

## ETUDE DES INTERACTIONS HYDROGENE - DEFAUTS D'IMPLANTATION

Afin d'étudier les interactions entre l'hydrogène et les défauts induits par l'irradiation au cours de l'oxydation de l'acier inoxydable austénitique 316L, une approche modèle a d'abord été appliquée afin de s'affranchir des processus d'oxydation. L'étude fondamentale des interactions entre l'hydrogène et les défauts d'implantation est ainsi détaillée dans ce chapitre. La prise d'hydrogène ayant potentiellement cours pendant l'oxydation en milieu primaire est simulée par des chargements cathodiques en deutérium  $^2\text{H}$ , isotope de l'hydrogène  $^1\text{H}$ . Grâce à la spectrométrie de désorption thermique (TDS pour *Thermal Desorption Spectroscopy*) et à l'acquisition de profils de concentration par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS pour *Secondary Ion Mass Spectrometry*), la prise de deutérium du matériau de référence et des matériaux implantés a été analysée. Les résultats expérimentaux ainsi obtenus ont été d'une part, utilisés pour calibrer les paramètres d'un modèle numérique, décrit dans ce chapitre, permettant de simuler la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les matériaux ; d'autre part, ils ont été comparés aux résultats prédits avec ce modèle pour mieux comprendre l'impact des différents défauts présents dans les matériaux modèles étudiés sur la diffusion de l'hydrogène ainsi que son piégeage et son dépiégeage.

Après avoir détaillé les techniques expérimentales utilisées dans ce chapitre, le choix des conditions de chargement et de vieillissement des échantillons avant analyse SIMS sera expliqué, puis les profils de concentration SIMS obtenus sur les matériaux de référence et implantés seront présentés. Enfin, les résultats apportés par le couplage simulation - expérience seront exposés et discutés.

### III.1. Techniques expérimentales mises en œuvre

Afin d'étudier le piégeage de l'hydrogène par les défauts induits par l'implantation ionique, l'analyse du deutérium par TDS et/ou SIMS a été réalisé sur les matériaux de référence et implantés JANNuS et IPNL après chargement cathodique et vieillissement. Le Tableau 11 résume les conditions de chargement en deutérium et de vieillissement ainsi que les analyses réalisées sur les différents matériaux et leurs objectifs.

Tableau 11 : Matrice des essais mis en œuvre pour l'étude des interactions hydrogène - défauts

| Matériau     | Chargement  | Vieillissement                         | Analyse de $^2\text{H}$ | Objectifs                                                                                                                               |
|--------------|-------------|----------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Référence    | 1 h à 25 °C | /                                      | Spectre TDS             | Première indentation du coefficient de diffusion de $^2\text{H}$ dans le 316L                                                           |
| Référence    | 3 h à 25 °C | 24 h à 40 °C                           | Profil SIMS             | Mise en évidence du piégeage de $^2\text{H}$ au niveau des défauts d'implantation, comparaison avec la simulation (référence et JANNuS) |
| JANNuS 1     | 3 h à 25 °C | 24 h à 40 °C                           | Profil SIMS             |                                                                                                                                         |
| JANNuS 2     | 3 h à 25 °C | 24 h à 40 °C                           | Profil SIMS             |                                                                                                                                         |
| IPNL 400 keV | 3 h à 25 °C | 24 h à 40 °C                           | Profil SIMS             |                                                                                                                                         |
| IPNL 200 keV | 3 h à 25 °C | 24 h à 40 °C + 20 h à $T_{\text{amb}}$ | Profil SIMS             |                                                                                                                                         |

Dans la suite de cette partie, les conditions utilisées pour le chargement cathodique ainsi que le principe de la TDS et des analyses par SIMS seront décrits.

### III.1.a. Conditions de chargement cathodique

Afin d'incorporer de l'hydrogène dans les matériaux, des chargements cathodiques en deutérium  $^2\text{H}$  ont été réalisés. Le deutérium a été choisi afin de minimiser, lors des analyses, la contribution de l'hydrogène naturellement présent dans l'environnement et ainsi avoir un meilleur rapport signal sur bruit. Compte tenu de sa faible abondance naturelle ( $^2\text{H}/^1\text{H} = 1,5 \times 10^{-4}$ ), l'hypothèse sera faite que le deutérium détecté et analysé est uniquement (ou du moins, très majoritairement) l'espèce hydrogène incorporée au matériau au cours du chargement.

