J.C.M. Li, Chemical potential for diffusion in a stressed solid, Scripta Metallurgica. 15 (1981) 21–28. https://doi.org/10.1016/0036-9748(81)90130-7.

[93] J.D. Eshelby, Distortion of a Crystal by Point Imperfections, Journal of Applied Physics. 25 (1954) 255–261. https://doi.org/10.1063/1.1721615.

[94] M.A. Krivoglaz, X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1996. https://doi.org/10.1007/978-3-642-74291-0.

[95] F. Yang, Interaction between diffusion and chemical stresses, Materials Science and Engineering: A. 409 (2005) 153–159. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.05.117.

[96] A.M. Brass, A. Chanfreau, Accelerated diffusion of hydrogen along grain boundaries in nickel, Acta Materialia. 44 (1996) 3823–3831. https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00446-7.

[97] Y. Cao, H.L. Li, J.A. Szpunar, W.T. Shmayda, Effects of Textures on Hydrogen Diffusion in Nickel, MSF. 408–412 (2002) 1139–1144. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.408-412.1139.

[98] Y. Ebisuzaki, W.J. Kass, M. O'Keeffe, Diffusion and Solubility of Hydrogen in Single Crystals of Nickel and Nickel—Vanadium Alloy, The Journal of Chemical Physics. 46 (1967) 1378–1381. https://doi.org/10.1063/1.1840860.

[99] G.A. Alers, J.R. Neighbours, 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 (1960) 40–55. https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90125-6.

[100] H.M. Ledbetter, R.P. Reed, Elastic Properties of Metals and Alloys, I. Iron, Nickel, and Iron-Nickel Alloys, Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2 (1973) 531–618. https://doi.org/10.1063/1.3253127.

[101] G. Hachet, A. Metsue, A. Oudriss, X. Feaugas, Influence of hydrogen on the elastic properties of nickel single crystal: A numerical and experimental investigation, Acta Materialia. 148 (2018) 280–288. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.01.056.

[102] Y. Wang, J.J. Wang, H. Zhang, V.R. Manga, S.L. Shang, L.-Q. Chen, Z.-K. Liu, A first-principles approach to finite temperature elastic constants, J. Phys.: Condens. Matter. 22 (2010) 225404. https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/22/225404.

[103] Y. Mishin, D. Farkas, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and *ab initio* calculations, Phys. Rev. B. 59 (1999) 3393–3407. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.3393.

[104] L. Chiari, K. Kojima, Y. Endo, H. Teshigahara, M. Butterling, M.O. Liedke, E. Hirschmann, A.G. Attallah, A. Wagner, M. Fujinami, Formation and time dynamics of hydrogen-induced vacancies in nickel, Acta Materialia. 219 (2021) 117264. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117264.

[105] T. Tsuru, R.M. Latanision, Grain boundary transport of hydrogen in nickel, Scripta Metallurgica. 16 (1982) 575–578. https://doi.org/10.1016/0036-9748(82)90273-3.

[106] T.M. Harris, M. Latanision, Grain boundary diffusion of hydrogen in nickel, MTA. 22 (1991) 351–355. https://doi.org/10.1007/BF02656803.

[107] M.R. Louthan, J.A. Donovan, G.R. Caskey, Hydrogen diffusion and trapping in nickel, Acta Metallurgica. 23 (1975) 745–749. https://doi.org/10.1016/0001-6160(75)90057-7.

[108] J. Chêne, A.M. Brass, Hydrogen transport by mobile dislocations in nickel base superalloy single crystals, Scripta Materialia. 40 (1999) 537–542. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00451-5.

[109] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 7th ed, Wiley, New York, 1996.

[110] K. Oura, M. Katayama, A.V. Zotov, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, Basics of Two-Dimensional Crystallography, in: Surface Science, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003: pp. 3–18. https://doi.org/10.1007/978-3-662-05179-5_2.

[111] 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, Thesis manuscript, La Rochelle University, 2007.

[112] G. Kresse, J. Hafner, First-principles study of the adsorption of atomic H on Ni (111), (100) and (110), Surface Science. 459 (2000) 287–302. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00457-X.

[113] F. Mittendorfer, A. Eichler, J. Hafner, Structural, electronic and magnetic properties of nickel surfaces, Surface Science. 423 (1999) 1–11. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00892-9.

[114] P. Marcus, É. Protopopoff, V. Maurice, Surface Chemistry and Passivation of Metals and Alloys, in: Mechanics - Microstructure - Corrosion Coupling, Elsevier, 2019: pp. 91–120. https://doi.org/10.1016/B978-1-78548-309-7.50005-3.

[115] M. Nowicki, K. Wandelt, Metal–Electrolyte Interfaces: An Atomic View, in: K. Wandelt (Ed.), Surface and Interface Science, 1st ed., Wiley, 2020: pp. 517–731. https://doi.org/10.1002/9783527680603.ch57.

[116] X. Feaugas, J. Creus, R. Sabot, H. El Alami, D. Large, M. Sahal, C. Savall, C. Huvier, Influence d'un état mécanique sur la réactivité de surface en milieux aqueux des métaux c.f.c., in: PlastOx 2007 - Mécanismes et Mécanique des Interactions Plasticité - Environnement, EDP Sciences, Argelès-sur-Mer, France, 2009: pp. 221–236. https://doi.org/10.1051/ptox/2009016.

[117] C. Traisnel, A. Metsue, A. Oudriss, J. Bouhattate, X. Feaugas, Hydrogen solubility and diffusivity near surface of nickel single crystals: Some implications of elastic energy,

Computational Materials Science. 188 (2021) 110136. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110136.

[118] R. Tran, Z. Xu, B. Radhakrishnan, D. Winston, W. Sun, K.A. Persson, S.P. Ong, Surface energies of elemental crystals, Sci Data. 3 (2016) 160080. https://doi.org/10.1038/sdata.2016.80.

[119] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollár, The surface energy of metals, Surface Science. 411 (1998) 186–202. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00363-X.

[120] J.-Y. Lee, M.P.J. Punkkinen, S. Schönecker, Z. Nabi, K. Kádas, V. Zólyomi, Y.M. Koo, Q.-M. Hu, R. Ahuja, B. Johansson, J. Kollár, L. Vitos, S.K. Kwon, The surface energy and stress of metals, Surface Science. 674 (2018) 51–68. https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.03.008.

[121] K. Oura, M. Katayama, A.V. Zotov, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, Atomic Structure of Clean Surfaces, in: Surface Science, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003: pp. 171–194. https://doi.org/10.1007/978-3-662-05179-5_8.

[122] D.L. Adams, L.E. Petersen, C.S. Sorensen, Oscillatory relaxation of the Ni(110) surface: a LEED study, J. Phys. C: Solid State Phys. 18 (1985) 1753–1766. https://doi.org/10.1088/0022-3719/18/8/021.

[123] K. Christmann, F. Chehab, V. Penka, G. Ertl, Surface reconstruction and surface explosion phenomena in the nickel (110)/hydrogen system, Surface Science. 152–153 (1985) 356–366. https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90165-7.

[124] W. Moritz, R.J. Behm, G. Ertl, G. Kleinle, V. Penka, W. Reimer, M. Skottke, Relaxation and Reconstruction on Ni(110) and Pd(110) Induced by Adsorbed Hydrogen, in: J.F. van der Veen, M.A. Van Hove (Eds.), The Structure of Surfaces II, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1988: pp. 207–213. https://doi.org/10.1007/978-3-642-73343-7_34.

[125] A. Cornet, J.-P. Deville, Physique et ingénierie des surfaces., EDP sciences, Les Ulis, 1998.

[126] F. Jona, P.M. Marcus, Surface Structures from LEED: Metal Surfaces and Metastable Phases, in: J.F. van der Veen, M.A. Van Hove (Eds.), The Structure of Surfaces II, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1988: pp. 90–99. https://doi.org/10.1007/978-3-642-73343-7_16.

[127] G. Allan, J. Lopez, Influence of chemisorbed oxygen on nickel surface vibrations, Surface Science. 95 (1980) 214–226. https://doi.org/10.1016/0039-6028(80)90137-5.

[128] J.W.M. Frenken, R.G. Smeenk, J.F. van der Veen, Static and dynamic displacements of nickel atoms in clean and oxygen covered Ni(001) surfaces, Surface Science. 135 (1983) 147–163. https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90216-9.

[129] H.C. Lu, E.P. Gusev, E. Garfunkel, T. Gustafsson, A MEIS study of thermal effects on the Ni(111) surface, Surface Science. 352–354 (1996) 21–24. https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)01083-1.

[130] Y. Gauthier, R. Baudoing, Y. Joly, C. Gaubert, J. Rundgren, Multilayer relaxation of Ni(110) analysed by LEED and metric distances, J. Phys. C: Solid State Phys. 17 (1984) 4547–4558. https://doi.org/10.1088/0022-3719/17/25/017.

[131] M.L. Xu, S.Y. Tong, Multilayer relaxation for the clean Ni(110) surface, Phys. Rev. B. 31 (1985) 6332–6336. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.6332.

[132] M. Bott, M. Hohage, T. Michely, G. Comsa, Pt(111) reconstruction induced by enhanced Pt gas-phase chemical potential, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 1489–1492. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.1489.

[133] J.V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R.J. Behm, Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects, Phys. Rev. B. 42 (1990) 9307–9318. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.9307.

[134] M. Rachid Tchalala, H. Enriquez, A.J. Mayne, A. Kara, S. Roth, M.G. Silly, A. Bendounan, F. Sirotti, T. Greber, B. Aufray, G. Dujardin, M. Ait Ali, H. Oughaddou, Formation of one-dimensional self-assembled silicon nanoribbons on Au(110)-(2 × 1), Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 083107. https://doi.org/10.1063/1.4793536.

[135] L.A. Kibler, Preparation and Characterization of Noble Metal Single Crystal Electrode Surfaces, International Society of Electrochemistry. 14 (2003) 56.

[136] K. Oura, M. Katayama, A.V. Zotov, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, Structural Defects at Surfaces, in: Surface Science, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003: pp. 229–260. https://doi.org/10.1007/978-3-662-05179-5_10.

[137] C.-S. Wong, C.S. Wang, J.A. Whaley, J.D. Sugar, R.D. Kolasinski, K. Thürmer, How oxygen passivates polycrystalline nickel surfaces, J. Chem. Phys. 155 (2021) 094701. https://doi.org/10.1063/5.0060352.

[138] J. Greeley, M. Mavrikakis, Surface and Subsurface Hydrogen: Adsorption Properties on Transition Metals and Near-Surface Alloys, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 3460–3471. https://doi.org/10.1021/jp046540q.

[139] M.S. Hofman, D.Z. Wang, Y. Yang, B.E. Koel, Interactions of incident H atoms with metal surfaces, Surface Science Reports. 73 (2018) 153–189. https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2018.06.001.

[140] G. Jerkiewicz, Hydrogen sorption at/in electrodes, Progress in Surface Science. 57 (1998) 137–186. https://doi.org/10.1016/S0079-6816(98)00015-X.

[141] T. Mitsui, M.K. Rose, E. Fomin, D.F. Ogletree, M. Salmeron, Dissociative hydrogen adsorption on palladium requires aggregates of three or more vacancies, Nature. 422 (2003) 705–707. https://doi.org/10.1038/nature01557.

[142] M. Pozzo, D. Alfè, Hydrogen dissociation and diffusion on transition metal (=Ti, Zr, V, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag)-doped Mg(0001) surfaces, International Journal of Hydrogen Energy. 34 (2009) 1922–1930. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.109.

[143] S. Sakong, A. Groß, Dissociative adsorption of hydrogen on strained Cu surfaces, Surface Science. 525 (2003) 107–118. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)02550-5.

[144] G. Ertl, Elementary Processes at Gas/Metal Interfaces, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15 (1976) 391–400. https://doi.org/10.1002/anie.197603911.

[145] H. Jonsson, Simulation of surface processes, Proceedings of the National Academy of Sciences. 108 (2011) 944–949. https://doi.org/10.1073/pnas.1006670108.

[146] E. Skúlason, G.S. Karlberg, J. Rossmeisl, T. Bligaard, J. Greeley, H. Jónsson, J.K. Nørskov, Density functional theory calculations for the hydrogen evolution reaction in an electrochemical double layer on the Pt(111) electrode, Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 3241–3250. https://doi.org/10.1039/B700099E.

[147] K. Christmann, Adsorption of Hydrogen, in: K. Wandelt (Ed.), Surface and Interface Science, 1st ed., Wiley, 2016: pp. 255–356. https://doi.org/10.1002/9783527680573.ch36.

[148] B. Bhatia, D.S. Sholl, Chemisorption and diffusion of hydrogen on surface and subsurface sites of flat and stepped nickel surfaces, The Journal of Chemical Physics. 122 (2005) 204707. https://doi.org/10.1063/1.1902943.

[149] K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, M. Neumann, Adsorption of hydrogen on nickel single crystal surfaces, The Journal of Chemical Physics. 60 (1974) 4528–4540. https://doi.org/10.1063/1.1680935.

[150] J. Greeley, M. Mavrikakis, A first-principles study of surface and subsurface H on and in Ni(111): diffusional properties and coverage-dependent behavior, Surface Science. 540 (2003) 215–229. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00790-8.

[151] Y.Y. Huang, Y.C. Zhou, Y. Pan, Effects of hydrogen adsorption on the surface-energy anisotropy of nickel, Physica B: Condensed Matter. 405 (2010) 1335–1338. https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.11.082.

[152] E. Protopopoff, P. Marcus, Surface Effects on Hydrogen Entry into Metals, in: Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Second Edition, Marcel Dekker, New York, 2002: pp. 53–56.

[153] B. Baroux, Interactions métal-eau, in: La corrosion des métaux - passivité et corrosion localisée, 2014: pp. 27–34. https://login.proxy.bib.uottawa.ca/login?url=http://www.numilog.com/bibliotheque/BU-Ottawa/fiche_livre.asp?idprod=385590 (accessed February 10, 2022).

[154] D.R. Hamann, Hydrogen vibrations at transition metal surfaces, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 44 (1987) 1–16. https://doi.org/10.1016/0368-2048(87)87002-0.

[155] T.N. Truong, D.G. Truhlar, The effects of steps, coupling to substrate vibrations, and surface coverage on surface diffusion rates and kinetic isotope effects: Hydrogen diffusion on Ni, The Journal of Chemical Physics. 93 (1990) 2125–2138. https://doi.org/10.1063/1.459038.

[156] A.M. Baró, H. Ibach, H.D. Bruchmann, Vibrational modes of hydrogen adsorbed on Pt(111): Adsorption site and excitation mechanism, Surface Science. 88 (1979) 384–398. https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90082-7.

[157] B. Poelsema, L.K. Verheij, G. Comsa, Temperature dependency of the initial sticking probability of H2 and CO on Pt(111), Surface Science. 152–153 (1985) 496–504. https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90181-5.

[158] A.V. Hamza, R.J. Madix, Dynamics of the dissociative adsorption of hydrogen on nickel(100), J. Phys. Chem. 89 (1985) 5381–5386. https://doi.org/10.1021/j100271a014.

[159] A. Winkler, K.D. Rendulic, Adsorption kinetics for hydrogen adsorption on nickel and coadsorption of hydrogen and oxygen, Surface Science. 118 (1982) 19–31. https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90010-3.

[160] K. Christmann, The interaction of hydrogen with metal surfaces of two-fold symmetry, Molecular Physics. 66 (1989) 1–50. https://doi.org/10.1080/00268978900100011.

[161] G. Kresse, Dissociation and sticking of H 2 on the Ni(111), (100), and (110) substrate, Phys. Rev. B. 62 (2000) 8295–8305. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.8295.

[162] H.J. Robota, W. Vielhaber, M.C. Lin, J. Segner, G. Ertl, Dynamics of interaction of H2 and D2 with Ni(110) and Ni(111) surfaces, Surface Science. 155 (1985) 101–120. https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90407-8.

[163] K. Christmann, Interaction of hydrogen with solid surfaces, Surface Science Reports. 9 (1988) 1–163. https://doi.org/10.1016/0167-5729(88)90009-X.

[164] J. Lapujoulade, K.S. Neil, Chemisorption of Hydrogen on the (111) Plane of Nickel, The Journal of Chemical Physics. 57 (1972) 3535–3545. https://doi.org/10.1063/1.1678790.

[165] J. Lapujoulade, K. Lapujoulade, S. Neil, Étude de la chimisorption de l'hydrogène sur la face (110) du nickel par désorption thermique pulsée, J. Chim. Phys. 70 (1973) 798–804. https://doi.org/10.1051/jcp/1973700798.

[166] Th. Kammler, S. Wehner, J. Küppers, Interaction of thermal H atoms with Ni(100)□H surfaces: through surface penetration and adsorbed hydrogen abstraction, Surface Science. 339 (1995) 125–134. https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00584-6.

[167] P. Ferrin, S. Kandoi, A.U. Nilekar, M. Mavrikakis, Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study, Surface Science. 606 (2012) 679–689. https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.12.017.

[168] K. Christmann, Adsorption of Hydrogen on a Nickel (100) Surface, Zeitschrift Für Naturforschung A. 34 (1979) 22–29. https://doi.org/10.1515/zna-1979-0105.

[169] K. Christmann, R.J. Behm, G. Ertl, M.A. Van Hove, W.H. Weinberg, Chemisorption geometry of hydrogen on Ni(111): Order and disorder, The Journal of Chemical Physics. 70 (1979) 4168–4184. https://doi.org/10.1063/1.438041.

[170] W. Reimer, V. Penka, M. Skottke, R.J. Behm, G. Ertl, W. Moritz, A LEED analysis of the(2 X 1)H-Ni(ll0) structure, Surface Science. 186 (1987) 10.

[171] T. Engel, K.H. Rieder, A molecular-beam diffraction study of H2 adsorption on Ni(ll0), Surface Science. 109 (1981) 27.

[172] R. Wortman, R. Gomer, R. Lundy, Adsorption and Diffusion of Hydrogen on Nickel, The Journal of Chemical Physics. 27 (1957) 1099–1107. https://doi.org/10.1063/1.1743938.

[173] T.-S. Lin, R. Gomer, Diffusion of 1H and 2H on the Ni(111) and (100) planes, Surface Science. 255 (1991) 41–60. https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90010-P.

[174] G.X. Cao, E. Nabighian, X.D. Zhu, Diffusion of Hydrogen on Ni(111) over a Wide Range of Temperature: Exploring Quantum Diffusion on Metals, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 3696–3699. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.3696.