Les chargements cathodiques ont été réalisés sur des échantillons de matériau de référence et de matériaux implantés ayant les dimensions moyennes suivantes :  $10 \times 10 \times 1,5 \text{ mm}^3$ . Ils ont tous été polis au préalable aux papiers SiC 1200 et 2000, puis sur des draps de polissage avec de la pâte diamantée de  $6 \mu\text{m}$  et  $3 \mu\text{m}$  et enfin, sur table vibrante avec de l'OPS (suspension de silice colloïdale de diamètre 40 nm) pendant une heure. Les implantations ioniques ont été réalisées après cette préparation. Afin d'assurer la connexion électrique, un fil de cuivre a été soudé dans un coin de l'échantillon par soudure par point (Figure 67). Afin que le chargement cathodique n'ait lieu que par la face d'intérêt (face implantée) et pour éviter tout couplage galvanique au cours du chargement cathodique, le fil dénudé et l'ensemble des autres faces de l'échantillon ont été recouverts d'un vernis isolant « lacomit ».

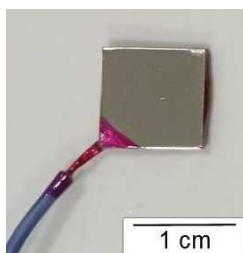


Figure 67 : Photographie d'un échantillon préparé pour le chargement cathodique en deutérium

Le montage utilisé pour effectuer le chargement cathodique est présenté sur la Figure 68. Il comprend une électrode de travail, l'échantillon, et une contre-électrode en platine reliés à un galvanostat. Le milieu utilisé est une solution de  $\text{NaO}^2\text{H}$  (99,90 %  $^2\text{H}$ ) à 0,1 M désaérée par un bullage d'argon (30 min avant le chargement et tout au long du chargement) et maintenue à  $25^\circ\text{C}$  par un système de circulation d'eau thermostatée dans le réacteur double-enveloppe.

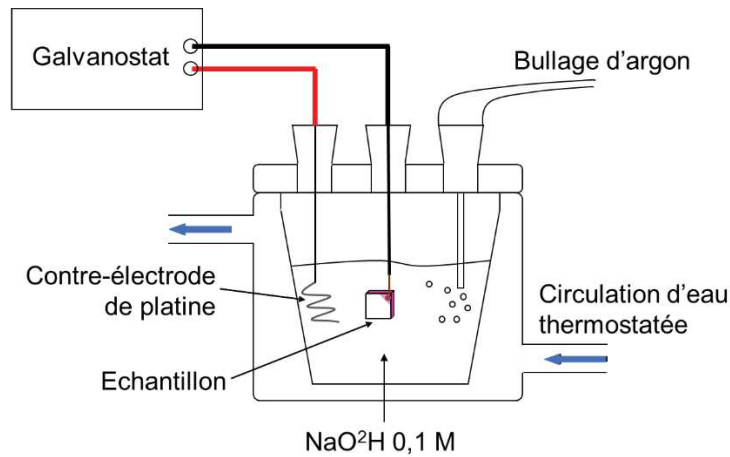


Figure 68 : Schéma du montage utilisé pour les chargements cathodiques en deutérium ( $^2\text{H}$ )

Les durées de chargement ont varié de 1 h à 3 h en imposant toujours la même densité de courant. Celle-ci a été choisie à partir de mesures voltampérométriques réalisées sur le matériau de référence dans une solution de NaOH 0,1 M à 25 °C (électrode de référence Red Rod Ag/AgCl). La courbe de polarisation obtenue est présentée sur la Figure 69. Afin d'être reproductible d'un chargement à l'autre en termes de potentiel, il a été choisi de se placer dans le domaine de Tafel (en orange sur la courbe), plutôt que dans le domaine de Heyrovsky, à plus bas potentiels (en gris sur la courbe). En effet, dans le domaine de Heyrovsky, les électrons fournis sont majoritairement utilisés pour former  $\text{H}_2$  au lieu de  $\text{H}^0$  générant ainsi une grande instabilité en potentiel pour une densité de courant donnée. De plus, il est préférable de rester suffisamment éloigné du potentiel de corrosion de l'acier,  $E_{\text{corr}} \approx -0,82 \text{ V}_{\text{ENH}}$ , afin de limiter les réactions parasites de réoxydation. Une densité de courant cathodique  $j$  égale à  $-1 \text{ mA.cm}^{-2}$  a ainsi été choisie et imposée aux échantillons.

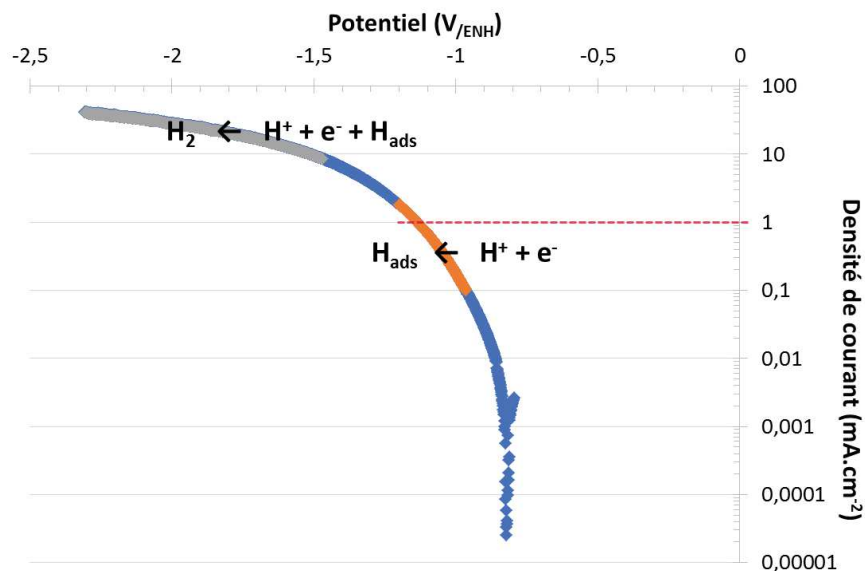


Figure 69 : Courbe de polarisation (branche cathodique) obtenue sur le matériau de référence dans NaOH 0,1 M à 25 °C ( $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$  par rapport à l'ENH). La portion orange correspond au domaine de Tafel et la partie grise à celui de Heyrovsky.

Une fois le chargement terminé, l'échantillon est sorti sous polarisation, puis rincé à l'eau et à l'éthanol. Il est ensuite déconnecté, le vernis retiré et l'extrémité sur laquelle la soudure a été faite est découpée à la tronçonneuse de précision (Minitom, Struers™). L'échantillon est ensuite placé

dans l'azote liquide afin de limiter la diffusion et la désorption du deutérium avant les analyses. La durée entre la sortie de l'échantillon de la solution de chargement et sa mise dans l'azote liquide, de l'ordre de quelques minutes, est chronométrée afin d'être utilisée dans la simulation.

### III.1.b. Analyse du deutérium par Spectrométrie de Désorption Thermique (TDS)

Une fois les échantillons chargés en deutérium, certains d'entre eux ont été analysés par TDS. Le principe de cette technique est le suivant (Figure 70). L'échantillon est placé dans un tube en quartz sous vide dynamique ( $P < 2,5 \times 10^{-6}$  mbar) puis chauffé dans un four tubulaire externe, selon une rampe de température fixée, jusqu'à atteindre une température  $T_{\max}$  choisie. Tout au long de la montée en température, les espèces qui désorbent du matériau sont analysées par le spectromètre de masse. Les molécules sont dirigées par pompage vers le spectromètre de masse, où elles sont ionisées puis séparées par un quadripôle selon leur rapport masse ( $m$ ) sur charge ( $z$ ), et comptées, générant un courant ionique (en A). Les espèces d'intérêt sont principalement l'hydrogène et le dihydrogène ( $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}_2$ ), ainsi que le deutérium et les molécules deutérées ( $^2\text{H}$ ,  $^2\text{H}_2$ ,  $^1\text{H}^2\text{H}$ ,  $^2\text{H}_2\text{O}$ ,  $^2\text{H}^1\text{HO}$ ). L'enregistrement simultané du courant ionique et de la température au niveau de l'échantillon permet d'obtenir l'évolution du flux de désorption pour une espèce en fonction du temps et de la température. Pour l'analyse du deutérium, seul le signal correspondant à  $m/z = 4$  ( $^2\text{H}_2$ ) a été pris en compte. La quantité de deutérium analysée est donc inférieure à la valeur réelle de deutérium qui désorbe (désorption importante de  $^1\text{H}^2\text{H}$  également) mais le suivi de  $m/z = 4$  permet de s'affranchir de la contribution de l'hydrogène  $^1\text{H}$ . Les molécules d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ont été analysées comme indicateurs de la propreté de la chambre sous vide et l'argon (Ar), l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) et le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) comme indicateurs de fuite.