[175] M. Duportal, Impact de la concentration en hydrogène sur les processus de dissolution et de passivation d'un acier inoxydable austénitique, Thesis manuscript, La Rochelle University, n.d.

[176] F. Bedioui, S. Griveau, Voltampérométrie sur électrode solide - Perfectionnement des performances, Techniques d'analyse. (2015). https://doi.org/10.51257/a-v2-p2128.

[177] B.E. Conway, G. Jerkiewicz, Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the 'volcano curve' for cathodic H2 evolution kinetics, Electrochimica Acta. 45 (2000) 4075–4083. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00523-5.

[178] R. Parsons, The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen, Trans. Faraday Soc. 54 (1958) 1053. https://doi.org/10.1039/tf9585401053.

[179] J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandelov, U. Stimming, Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) J23. https://doi.org/10.1149/1.1856988.

[180] S. Trasatti, Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 39 (1972) 163–184. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80485-6.

[181] P. Quaino, F. Juarez, E. Santos, W. Schmickler, Volcano plots in hydrogen electrocatalysis – uses and abuses, Beilstein J. Nanotechnol. 5 (2014) 846–854. https://doi.org/10.3762/bjnano.5.96.

[182] E. Skúlason, V. Tripkovic, M.E. Björketun, S. Gudmundsdóttir, G. Karlberg, J. Rossmeisl, T. Bligaard, H. Jónsson, J.K. Nørskov, Modeling the Electrochemical Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions on the Basis of Density Functional Theory Calculations, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 18182–18197. https://doi.org/10.1021/jp1048887.

[183] E. Deltombe, N. De Zoubov, M. Pourbaix, Section 12.3 Nickel, in: M. Pourbaix (Ed.), Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd ed., National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, n.d.: p. 1974.

[184] R.J. Nichols, A. Bewick, Spectroscopic identification of the adsorbed intermediate in hydrogen evolution on platinum, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 243 (1988) 445–453. https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)80047-0.

[185] K.S. Pitzer, R.N. Roy, L.F. Silvester, Thermodynamics of electrolytes. 7. Sulfuric acid, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 4930–4936. https://doi.org/10.1021/ja00457a008.

[186] M.C. Petit, A. Casanova, A. Jouanneau, Role et influence des ions H SO4− sur la corrosion du nickel en milieu sulfurique, Materials Chemistry. 4 (1979) 67–80. https://doi.org/10.1016/0390-6035(79)90095-6.

[187] I. Garz, U. Häfke, Der Einflu der Metallstruktur auf das Passivierungsverhalten von Nickel, Corrosion Science. 11 (1971) 329–336. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(71)80115-4.

[188] A. Jouanneau, Elaboration d'un modèle électrochimique représentant le comportement anodique en milieu acide. Données expérimentales et simulation en régimes stationnaires et non stationnaires., Thesis manuscript, Bordeaux University, 1979.

[189] A. Lasia, Mechanism and kinetics of the hydrogen evolution reaction, International Journal of Hydrogen Energy. 44 (2019) 19484–19518. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.183.

[190] A. Lasia, Hydrogen evolution reaction, in: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, H. Yokokawa (Eds.), Handbook of Fuel Cells, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2003: p. f204033. https://doi.org/10.1002/9780470974001.f204033.

[191] B.E. Conway, L. Bai, Determination of adsorption of OPD H species in the cathodic hydrogen evolution reaction at Pt in relation to electrocatalysis, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 198 (1986) 149–175. https://doi.org/10.1016/0022-0728(86)90033-1.

[192] B.E. Conway, R.E. White, Bockris, Modern aspects of electrochemistry, Plenum Press, New York, 1985.

[193] L. Gao, B.E. Conway, Absorption and adsorption of H in the H2 evolution reaction and the effects of co-adsorbes poisons, (n.d.) 13.

[194] J. Tamm, L. Tamm, J. Arol'd, Cathodic Hydrogen Evolution on Nickel in Acidic Environment, Russian Journal of Electrochemistry. 40 (2004) 1152–1155. https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000048647.12787.bb.

[195] N. Krstajic, M. Popovic, B. Grgur, M. Vojnovic, On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution Part I. The mechanism, Journal of Electroanalytical Chemistry. (2001) 11.

[196] A. Lasia, A. Rami, Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 294 (1990) 123–141. https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)87140-F.

[197] S.A.S. Machado, L.A. Avaca, The hydrogen evolution reaction on nickel surfaces stabilized by H-absorption, Electrochimica Acta. 39 (1994) 1385–1391. https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)E0003-I.

[198] J.-P. Diard, B. LeGorrec, S. Maximovitch, Etude de l'activation du degagement d'hydrogene sur electrode d'oxyde de nickel par spectroscopie d'impedance, Electrochimica Acta. 35 (1990) 1099–1108. https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)90049-6.

[199] J.G. Highfield, E. Claude, K. Oguro, Electrocatalytic synergism in Ni/Mo cathodes for hydrogen evolution in acid medium: a new model, Electrochimica Acta. 44 (1999) 2805–2814. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00403-4.

[200] A. Damjanovic, Temperature dependence of symmetry factors and the significance of experimental activation energies, J. Electroanal. Chem. (1993) 57–77.

[201] B.E. Conway, D.F. Tessier, D.P. Wilkinson, Experimental evidence for the potential-dependence of entropy of activation in electrochemical reactions in relations to the temperature-dependence of tafel slopes, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 199 (1986) 249–269. https://doi.org/10.1016/0022-0728(86)80002-X.

[202] N.M. Marković, B.N. Grgur, P.N. Ross, Temperature-Dependent Hydrogen Electrochemistry on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Acid Solutions, J. Phys. Chem. B. 101 (1997) 5405–5413. https://doi.org/10.1021/jp970930d.

[203] J. Arold, J. Tamm, Hydrogen overvoltage at the low-index faces of nickel single-crystals in sulfuric-acid-solutions, Soviet Electrochemistry. 25 (1989) 369–371.

[204] J. Barber, S. Morin, B.E. Conway, Specificity of the kinetics of H2 evolution to the structure of single-crystal Pt surfaces, and the relation between opd and upd H, Journal of Electroanalytical Chemistry. 446 (1998) 125–138. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00652-9.

[205] L. Verchère, I. Aubert, O. Devos, Influence of the crystallographic orientation on the electrochemical reactivity measured by Scanning Electrochemical Microscopy on nickel-based alloy 600, Electrochimica Acta. 313 (2019) 292–302. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.026.

[206] P.H. Pumphrey, On the boundary conditions for hydrogen permeation through cathodically charged iron and mild steel, Scripta Metallurgica. 14 (1980) 695–701. https://doi.org/10.1016/0036-9748(80)90272-0.

[207] B.G. Pound, Electrochemical Techniques to Study Hydrogen Ingress in Metals, in: Modern Aspects of Electrochemistry, Springer US, Boston, MA, 1993.

[208] R.J. Behm, V. Penka, M. -G. Cattania, K. Christmann, G. Ertl, Evidence for "'subsurface"' hydrogen on Pd(110): An intermediate between chemisorbed and dissolved species, The Journal of Chemical Physics. 78 (1983) 7486–7490. https://doi.org/10.1063/1.444739.

[209] A. Golchet, J.M. White, On the mechanism of subsurface hydrogen formation on Ni(111), Chemical Physics Letters. 175 (1990) 143–148. https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)85533-I.

[210] K.J. Maynard, A.D. Johnson, S.P. Daley, S.T. Ceyer, A new mechanism for absorption: collision-induced absorption, Faraday Discuss. Chem. Soc. 91 (1991) 437. https://doi.org/10.1039/dc9919100437.

[211] A.D. Johnson, K.J. Maynard, S.P. Daley, Q.Y. Yang, S.T. Ceyer, Hydrogen embedded in Ni: Production by incident atomic hydrogen and detection by high-resolution electron energy loss, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 927–930. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.927.

[212] V. Ledentu, W. Dong, P. Sautet, Heterogeneous Catalysis through Subsurface Sites, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 1796–1801. https://doi.org/10.1021/ja983975g.

[213] S.T. Ceyer, The Unique Chemistry of Hydrogen beneath the Surface: Catalytic Hydrogenation of Hydrocarbons, Acc. Chem. Res. 34 (2001) 737–744. https://doi.org/10.1021/ar970030f.

[214] A.D. Johnson, S.P. Daley, A.L. Utz, S.T. Ceyer, The Chemistry of Bulk Hydrogen: Reaction of Hydrogen Embedded in Nickel with Adsorbed CH_3, Science. 257 (1992) 223–225. https://doi.org/10.1126/science.257.5067.223.

[215] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, Theoretical calculations of CH4 and H2 associative desorption from Ni(111): Could subsurface hydrogen play an important role?, The Journal of Chemical Physics. 124 (2006) 044706. https://doi.org/10.1063/1.2161193.

[216] D. Connétable, Y. Wang, 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 (2014) 211–220. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.094.

[217] W. Lin, K.M. Stocker, G.C. Schatz, Reducing CO2 to CO and H2O on Ni(110): The Influence of Subsurface Hydrogen, J. Phys. Chem. C. 120 (2016) 23061–23068. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07849.

[218] D. Connétable, P. Maugis, Hydrogen diffusivity and solubility in stressed fcc crystals, Journal of Alloys and Compounds. 879 (2021) 160425. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160425.

[219] G. Alefeld, Hydrogen in metals. 1: Basic properties, Springer, Berlin, 1978.