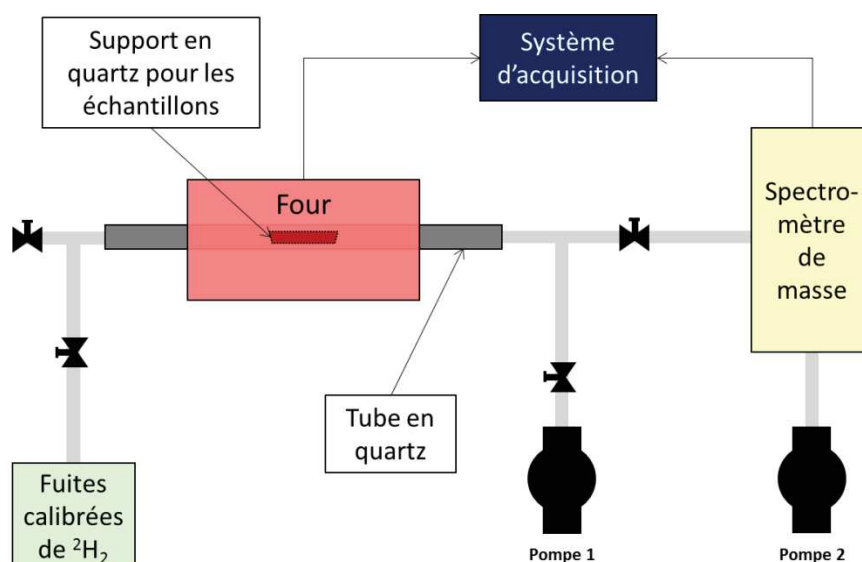


Figure 70 : Schéma du système expérimental de thermo-désorption couplé à un spectromètre de masse (TDS) présent au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse (LECA) au CEA de Saclay

L'équipement de TDS utilisé a été développé au Laboratoire d'Etude de la Corrosion Aqueuse (LECA) au CEA de Saclay et est représenté schématiquement sur la Figure 70. Le spectromètre de masse associé est un Inficon™ Transpector H100M. Pour les expériences de TDS réalisées dans cette étude,

la rampe de température et la température maximale choisies sont égales à  $10\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  et  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  respectivement, permettant une désorption complète du deutérium. Une quantification du deutérium, provenant du signal de  $^2\text{H}_2$ , a été possible grâce à l'utilisation de fuites calibrées de deutérium permettant de convertir le courant ionique (en A) en un flux molaire de deutérium ( $\text{mol } ^2\text{H.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

#### III.1.c. Profils de concentration par Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS)

Le SIMS est une technique d'analyse élémentaire permettant d'obtenir, entre autres, des profils de concentration, non quantitatifs, en fonction de la profondeur depuis la surface de l'échantillon (analyse destructive). Dans cette étude, le SIMS a été utilisé pour analyser le deutérium présent dans les échantillons de référence et implantés, chargés en deutérium.

Cette technique est basée sur les interactions entre des ions lourds, appelés ions primaires, et les atomes constituant la surface de l'échantillon. Un faisceau d'ions primaires est envoyé sur la surface du matériau à analyser afin de pulvériser celle-ci et de créer des ions secondaires. Les ions primaires choisis ici sont des ions  $\text{Cs}^+$  (15 kV, 10-40 nA) qui favorisent la formation des ions négatifs de  $^1\text{H}$  et  $^2\text{H}$ . Les ions secondaires formés sont ensuite filtrés en masse grâce à un spectromètre puis détectés par un multiplicateur d'électrons afin d'accéder aux éléments constitutifs de l'échantillon. La séparation des éléments se fait en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ). Les analyses ont été faites avec une basse résolution en masse  $M/\Delta M = 400$ , ne permettant pas en théorie de séparer le deutérium  $^2\text{H}$  et le dihydrogène  $^1\text{H}_2$  mais suffisant du fait de la très faible probabilité de former l'ion  $^1\text{H}_2^-$ .

Les analyses réalisées dans cette étude ont été faites par François Jomard du Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC), UMR CNRS et Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines (UVSQ) avec un appareil de type CAMECA IMS 7f (SIMS dynamique). Un schéma de l'appareil utilisé est présenté sur la Figure 71.

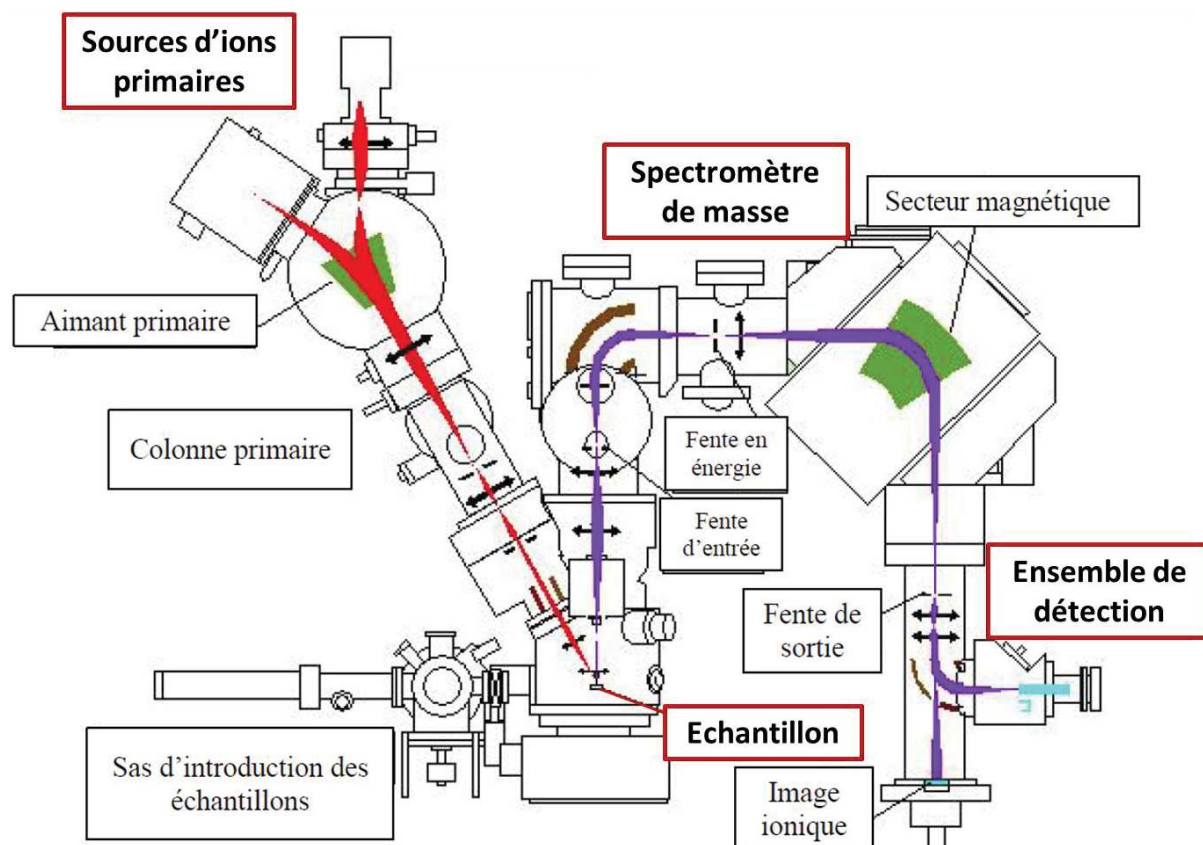


Figure 71 : Schéma de l'équipement SIMS CAMECA IMS 7f

Les éléments analysés dans cette étude sont  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{56}\text{Fe}$  et  $^{58}\text{Ni}$ . La surface abrasée est de  $125 \times 125 \mu\text{m}^2$ , pour une surface analysée limitée à un disque de diamètre  $33 \mu\text{m}$ . La profondeur des cratères est ensuite mesurée par profilométrie (Dektak<sup>®</sup>, Bruker<sup>™</sup>) afin d'estimer la vitesse d'abrasion lors de l'analyse et ainsi convertir le temps d'abrasion en profondeur analysée sur les profils de concentration obtenus. La vitesse d'abrasion dépend de l'orientation cristallographique des grains métalliques ce qui induit une rugosité importante des fonds de cratères et ainsi une incertitude sur la profondeur moyenne atteinte. La Figure 72 présente un exemple de profils faits dans le cratère réalisé sur le matériau de référence chargé en deutérium. Une profondeur moyenne de cratère est déterminée en moyennant les trois profils dans la zone centrale du cratère sur environ  $50 \mu\text{m}$ . Les écart-types calculés sur plusieurs cratères sont compris entre 10 et 20 % par rapport à la profondeur moyenne de chacun.