[220] J. Greeley, W.P. Krekelberg, M. Mavrikakis, Strain-Induced Formation of Subsurface Species in Transition Metals, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 4296–4300. https://doi.org/10.1002/anie.200454062.

[221] A. Lasia, On the mechanism of the hydrogen absorption reaction, Journal of Electroanalytical Chemistry. 593 (2006) 159–166. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.03.049.

[222] R.A. Ciufo, S. Han, M.E. Floto, J.E. Eichler, G. Henkelman, C.B. Mullins, Hydrogen desorption from the surface and subsurface of cobalt, Phys. Chem. Chem. Phys. 22 (2020) 15281–15287. https://doi.org/10.1039/D0CP02410D.

[223] G. Peng, S.J. Sibener, G.C. Schatz, M. Mavrikakis, CO2 hydrogenation to formic acid on Ni(110), Surface Science. (2012) 6.

[224] Z. Szklarska-Smialowska, M. Smialowski, Electrochemical Study of the Nickel-Hydrogen System, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 444. https://doi.org/10.1149/1.2425783.

[225] B. Baranowski, S.M. Filipek, 45 Years of nickel hydride—History and perspectives, Journal of Alloys and Compounds. 404–406 (2005) 2–6. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.102.

[226] M. Lagos, G. Martinez, I.K. Schuller, Kinetics of hydrogen absorption in transition metals and subsurface bonding, Phys. Rev. B. 29 (1984) 5979–5981. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.5979.

[227] A. Oudriss, S. Le Guernic, Z. Wang, B. Osman Hoch, J. Bouhattate, E. Conforto, Z. Zhu, D.S. Li, X. Feaugas, Meso-scale anisotropic hydrogen segregation near grain-boundaries in polycrystalline nickel characterized by EBSD/SIMS, Materials Letters. 165 (2016) 217–222. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.016.

[228] G. Hachet, Multi-scale investigation of the consequences of hydrogen on the mechanical response of cyclically strained nickel single crystal, Thesis manuscript, La Rochelle University, 2018.

[229] T. Zakroczymski, Electrochemical determination of hydrogen in metals, Journal of Electroanalytical Chemistry. 475 (1999) 82–88. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00355-1.

[230] T. Zakroczymski, Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals, Electrochimica Acta. 51 (2006) 2261–2266. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.151.

[231] J.O. Bockris, M.A. genshaw, M. Fullenwider, The electro-permeation of hydrogen into metals, Electrochimica Acta. 15 (1970) 47–60. https://doi.org/10.1016/0013-4686(70)90006-X.

[232] M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski, The Mechanism of Hydrogen Evolution on Iron in Acid Solutions by Determination of Permeation Rates, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 619. https://doi.org/10.1149/1.2426195.

[233] M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski, The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium, Proc. R. Soc. Lond. A. 270 (1962) 90–102. https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0205.

[234] S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, H. Marchebois, Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe–C–Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 71 (2010) 1467–1479. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.07.017.

[235] J.T. Fourie, Sub-surface dislocation structure of deformed copper, Philosophical Magazine. 21 (1970) 977–985. https://doi.org/10.1080/14786437008238485.

[236] J.P. Hirth, J. Lothe, Theory of dislocations, 2nd ed, Wiley, New York, 1982.

[237] D. Hull, D.J. Bacon, Introduction to Dislocations, Elsevier, 2011. https://doi.org/10.1016/C2009-0-64358-0.

[238] J. Polák, J. Man, Fatigue crack initiation – The role of point defects, International Journal of Fatigue. 65 (2014) 18–27. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2013.10.016.

[239] X. Feaugas, P. Pilvin, A Polycrystalline Approach to the Cyclic Behaviour of f.c.c. Alloys - Intra-Granular Heterogeneity, Adv. Eng. Mater. 11 (2009) 703–709. https://doi.org/10.1002/adem.200900039.

[240] 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 (1999) 3617–3632. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00222-0.

[241] N. Saintier, M. El May, G. Odemer, G. Hénaff, C. Bosch, X. Feaugas, T. Couvant, Corrosion and Hydrogen Fatigue at Different Scales, in: Mechanics - Microstructure - Corrosion Coupling, Elsevier, 2019: pp. 385–411. https://doi.org/10.1016/B978-1-78548-309-7.50017-X.

[242] P. Li, S.X. Li, Z.G. Wang, Z.F. Zhang, Fundamental factors on formation mechanism of dislocation arrangements in cyclically deformed fcc single crystals, Progress in Materials Science. 56 (2011) 328–377. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.12.001.

[243] Z.S. Basinski, S.J. Basinski, Fundamental aspects of low amplitude cyclic deformation in face-centred cubic crystals, Progress in Materials Science. 36 (1992) 89–148. https://doi.org/10.1016/0079-6425(92)90006-S.

[244] H.S. Ho, M. Risbet, X. Feaugas, On the unified view of the contribution of plastic strain to cyclic crack initiation: Impact of the progressive transformation of shear bands to persistent slip bands, Acta Materialia. 85 (2015) 155–167. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.11.020.

[245] J.I. Dickson, J. Boutin, L. Handfield, A comparison of two simple methods for measuring cyclic internal and effective stresses, Materials Science and Engineering. 64 (1984) L7–L11. https://doi.org/10.1016/0025-5416(84)90083-1.

[246] H. Mughrabi, F. Ackermann, K. Herz, Fatigue Mechanisms, 675 (1979) 69.

[247] S. Suresh, Fatigue of materials, 2nd ed, Cambridge University Press, Cambridge ; New York, 1998.

[248] D. Hull, D.J. Bacon, Defects in Crystals, in: Introduction to Dislocations, Elsevier, 2011: pp. 1–20. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096672-4.00001-3.

[249] M. Gouné, É. Andrieu, Y. Bréchet, A. Deschamps, J. Douin, M. Fivel, A. Poulon-Quintin, The Basics to Better Understand Couplings in Physical Metallurgy, in: Mechanics - Microstructure - Corrosion Coupling, Elsevier, 2019: pp. 25–48. https://doi.org/10.1016/B978-1-78548-309-7.50002-8.

[250] M. Landeiro Dos Reis, Etude de l'interaction dislocation - amas ´ de lacunes par simulations numeriques, Thesis manuscript, Paris Saclay University, 2019.

[251] D. Hull, D.J. Bacon, Movement of Dislocations, in: Introduction to Dislocations, Elsevier, 2011: pp. 43–62. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096672-4.00003-7.

[252] H. Haddou, M. Risbet, G. Marichal, X. Feaugas, The effects of grain size on the cyclic deformation behaviour of polycrystalline nickel, Materials Science and Engineering: A. 379 (2004) 102–111. https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.12.069.

[253] O.B. Pedersen, Overview no. 89 Mechanism maps for cyclic plasticity and fatigue of single phase materials, Acta Metallurgica et Materialia. 38 (1990) 1221–1239. https://doi.org/10.1016/0956-7151(90)90194-L.

[254] H. Mughrabi, Dislocation clustering and long-range internal stresses in monotonically and cyclically deformed metal crystals, Rev. Phys. Appl. (Paris). 23 (1988) 367–379. https://doi.org/10.1051/rphysap:01988002304036700.

[255] J. Man, K. Obrtlík, J. Polák, Extrusions and intrusions in fatigued metals. Part 1. State of the art and history†, Philosophical Magazine. 89 (2009) 1295–1336. https://doi.org/10.1080/14786430902917616.

[256] C. Buque, Dislocation structures and cyclic behaviour of [011] and [-111]-oriented nickel single crystals, International Journal of Fatigue. 23 (2001) 671–678. https://doi.org/10.1016/S0142-1123(01)00032-9.

[257] T. Magnin, J. Driver, J. Lepinoux, L.P. Kubin, Aspects microstructuraux de la déformation cyclique dans les métaux et alliages C.C. et C.F.C. II. — Saturation cyclique et localisation de la déformation, Rev. Phys. Appl. (Paris). 19 (1984) 483–502. https://doi.org/10.1051/rphysap:01984001907048300.

[258] A. Oudriss, X. Feaugas, Length scales and scaling laws for dislocation cells developed during monotonic deformation of (001) nickel single crystal, International Journal of Plasticity. 78 (2016) 187–202. https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2015.11.003.

[259] X.W. Li, Z.G. Wang, S.X. Li, Survey of plateau behaviour in the cyclic stress-strain curve of copper single crystals, Philosophical Magazine Letters. 79 (1999) 715–719. https://doi.org/10.1080/095008399176760.

[260] P. Li, Z.F. Zhang, X.W. Li, S.X. Li, 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 (2009) 4845–4854. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.06.048.

[261] K. Mecke, C. Blochwitz, Saturation Dislocation Structures in Cyclically Deformed Nickel Single Crystals of Different Orientations, Cryst. Res. Technol. 17 (1982) 743–758. https://doi.org/10.1002/crat.2170170610.

[262] B. Gong, Z. Wang, D. Chen, Z. Wang, Investigation of macro deformation bands in fatigued [001] Cu single crystals by electron channeling contrast technique, Scripta Materialia. 37 (1997) 1605–1610. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(97)00279-0.

[263] G. Hachet, A. Oudriss, A. Barnoush, R. Milet, D. Wan, A. Metsue, X. Feaugas, The influence of hydrogen on cyclic plasticity of oriented nickel single crystal. Part I: Dislocation organisations and internal stresses, International Journal of Plasticity. 126 (2020) 102611. https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2019.09.017.