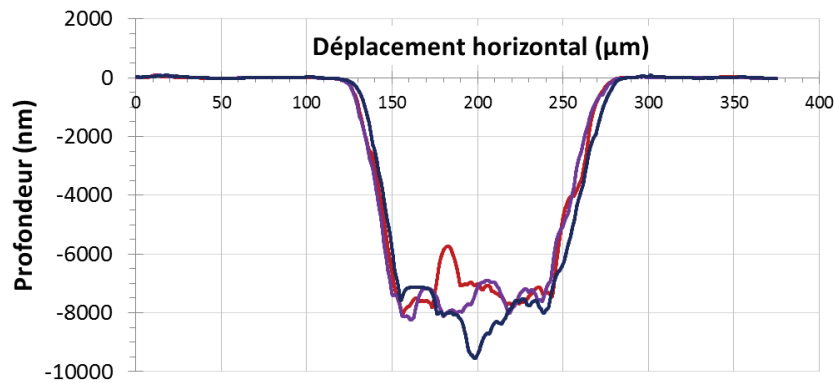


Figure 72 : Profils en profondeur réalisés à travers un cratère SIMS sur le matériau de référence, chargé en deutérium 3 h à 25 °C, et vieilli 24 h à 40 °C

De plus, la taille moyenne des grains de l'acier étudié est égale à 26  $\mu\text{m}$ , soit inférieure à la surface analysée. Ceci ne permet donc ni de se placer dans un seul grain afin d'éviter tout effet de rugosité généré par une différence d'orientation cristalline, ni d'avoir un résultat statistique sur une population de grains.

Afin de comparer les profils provenant de différents cratères ou échantillons et d'éviter l'influence de petites variations des paramètres expérimentaux d'une mesure à l'autre, les signaux de chaque élément analysé ont été normalisés par le signal le plus élevé, celui du nickel, à cœur dans l'alliage.

### III.2. Choix des conditions expérimentales par la simulation

Ne disposant que d'un nombre très limité d'échantillons implantés, une réflexion a été menée afin d'optimiser les conditions expérimentales de préparation des échantillons pour s'assurer, en théorie du moins, de pouvoir observer le piégeage de l'hydrogène au niveau de la zone implantée, s'il a lieu. Après chargement cathodique, afin de s'affranchir d'un signal trop fort dû à l'hydrogène interstitiel sur les profils de concentration, il est possible de laisser désorber cet hydrogène interstitiel afin d'exacerber le signal associé à l'hydrogène piégé dans la matrice. Plusieurs options sont alors possibles : faire vieillir longtemps les échantillons à température ambiante (chronophage) ou augmenter la température de vieillissement pour activer la désorption (mais pas trop pour limiter le dépiégeage). La démarche choisie a consisté à simuler, à l'aide d'un modèle de résolution numérique des équations de McNabb et Foster, la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les matériaux étudiés pour différentes conditions de chargement cathodique et de vieillissement après chargement (température, durée) en vue d'identifier une procédure expérimentale permettant d'optimiser la mise en évidence de l'hydrogène piégé dans les profils de concentration. La recherche des conditions expérimentales a été faite en se basant sur les matériaux implantés JANNuS pour lesquels la caractérisation des défauts d'implantation est la plus fine.

Dans cette partie, le principe du modèle sera d'abord décrit puis sera détaillée l'identification des données d'entrée du modèle, première étape indispensable avant de comparer les profils de deutérium simulés en fonction des conditions de chargement et de vieillissement.

### III.2.a. Principe du modèle de résolution numérique des équations de McNabb et Foster

Le modèle de résolution numérique des équations de McNabb et Foster, développé dans les travaux de Hurley *et al.* [20,21] avec le logiciel Wolfram Mathematica™, permet de simuler la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans un matériau. Il a été utilisé dans cette étude, d'une part, pour construire le plan d'expérience en permettant de déterminer les conditions de chargement et de vieillissement des échantillons (durée et température) avant l'analyse du deutérium par SIMS et d'autre part, pour étudier le piégeage du deutérium au niveau des défauts d'implantation en simulant les profils SIMS obtenus sur les matériaux implantés JANNuS.

Le modèle, 1D, permet de simuler la diffusion et le piégeage de l'hydrogène durant toutes les étapes de la vie des échantillons :

- le chargement en deutérium,
- les vieillissements, par exemple à température ambiante lors du transfert des échantillons et/ou lors d'isothermes,
- la montée en température au cours d'une expérience TDS.