[264] G. Bouteau, Etude de la microstructure et de la concentration de lacunes dans le nickel monocristallin déformé en fatigue - Master thesis under the supervision of A. Oudriss and X. Feaugas at the LaSIE laboratory, Université de Nantes, 2013.

[265] K. Mecke, C. Blochwítz, V. Kremling, The Development of the Dislocation Structures during the Fatigue Process of F.C.C. Single Crystals, Cryst. Res. Technol. 17 (1982) 1557–1570. https://doi.org/10.1002/crat.2170171219.

[266] U. Essmann, U. Gösele, H. Mughrabi, A model of extrusions and intrusions in fatigued metals I. Point-defect production and the growth of extrusions, Philosophical Magazine A. 44 (1981) 405–426. https://doi.org/10.1080/01418618108239541.

[267] J. Polák, On the role of point defects in fatigue crack initiation, Materials Science and Engineering. 92 (1987) 71–80. https://doi.org/10.1016/0025-5416(87)90157-1.

[268] J. Polák, M. Sauzay, Growth of extrusions in localized cyclic plastic straining, Materials Science and Engineering: A. 500 (2009) 122–129. https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.09.022.

[269] D. Hull, D.J. Bacon, Jogs and the Intersection of Dislocations, in: Introduction to Dislocations, Elsevier, 2011: pp. 137–155. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096672-4.00007-4.

[270] J.J. Gilman, Influence of dislocation dipoles on physical properties, Discuss. Faraday Soc. 38 (1964) 123. https://doi.org/10.1039/df9643800123.

[271] U. Essmann, H. Mughrabi, Annihilation of dislocations during tensile and cyclic deformation and limits of dislocation densities, Philosophical Magazine A. 40 (1979) 731–756. https://doi.org/10.1080/01418617908234871.

[272] B. Tippelt, J. Breitschneider, P. Hähner, The Dislocation Microstructure of Cyclically Deformed Nickel Single Crystals at Different Temperatures, Phys. Stat. Sol. (a). 163 (1997) 11–26. https://doi.org/10.1002/1521-396X(199709)163:1<11::AID-PSSA11>3.0.CO;2-X.

[273] H. Wang, D.S. Xu, D. Rodney, P. Veyssière, R. Yang, Atomistic investigation of the annihilation of non-screw dislocation dipoles in Al, Cu, Ni and γ -TiAl, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 21 (2013) 025002. https://doi.org/10.1088/0965-0393/21/2/025002.

[274] J. Polák, Mechanisms and kinetics of the early fatigue damage in crystalline materials, Materials Science and Engineering: A. 468–470 (2007) 33–39. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.06.148.

[275] A.M. Hussein, J.A. El-Awady, Surface roughness evolution during early stages of mechanical cyclic loading, International Journal of Fatigue. 87 (2016) 339–350. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2016.02.022.

[276] M. Risbet, X. Feaugas, Some comments about fatigue crack initiation in relation to cyclic slip irreversibility, Engineering Fracture Mechanics. 75 (2008) 3511–3519. https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2007.04.014.

[277] J. Man, P. Klapetek, O. Man, A. Weidner†, K. Obrtlík, J. Polák, Extrusions and intrusions in fatigued metals. Part 2. AFM and EBSD study of the early growth of extrusions and intrusions in 316L steel fatigued at room temperature, Philosophical Magazine. 89 (2009) 1337–1372. https://doi.org/10.1080/14786430902917624.

[278] S. Lavenstein, Y. Gu, D. Madisetti, J.A. El-Awady, The heterogeneity of persistent slip band nucleation and evolution in metals at the micrometer scale, Science. 370 (2020) eabb2690. https://doi.org/10.1126/science.abb2690.

[279] M.D. Sangid, The physics of fatigue crack initiation, International Journal of Fatigue. 57 (2013) 58–72. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2012.10.009.

[280] H. Mughrabi, On the life-controlling microstructural fatigue mechanisms in ductile metals and alloys in the gigacycle regime, Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures. 22 (1999) 633–641. https://doi.org/10.1046/j.1460-2695.1999.00186.x.

[281] T. Magnin, C. Bosch, K. Wolski, D. Delafosse, Cyclic plastic deformation behaviour of Ni single crystals oriented for single slip as a function of hydrogen content, Materials Science and Engineering: A. 314 (2001) 7–11. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01920-1.

[282] M. Wen, S. Fukuyama, K. Yokogawa, Hydrogen-affected cross-slip process in fcc nickel, Phys. Rev. B. 69 (2004) 174108. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.174108.

[283] M. Wen, S. Fukuyama, K. Yokogawa, Cross-slip process in fcc nickel with hydrogen in a stacking fault: An atomistic study using the embedded-atom method, Phys. Rev. B. 75 (2007) 144110. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.144110.

[284] G. Hachet, A. Metsue, A. Oudriss, X. Feaugas, The influence of hydrogen on cyclic plasticity of oriented nickel single crystal. Part II: Stability of edge dislocation dipoles, International Journal of Plasticity. 129 (2020) 102667. https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2020.102667.

[285] G. Hachet, A. Oudriss, A. Barnoush, T. Hajilou, D. Wang, A. Metsue, X. Feaugas, Antagonist softening and hardening effects of hydrogen investigated using nanoindentation on cyclically pre-strained nickel single crystal, Materials Science and Engineering: A. 803 (2021) 140480. https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140480.

[286] J.-L. Farvacque, Initiation à la théorie quantique des solides: niveau M, Ellipses, Paris, 2009.

[287] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136 (1964) B864–B871. https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864.

[288] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140 (1965) A1133–A1138. https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133.

[289] A. Metsue, Modélisation des structures de coeurs des dislocations dans les ménireaux du manteau terrestre à l'aide du modèle de Peierls-Nabarro, Thesis manuscript, Université Lille 1 Sciences et Technologies, 2010.

[290] P. Ziesche, S. Kurth, J.P. Perdew, Density functionals from LDA to GGA, Computational Materials Science. 11 (1998) 122–127. https://doi.org/10.1016/S0927-0256(97)00206-1.

[291] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566–569. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566.

[292] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865.

[293] I.-K. Suh, H. Ohta, Y. Waseda, High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction, J Mater Sci. 23 (1988) 757–760. https://doi.org/10.1007/BF01174717.

[294] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Iterative minimizarion technoiques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients, Reviews of Modern Physics. 64 (1992) 1045. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045.

[295] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B. 13 (1976) 5188–5192. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188.

[296] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B. 50 (1994) 17953–17979. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953.

[297] 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. Fabris, G. 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, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, J. Phys.: Condens. Matter. 21 (2009) 395502. https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502.

[298] A. Stukowski, Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization Tool, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 18 (2010) 015012. https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012.

[299] A. Metsue, A. Oudriss, 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 (2018) 144–152. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.05.013.

[300] D. Sheppard, R. Terrell, G. Henkelman, Optimization methods for finding minimum energy paths, The Journal of Chemical Physics. 128 (2008) 134106. https://doi.org/10.1063/1.2841941.

[301] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, The Journal of Chemical Physics. 113 (2000) 9901–9904. https://doi.org/10.1063/1.1329672.

[302] H. Jónsson, G. Mills, K.W. Jacobsen, Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions, in: Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations, World Scientific, 1998: pp. 385–404.

http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789812839664_0016 (accessed June 19, 2020).

[303] P. Ganster, Méthodes dynamiques (Phonons) Modes de vibration, (2015) 76.

[304] D. Alfè, PHON: A program to calculate phonons using the small displacement method, Computer Physics Communications. 180 (2009) 2622–2633. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.03.010.

[305] A. Oganov, Computer Simulation Studies of Minerals, Thesis manuscript, University College London, 2002. https://uspex-team.org/static/file/Thesis-whole.pdf.

[306] B. Fultz, Vibrational thermodynamics of materials, Progress in Materials Science. 55 (2010) 247–352. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2009.05.002.

[307] A. Allard, Étude ab-initio des phonons du graphène sur substrats métalliques, (2011) 127.

[308] R.M. Hanson, *Jmol* – a paradigm shift in crystallographic visualization, J Appl Crystallogr. 43 (2010) 1250–1260. https://doi.org/10.1107/S0021889810030256.

[309] Jmol : an open-source Java viewer for chemical structures in 3D, (n.d.). http://www.jmol.org/.

[310] C. Becquart, C. Domain, M. Fivel, M. Perez, L. Thuinet, Modeling Tools: From the Atom to the Macroscopic Scale, in: Mechanics - Microstructure - Corrosion Coupling, Elsevier, 2019: pp. 145–168. https://doi.org/10.1016/B978-1-78548-309-7.50007-7.

[311] M.S. Daw, M.I. Baskes, Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, Phys. Rev. B. 29 (1984) 6443–6453. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.6443.

[312] S.A. Etesami, E. Asadi, Molecular dynamics for near melting temperatures simulations of metals using modified embedded-atom method, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 112 (2018) 61–72. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.09.001.

[313] Y. Zhang, R. Ashcraft, M.I. Mendelev, C.Z. Wang, K.F. Kelton, Experimental and molecular dynamics simulation study of structure of liquid and amorphous Ni62Nb38 alloy, J. Chem. Phys. 145 (2016) 204505. https://doi.org/10.1063/1.4968212.

[314] Y. Zuo, A spectral neighbor analysis potential for Ni developed by Yunxing Zuo v000, (2020). https://doi.org/10.25950/F6D26393.

[315] S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, Journal of Computational Physics. 117 (1995) 1–19. https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039.

[316] A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger, D.S. Bolintineanu, W.M. Brown, P.S. Crozier, P.J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S.G. Moore, T.D. Nguyen, R. Shan, M.J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, S.J. Plimpton, LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at

the atomic, meso, and continuum scales, Computer Physics Communications. 271 (2022) 108171. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171.

[317] M.I. Baskes, X. Sha, J.E. Angelo, N.R. Moody, Trapping of hydrogen to lattice defects in nickel, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 5 (1997) 651–652. https://doi.org/10.1088/0965-0393/5/6/007.

[318] M. Landeiro Dos Reis, A. Oudriss, J. Bouhattate, X. Feaugas, Article in progress, (2022).

[319] E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, P. Gumbsch, Structural Relaxation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 170201. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.170201.

[320] W. Cai, J. Li, S. Yip, Molecular Dynamics, in: Comprehensive Nuclear Materials, 2012: pp. 249–265. http://micro.stanford.edu/~caiwei/papers/Cai_Li_Yip_CNM_Chapter_MD_2012.pdf.

[321] D. Large, Influence d'un champ mécanique sur la réactivité anodique du nickel polycristallin en milieu H2SO4 : une démarche in situ, Thesis manuscript, La Rochelle University, 2007.

[322] M. Sahal, Influence d'une pré-déformation plastique sur la réactivité anodique du nickel polycristallin dans le milieu acide sulfurique, Thesis manuscript, La Rochelle University, 2006.

[323] Ya.B. Skuratnik, A.E. Kozachinskii, A.P. Pchelnikov, V.V. Losev, Effect of the absorption of hydrogen by nickel on its anodic dissolution and corrosion in acidic solutions, Journal of Electroanalytical Chemistry. 366 (1994) 311–316. https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)03108-2.

[324] B.G. Pound, Potentiostatic pulse technique to determine the efficiency of hydrogen absorption by alloys, J Appl Electrochem. 21 (1991) 967–972. https://doi.org/10.1007/BF01077581.

[325] M. Duportal, A. Oudriss, X. Feaugas, C. Savall, On the Estimation of the Diffusion Coefficient and Distribution of Hydrogen in Stainless Steel, SSRN Journal. (2020). https://doi.org/10.2139/ssrn.3522215.

[326] Y. Mine, Z. Horita, Y. Murakami, Effect of high-pressure torsion on hydrogen trapping in Fe–0.01mass% C and type 310S austenitic stainless steel, Acta Materialia. 58 (2010) 649–657. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.09.043.

[327] A. Lasia, A. Rami, Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 294 (1990) 123–141. https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)87140-F.

[328] C. Juillet, J. Li, C. Traisnel, M. Landeiro Dos Reis, J. Bouhattate, A. Oudriss, L. Briottet, X. Feaugas, Equivalent hydrogen fugacity during electrochemical charging of nickel single

crystal: comparison between DFT model and experiment using a thermodynamical framework, Article in progress. (n.d.).

[329] C. Hitz, A. Lasia, Determination of the kinetics of the hydrogen evolution reaction by the galvanostatic step technique, Journal of Electroanalytical Chemistry. 532 (2002) 133–140. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00760-X.

[330] P. Delobelle, H. Haddou, X. Feaugas, Mise en évidence par la technique de nano-indentation de différents effets de microstructure dans le Nickel mono et polycristallin, in: Tours, 2002.

[331] W. Tegart, J. McGregor, The electrolytic and chemical polishing of metals in research and industry, Pergamon Press, 1959.

[332] D.D.N. Singh, M.K. Banerjee, Corrosion Behavior of Nickel in Methanol, CORROSION. 42 (1986) 156–161. https://doi.org/10.5006/1.3584896.

[333] C. Lekbir, J. Creus, R. Sabot, X. Feaugas, Influence of plastic strain on the hydrogen evolution reaction on nickel (100) single crystal surfaces to improve hydrogen embrittlement, Materials Science and Engineering: A. 578 (2013) 24–34. https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.04.052.

[334] D. Zuili, V. Maurice, P. Marcus, Surface Structure of Nickel in Acid Solution Studied by In Situ Scanning Tunneling Microscopy, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 1393. https://doi.org/10.1149/1.1393367.

[335] B. MacDougall, M. Cohen, Anodic Oxide Films on Nickel in Acid Solutions, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 191–197. https://doi.org/10.1149/1.2132784.

[336] V.A. Bryukvin, E.A. Skryleva, T.B. Elemesov, A.M. Levin, A.O. Bol'shikh, Mechanism of the anodic passivation of the group VIII 3d metals in sulfuric acid solutions: I. Nickel, Russ. Metall. 2013 (2013) 830–833. https://doi.org/10.1134/S0036029513110050.

[337] V.A. Bryukvin, E.A. Skryleva, M.N. Naftal', A.M. Levin, O.G. Kuznetsova, O.I. Tsybin, A.O. Bol'shikh, Some Features of the Cathodic and Anodic Nickel Depassivation during DC Polarization in Sulfuric Acid Solutions, Russ. Metall. 2019 (2019) 241–246. https://doi.org/10.1134/S0036029519030029.

[338] J.-P. Crousier, J. Crousier, M. Dubusc, P.-L. Bonora, Behavior of nickel in methanol water sulfuric acid solution, Materials Chemistry and Physics. 14 (1986) 501–512. https://doi.org/10.1016/0254-0584(86)90094-5.

[339] D. Landolt, Fundamental aspects of electropolishing, Electrochimica Acta. 32 (1987) 1–11. https://doi.org/10.1016/0013-4686(87)87001-9.

[340] A. Godon, Relations Structure/Composition/Propriétés de revêtements électrodéposés de nickel de taille de grain nanométrique, Thesis manuscript, La Rochelle University, 2010.

[341] H. El Alami, J. Creus, X. Feaugas, Influence of the plastic strain on the hydrogen evolution reaction on polycrystalline nickel electrodes in H2S04, Electrochimica Acta. 51 (2006) 4716–4727. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.012.

[342] I. Szlufarska, M. Chandross, R.W. Carpick, Recent advances in single-asperity nanotribology, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 123001. https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/12/123001.

[343] A. Oberlin, *Electron microscopy of thin crystals* by P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan, Acta Cryst. 21 (1966) 454–454. https://doi.org/10.1107/S0365110X66003256.

[344] E.E. Underwood, Quantitative stereology, Addison-Wesley Publishing Company, 1970.

[345] 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.), Thesis manuscript, Université de Compiègne, 2003.

[346] E. Protopopoff, P. Marcus, Surface Effects on Hydrogen Entry into Metals, in: P. Marcus (Ed.), Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Second Edition, CRC Press, 2002: pp. 53–96. https://doi.org/10.1201/9780203909188.ch3.

[347] S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, H. Marchebois, Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe–C–Cr martensitic steel under various mechanical stress states, Materials Science and Engineering: A. 534 (2012) 384–393. https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.11.084.

[348] D. Guedes, A. Oudriss, S. Frappart, G. Courlit, S. Cohendoz, P. Girault, J. Creus, J. Bouhattate, A. Metsue, F. Thebault, L. Delattre, D. Koschel, X. Feaugas, The influence of hydrostatic stress states on the hydrogen solubility in martensitic steels, Scripta Materialia. 84–85 (2014) 23–26. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.04.006.

[349] A. Metsue, A. Oudriss, X. Feaugas, Displacement field induced by a vacancy in nickel and some implications for the solubility of hydrogen, Philosophical Magazine. 94 (2014) 3978–3991. https://doi.org/10.1080/14786435.2014.975769.

[350] H. Peisl, Lattice strains due to hydrogen in metals, in: Hydrogen in Metals : I, Springer, Berlin, 1978: pp. 53–73.

[351] X. Zhou, D. Marchand, D.L. McDowell, T. Zhu, J. Song, Chemomechanical Origin of Hydrogen Trapping at Grain Boundaries in fcc Metals, Phys. Rev. Lett. 116 (2016) 075502. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.075502.

[352] R. Matsumoto, Y. Inoue, S. Taketomi, N. Miyazaki, Influence of shear strain on the hydrogen trapped in bcc-Fe: A first-principles-based study, Scripta Materialia. 60 (2009) 555–558. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.12.009.

[353] V.B. Shenoy, Atomistic calculations of elastic properties of metallic fcc crystal surfaces, Phys. Rev. B. 71 (2005) 094104. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.094104.

[354] S.P. Murugan, A. Oudriss, M. Landeiro Dos Reis, X. Feaugas, Article in progress, (2022).

[355] E. Clouet, Étude par simulations numériques de la plasticité dans les métaux, HDR, Université Lille 1 Sciences et Technologies, 2013.

[356] E. Clouet, C. Varvenne, T. Jourdan, Elastic modeling of point-defects and their interaction, Computational Materials Science. 147 (2018) 49–63. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.01.053.

[357] C. Varvenne, E. Clouet, Elastic dipoles of point defects from atomistic simulations, Phys. Rev. B. 96 (2017) 224103. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.224103.

[358] C. Varvenne, F. Bruneval, M.-C. Marinica, E. Clouet, Point defect modeling in materials: Coupling *ab initio* and elasticity approaches, Phys. Rev. B. 88 (2013) 134102. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.134102.