Il met en œuvre et résout numériquement (méthode des différences finies) les équations fortement couplées de McNabb et Foster [22], en une dimension. Ce système d'équations consiste en l'expression de la seconde loi de Fick modifiée avec un terme supplémentaire dédié au piégeage (équation (9)) et une équation cinétique de piégeage/dépiégeage de l'hydrogène (équation (10)) au niveau des pièges considérés (*Nota : dans le cas de plusieurs types de pièges, d'autres équations de piégeage-dépiégeage doivent être ajoutées*). Dans ce modèle, deux hypothèses majeures sont posées : (i) le système est dilué, ce qui est généralement le cas pour les aciers compte tenu de leur faible solubilité en hydrogène, et (ii) un atome d'hydrogène repasse obligatoirement en position interstitielle quand il sort d'un piège (saut direct de piège à piège non pris en compte).

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + N \frac{\partial \theta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (9)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k(1 - \theta)C_L - p\theta \quad (10)$$

$C_L$  correspond à la concentration locale en hydrogène interstitiel et  $\theta$  au taux d'occupation des pièges, tous deux dépendant du temps  $t$  et de la position dans le matériau  $x$ .  $N$  est la densité de pièges, supposée homogène dans tout l'échantillon ou ne dépendant que de  $x$ , et  $D$  le coefficient de diffusion de l'hydrogène en position interstitielle dans le matériau considéré, dont l'évolution avec la température est définie par une loi d'Arrhenius (équation (11)).

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (11)$$

Avec  $D_0$  le coefficient pré-exponentiel de diffusion et  $E_D$  l'énergie d'activation liée à la diffusion dans l'alliage (enthalpie de migration).

L'équation (10) fait intervenir les constantes cinétiques de piégeage  $k$ , et de dépiégeage  $p$ , qui suivent également toutes deux des lois d'Arrhenius (équations (12) et (13)).

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_k}{RT}\right) \quad (12)$$

$$p = p_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad (13)$$

Avec  $k_0$  et  $p_0$  les coefficients pré-exponentiels de piégeage et dépiégeage, respectivement, et  $E_k$  et  $E_p$  les énergies d'activation du piégeage et du dépiégeage au niveau du type de piège considéré.

Pour fonctionner, le modèle a besoin de plusieurs données d'entrée que sont le coefficient de diffusion  $D$ , qui va être estimé à partir de résultats expérimentaux, la densité de pièges  $N$ , obtenue à partir des caractérisations expérimentales des populations de défauts des matériaux implantés, et les constantes cinétiques de piégeage et de dépiégeage,  $k$  et  $p$ , extraites de la littérature. Pour la simulation de l'expérience TDS, la rampe expérimentale de montée en température est également injectée dans le modèle.

Les conditions aux limites imposées pour chacune des étapes (chargement, vieillissement, TDS) sont détaillées dans le Tableau 12. On considère que le matériau ne contient pas de deutérium avant chargement. Au cours du chargement, la concentration initiale en deutérium  $C_0$  à la surface de l'échantillon ( $x = 0$ ), qui conditionne la quantité de deutérium qui rentre dans le matériau, peut être considérée comme constante comme l'a mis en évidence Hurley [20]. Dans cette étude, la valeur choisie pour  $C_0$  n'a pas une très grande importance car les profils expérimentaux obtenus par SIMS ne sont pas quantitatifs. La comparaison avec la simulation ne sera donc que qualitative. Les spectres TDS ont quant à eux été normalisés par la valeur de flux maximale de chacun. Par conséquent, la valeur de  $C_0$  a été fixée à  $4 \times 10^{-4} \text{ mol}_H \cdot \text{cm}^{-3}$  sur la base des travaux précédents [20].

Tableau 12 : Conditions aux limites utilisées dans le modèle de résolution numérique des équations de McNabb et Foster, avec  $L$  : épaisseur de l'échantillon,  $t_{\text{charg.}}$  : le temps final de chargement et  $t_{\text{vieil.}}$  la durée de vieillissement

|                | $C_L(x, t)$                      |                                         | $\theta(x, t)$                                |
|----------------|----------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Chargement     | $C_L(0, t) = C_0, C_L(L, t) = 0$ | $C_L(x, 0) = 0$                         | $\theta(x, 0) = 0$                            |
| Vieillissement | $C_L(0, t) = C_L(L, t) = 0$      | $C_L(x, 0) = C_L(x, t_{\text{charg.}})$ | $\theta(x, 0) = \theta(x, t_{\text{charg.}})$ |
| TDS            | $C_L(0, t) = C_L(L, t) = 0$      | $C_L(x, 0) = C_L(x, t_{\text{vieil.}})$ | $\theta(x, 0) = \theta(x, t_{\text{vieil.}})$ |