[359] D.J. Bacon, D.M. Barnett, R.O. Scattergood, Anisotropic continuum theory of lattice defects, Progress in Materials Science. 23 (1978) 51.

[360] R. Nazarov, J.S. Majevadia, M. Patel, M.R. Wenman, D.S. Balint, J. Neugebauer, A.P. Sutton, First-principles calculation of the elastic dipole tensor of a point defect: Application to hydrogen in α -zirconium, Phys. Rev. B. 94 (2016) 241112. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.241112.

[361] A. Metsue, G. Hachet, A. Oudriss, X. Feaugas, Implications of self-stress and defect-induced residual strain on hydrogen anisotropic diffusion in Ni single crystal, Article in progress. (2022).

[362] D. Connétable, P. Maugis, Hydrogen diffusivity and solubility in stressed fcc crystals, Journal of Alloys and Compounds. 879 (2021) 160425. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160425.

[363] R.E. Allen, G.P. Alldredge, F.W. de Wette, Studies of Vibrational Surface Modes. II. Monatomic fcc Crystals, Phys. Rev. B. 4 (1971) 1661–1681. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.1661.

[364] G. Benedek, M. Bernasconi, V. Chis, E. Chulkov, P.M. Echenique, B. Hellsing, J. Peter Toennies, Theory of surface phonons at metal surfaces: recent advances, J. Phys.: Condens. Matter. 22 (2010) 084020. https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/8/084020.

[365] R. Nazarov, T. Hickel, J. Neugebauer, First-principles study of the thermodynamics of hydrogen-vacancy interaction in fcc iron, Phys. Rev. B. 82 (2010) 224104. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.224104.

[366] J.A. Kerr, D.W. Stocker, Strengths of chemical bonds, 1993.

[367] C.R.A. Catlow, J. Corish, P.W.M. Jacobs, A.B. Lidiard, The thermodynamics of characteristic defect parameters, J. Phys. C: Solid State Phys. 14 (1981) L121–L125. https://doi.org/10.1088/0022-3719/14/6/002.

[368] F. Lekadir, Modélisation théorique des propriétés vibrationnelles d'interfaces et surfaces métalliques ordonnées dans des structures cfc suivant les directions de haute symétrie, Thesis manuscript, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2017.

[369] B. MacDougall, M. Cohen, Anodic Oxide Films on Nickel in Acid Solutions, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 191–197. https://doi.org/10.1149/1.2132784.

[370] B. MacDougall, M.J. Graham, Effect of surface pretreatment on the galvanostatic oxidation of nickel, Electrochimica Acta. 26 (1981) 705–710. https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)90026-8.

[371] J.-B. Blanchard, G. Damblin, J.-M. Martinez, G. Arnaud, F. Gaudier, The Uranie platform: an open-source software for optimisation, meta-modelling and uncertainty analysis, EPJ Nuclear Sci. Technol. 5 (2019) 4. https://doi.org/10.1051/epjn/2018050.

[372] B.G. Pound, Hydrogen trapping in work-hardened alloys, Acta Metallurgica et Materialia. 39 (1991) 2099–2105. https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90180-9.

[373] F. Carotti, E. Liu, D.D. Macdonald, R.O. Scarlat, An electrochemical study of hydrogen in molten 2LiF-BeF2 (FLiBe) with addition of LiH, Electrochimica Acta. 367 (2021) 137114. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137114.

[374] D.D. Macdonald, Transient Techniques in Electrochemistry, Springer US, Boston, MA, 1977. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4145-1.

[375] B.G. Pound, Hydrogen trapping in precipitation-hardened alloys, Acta Metallurgica et Materialia. 38 (1990) 2373–2381. https://doi.org/10.1016/0956-7151(90)90250-K.

[376] J. Kim, B. Hou, C. Park, C.B. Bahn, J. Hoffman, J. Black, A. Bhattacharya, N. Balke, H. Hong, J.H. Kim, S. Hong, Effect of defects on reaction of NiO surface with Pb-contained solution, Sci Rep. 7 (2017) 44805. https://doi.org/10.1038/srep44805.

[377] P. Marcus, V. Maurice, Atomic level characterization in corrosion studies, Phil. Trans. R. Soc. A. 375 (2017) 20160414. https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0414.

[378] V. Maurice, H. Talah, P. Marcus, Ex situ STM imaging with atomic resolution of Ni(111) electrodes passivated in sulfuric acid, (n.d.) 6.

[379] V. Maurice, H. Talah, P. Marcus, A scanning tunneling microscopy study of the structure of thin oxide films grown on Ni(111) single crystal surfaces by anodic polarization in acid electrolyte, Surface Science. 304 (1994) 98–108. https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90756-0.

[380] V. Maurice, P. Marcus, Passive films at the nanoscale, Electrochimica Acta. 84 (2012) 129–138. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.158.

[381] N. Kitakatsu, V. Maurice, P. Marcus, Local decomposition of NiO ultra-thin films formed on Ni(111), Surface Science. 411 (1998) 215–230. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00372-0.

[382] V. Maurice, L.H. Klein, P. Marcus, Atomic-scale investigation of the localized corrosion of passivated nickel surfaces, Surf. Interface Anal. 34 (2002) 139–143. https://doi.org/10.1002/sia.1270.

[383] W. Cai, W.D. Nix, Imperfections in Crystalline Solids:, 1st ed., Cambridge University Press, 2016. https://doi.org/10.1017/CBO9781316389508.

[384] J.E. Angelo, N.R. Moody, M.I. Baskes, Trapping of hydrogen to lattice defects in nickel, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 3 (1995) 289–307. https://doi.org/10.1088/0965-0393/3/3/001.

[385] L. Luckemeyer-Hasse, H. Schenck, Solubility of hydrogen in some metals and alloys, Arch. Eisenhüttenwes. 6 (1932) 209–214.

[386] J. Smittenberg, Absorption and adsorption of hydrogen by Nickel, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 53 (1934) 1065–1083. https://doi.org/10.1002/recl.19340531202.

[387] M.H. Armbruster, The Solubility of Hydrogen at Low Pressure in Iron, Nickel and Certain Steels at 400 to 600°, J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) 1043–1054. https://doi.org/10.1021/ja01246a012.

[388] W. Eichenauer, Rev. Met. 57 (1960).

[389] W. Eichenauer, W. Löser, H. Witte, Z. Metallk. 59 (1965).

[390] P.V. Gel'd, M.M. Shteinberg, Yu.P. Simakov, V.A. Gol'tsov, Mekhan. Mat. 2 (1966).

[391] H. Schenck, K.W. Lange, An Application of the Hydrogen Solubility to the Physical and Thermodynamic Description of the Solvents, Z. Metallk. 57 (1966) 378–384.

[392] J.S. Blakemore, W.A. Oates, E.O. Hall, Trans. TMS-AIME. 242 (1968).

[393] P. Combette, P. Azou, Diffusion de l'hydrogène dans le nickel, Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie. (1970).

[394] F.G. Jones, R.D. Pehlke, Solubility of hydrogen in solid Ni–Co and Ni–Cu alloys, Metallurgical Transaction. 2 (1971) 2655–2663. https://doi.org/10.1007/BF02814909.

[395] W.M. Robertson, Hydrogen Permeation, Diffusion and Solution in Nickel, International Journal of Materials Research. 64 (1973) 436–443. https://doi.org/10.1515/ijmr-1973-640606.

[396] R.B. McLellan, W.A. Oates, The solubility of hydrogen in rhodium, ruthenium, iridium and nickel, Acta Metallurgica. 21 (1973) 181–185. https://doi.org/10.1016/0001-6160(73)90001-1.

[397] C. Papastaikoudis, B. Lengeler, W. Jager, Electrical resistivity of hydrogen in nickel, J. Phys. F: Met. Phys. 13 (1983) 2257–2263. https://doi.org/10.1088/0305-4608/13/11/010.

[398] Altunoglu, Abdulkadir, Hydrogen Permeation Through Nickel And Nickel Alloys: Surface Reactions And Trapping, (1994). https://doi.org/10.21954/OU.RO.00004D82.

[399] T. Shiraishi, M. Nishikawa, T. Fukumatsu, Permeation of multi-component hydrogen isotopes through nickel, Journal of Nuclear Materials. 254 (1998) 205–214. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00362-0.

[400] G. Euringer, Uber den zeitlichen Verlauf der Gasabgabe erhitzter Drahte im Vakuum, Z. Physik. 96 (1935) 37–52. https://doi.org/10.1007/BF01341503.

[401] M.L. Hill, E.W. Johnson, The diffusivity of hydrogen in nickel, Acta Metallurgica. 3 (1955) 566–571. https://doi.org/10.1016/0001-6160(55)90116-4.

[402] A.G. Edwards, Measurement of the diffusion rate of hydrogen in nickel, Br. J. Appl. Phys. 8 (1957) 406–409. https://doi.org/10.1088/0508-3443/8/10/306.

[403] H.H. Grimes, The effect of plastic deformation on the diffusion of hydrogen in nickel, Acta Metallurgica. 7 (1959) 782–786. https://doi.org/10.1016/0001-6160(59)90093-8.

[404] R. Dus, M. Smialowski, Diffusion of hydrogen in F.C.C. alloys of nickel with iron, Acta Metallurgica. 15 (1967) 1611–1616. https://doi.org/10.1016/0001-6160(67)90135-6.

[405] L. Katz, M. Guinan, R.J. Borg, Diffusion of H 2 , D 2 , and T 2 in Single-Crystal Ni and Cu, Phys. Rev. B. 4 (1971) 330–341. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.330.

[406] W. Beck, J.O.M. Bockris, M.A. Genshaw, P.K. Subramanyan, Diffusivity and solubility of hydrogen as a function of composition in Fe-Ni alloys, MT. 2 (1971) 883–888. https://doi.org/10.1007/BF02662750.

[407] K. Yamakawa, F.E. Fujita, Diffusion of Hydrogen in Hydrogen-Quenched Nickel, Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 1747–1752. https://doi.org/10.1143/JJAP.16.1747.

[408] K.A. Lee, R.B. McLellan, The diffusivity of hydrogen in nickel at low temperatures, Scripta Metallurgica. 18 (1984) 859–861. https://doi.org/10.1016/0036-9748(84)90411-3.

[409] H. Hagi, Diffusion Coefficients of Hydrogen in Ni–Cu and Ni–Co Alloys, Trans. JIM. 27 (1986) 233–240. https://doi.org/10.2320/matertrans1960.27.233.

[410] C. Erel, G. Po, T. Crosby, N. Ghoniem, Generation and interaction mechanisms of prismatic dislocation loops in FCC metals, Computational Materials Science. 140 (2017) 32–46. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.07.043.

[411] W.G. Johnston, J.J. Gilman, Dislocation Multiplication in Lithium Fluoride Crystals, Journal of Applied Physics. 31 (1960) 632–643. https://doi.org/10.1063/1.1735655.

[412] P. Veyssière, F. Grégori, Formation of prismatic loop alignments in crystals deformed in single slip, Philosophical Magazine Letters. 81 (2001) 795–801. https://doi.org/10.1080/09500830110095676.

[413] N. Loutat, C.A. Johnson, The behaviour of jogs in dislocations, Philosophical Magazine. 7 (1962) 2051–2057. https://doi.org/10.1080/14786436208214473.

[414] A.S. Tetelman, The pinching-off of dislocation dipoles by glide, Philosophical Magazine. 7 (1962) 1801–1816. https://doi.org/10.1080/14786436208213847.

[415] A. Scemama, Corrélation électronique et parallélisme à grande échelle, HDR, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2017. https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01612872/document.

[416] A.Y. Kandeil, M.Y. Mourad, Effect of surface texture on corrosion behaviour of steel, Surface and Coatings Technology. 37 (1989) 237–250. https://doi.org/10.1016/0257-8972(89)90106-0.

[417] M.B. Leban, Č. Mikyška, T. Kosec, B. Markoli, J. Kovač, The Effect of Surface Roughness on the Corrosion Properties of Type AISI 304 Stainless Steel in Diluted NaCl and Urban Rain Solution, J. of Materi Eng and Perform. 23 (2014) 1695–1702. https://doi.org/10.1007/s11665-014-0940-9.

[418] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, J. Chastain, R.C. King Jr., Physical Electronics, Incorporation, eds., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data, Physical Electronics, Eden Prairie, Minn., 1995.

[419] M.C. Biesinger, B.P. Payne, L.W.M. Lau, A. Gerson, R.St.C. Smart, X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems, Surf. Interface Anal. 41 (2009) 324–332. https://doi.org/10.1002/sia.3026.

[420] B.P. Payne, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, The study of polycrystalline nickel metal oxidation by water vapour, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 175 (2009) 55–65. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.07.006.

[421] B.P. Payne, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, X-ray photoelectron spectroscopy studies of reactions on chromium metal and chromium oxide surfaces, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 184 (2011) 29–37. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2010.12.001.

[422] B.P. Payne, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, Use of oxygen/nickel ratios in the XPS characterisation of oxide phases on nickel metal and nickel alloy surfaces, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 185 (2012) 159–166. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2012.06.008.

[423] A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.St.C. Smart, N.S. McIntyre, New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides, Surface Science. 600 (2006) 1771–1779. https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.041.

Etude de la diffusion et de la solubilité de l'hydrogène en surface et subsurface du nickel monocristallin : approches numériques et expérimentales

Résumé : Les surfaces métalliques sont au centre des mécanismes de fissuration par corrosion sous contrainte et de fatigue-corrosion. Celles-ci s'avèrent être le lieu principal de l'initiation de l'endommagement des métaux, tout en faisant preuve d'une grande réactivité vis-à-vis de leur environnement. Agissant en portes d'entrée pour les solutés, comme l'hydrogène ou l'oxygène, vers le cœur de la matrice métallique, les surfaces jouent un rôle clé dans les processus de fragilisation par l'hydrogène (FPH). Afin d'identifier les états métallurgiques résistants à la FPH, une compréhension des interactions H-surface sous contrainte est nécessaire. En étudiant les mécanismes physiques élémentaires impliqués aux premiers stades de fatigue-corrosion, ces travaux de thèse visent à proposer un début d'évaluation de l'impact de l'apparition de défauts de surface dus à une sollicitation en fatigue (dislocations de surface, bandes de glissement, lacunes) sur la diffusivité locale apparente et solubilité de l'hydrogène près de la surface du nickel. La première étape de cette étude nécessite cependant d'identifier l'effet de l'orientation cristallographique des surfaces sur ces propriétés locales. Cette étude constitue la majorité de cette thèse. Pour cela, nous travaillons sur des surfaces monocristallines {100}, {110} et {111} du nickel non déformé en premier lieu, à la fois par approches numériques et expérimentales. Expérimentalement, un gradient de diffusion d'hydrogène est observé pour chaque orientation en chargeant des monocristaux de nickel en hydrogène avec une technique électrochimique pulsée. Contrairement aux techniques de perméation habituelles, cette technique potentiostatique en deux étapes permet de caractériser la mobilité de l'hydrogène à l'entrée de l'échantillon qui s'avère être le principal endroit de piégeage de l'hydrogène, et donc de fragilisation. Une corrélation entre les défauts émergents en surface et en subsurface (caractérisés par MO/AFM/TEM) et la diffusivité locale de l'hydrogène est ensuite discutée dans le cas de Ni{110}. En parallèle, des calculs à l'échelle atomique sont effectués (DFT + Phonons) afin de déterminer l'évolution des énergies libres de migration de l'hydrogène du voisinage des surfaces {100}, {110} et {111} vers le nickel massif. La solubilité locale de l'hydrogène est calculée et discutée en termes d'énergie d'origine élastique liée à la relaxation différenciée des atomes de surface pour les trois orientations. Une confrontation avec la théorie élastique met en évidence l'évolution des propriétés élastiques locales. Enfin, des calculs à plus grande échelle par potentiels empiriques (EAM) sont initiés pour étudier des systèmes plus complexes en ajoutant des défauts, tels que des marches de surface, amorçant l'analyse des interactions entre l'hydrogène et les défauts émergeant en surface lors d'une sollicitation en fatigue.

Mots clés : hydrogène, nickel monocristallin, surface, diffusion, solubilité, fatigue

Hydrogen diffusivity and solubility at the surface and subsurface of nickel single crystals, confronting numerical and experimental approaches

Summary : Metallic surfaces are at the central place of stress corrosion cracking and corrosion fatigue mechanisms. These latter turn out to be the initiation site of materials damage, while exhibiting great reactivity to their environment. As they act as front doors for solutes, like hydrogen or oxygen, towards the bulk, surfaces play a key role in hydrogen embrittlement (HE) processes. In order to identify HE-tolerant metallurgical states, an understanding of H-surface interactions under stress is necessary. By investigating elementary physical mechanisms implied at the first stage of corrosion fatigue, this thesis work aims to propose a beginning in assessing the impact of the emergence of surface defects due fatigue stress (surface dislocations, slip bands, vacancies) on the apparent local diffusivity and solubility of hydrogen near the surface of nickel. The first step of this study requires however to identify the surfaces crystallographic orientation effect on these local properties, which is the raw material of this thesis. For this, we work on monocrystalline {100}, {110} and {111} surfaces of undeformed nickel at first sight, using both numerical and experimental approaches. Experimentally, a hydrogen diffusion gradient is observed for each orientation by charging nickel single crystals with a pulsed electrochemical technique. Conversely to usual permeation techniques, this double-step potentiostatic one enables the characterization of hydrogen mobility at the entrance side of the sample which was proven to be the main location for H-trapping and embrittlement. A correlation between emerging surface and subsurface defects (characterized by MO/AFM/TEM) according to the degree of cyclic deformation and the local hydrogen diffusivity is then discussed in case of Ni{110}. In parallel, calculations at the atomic scale are carried out (DFT + Phonons) in order to determine the evolution free energies of hydrogen migration from near the {100}, {110} and {111} surfaces towards the bulk. The local solubility of hydrogen is calculated and discussed in terms of lattice-elastic distortion energy related to the differentiated relaxation of the surface atoms for the three orientations. A confrontation with elastic theory approach highlights the evolution of local elastic properties. Finally, bigger scales calculations through EAM are initiated to study more complex systems by adding defects, such as surface steps, giving a start for a reliable basis to interpret the interactions between hydrogen and part of the surface defects involved with a fatigue solicitation.

Key words : hydrogen, nickel single crystals, surface, diffusivity, solubility, fatigue

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement
UMR CNRS 7356
Bâtiment Marie Curie, Avenue Michel Crépeau
17042 LA ROCHELLE CEDEX