Pour les étapes de vieillissement et de TDS, le profil de concentration en deutérium interstitiel  $C_L$  et le profil du taux d'occupation des pièges  $\theta$  obtenus à l'issue de l'étape précédente sont considérés comme profils initiaux. Il y a donc un chainage entre les étapes de chargement, vieillissement et montée en température, comme illustré sur la Figure 73.



Figure 73 : Chainage des différentes étapes prises en compte dans le modèle

Les équations proposées par McNabb et Foster permettent d'obtenir *in fine* la concentration en hydrogène interstitiel en fonction de la profondeur depuis la surface pour un temps  $t$ ,  $C_L(x, t)$ , et

également la concentration en hydrogène piégé grâce au produit du taux d'occupation des pièges  $\theta(x, t)$  par la densité de pièges en fonction de la profondeur  $N(x)$ . Cela permet de connaître le profil de concentration en hydrogène dans le matériau et de le comparer à des profils expérimentaux obtenus par SIMS par exemple. Dans le cas de la simulation d'une expérience TDS, il est possible de calculer le flux d'hydrogène qui désorbe depuis la surface du matériau au cours de la montée en température afin de le comparer au spectre TDS expérimental.

### III.2.b. Identification des données d'entrée du modèle

Afin de pouvoir utiliser le modèle pour choisir les meilleures conditions de chargement et de vieillissement, il a été nécessaire de déterminer des valeurs pour les données d'entrée. Le coefficient de diffusion sera identifié grâce au matériau de référence, la densité de défauts, à partir de populations de défauts caractérisés sur les matériaux implantés JANNuS et les constantes cinétiques de piégeage et dépiégeage à partir de la littérature.

#### III.2.b.i. Identification du coefficient de diffusion du deutérium dans l'acier étudié

Avant de pouvoir simuler le piégeage du deutérium par les défauts d'implantation, il a été nécessaire de déterminer le coefficient de diffusion du deutérium dans l'acier étudié. Celui-ci suit une loi d'Arrhenius et il a donc fallu déterminer les valeurs du coefficient pré-exponentiel de diffusion  $D_0$  et de l'énergie d'activation associée  $E_D$ . Pour cela, la seconde loi de Fick, équation (14), a été utilisée afin de simuler un spectre TDS obtenu sur le matériau de référence. Dans cette partie le matériau de référence est considéré sans défaut et le système dilué, d'où l'utilisation de la 2<sup>nde</sup> loi de Fick classique.

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} \quad (14)$$

Plusieurs échantillons du matériau de référence ont été analysés par TDS. Pour cela, ils ont été chargés en deutérium 1 h à 25 °C sans étape de vieillissement autre que le temps de préparation de l'échantillon et de pompage de la TDS ( $\approx 30-40$  min). Les spectres TDS du deutérium (masse 4,  $^2\text{H}_2$ ) obtenus sur deux échantillons de matériau de référence sont visibles sur la Figure 74. Ceux-ci sont normalisés par la valeur maximale du signal de chacun. Pour les deux échantillons présentés sur la Figure 74, un pic de désorption majoritaire est observé sur le spectre, autour d'une température de 145 °C. Ce pic correspond à la désorption du deutérium interstitiel. Des différences au niveau du pied du pic, du côté des températures les plus élevées, sont présentes entre les deux échantillons : un épaulement est visible sur le spectre de l'échantillon 2, qui n'est pas présent sur l'échantillon 1 et d'intensité bien inférieure au pic majoritaire. Cet épaulement ne peut pas être attribué à la désorption par la face non chargée de l'échantillon compte-tenu de l'épaisseur de celui-ci et du faible coefficient de diffusion du deutérium dans l'acier inoxydable austénitique 316L [118,119]. Il pourrait en revanche provenir de deutérium piégé par des défauts qui ne seraient pas présents dans l'échantillon 1 (inclusions, précipités, ...). La quantification de ces spectres montre qu'après un

chargement dans les mêmes conditions d'1 h à 25 °C, sans vieillissement, la teneur moyenne en deutérium est comprise entre 3 et 15 ppm atomique.

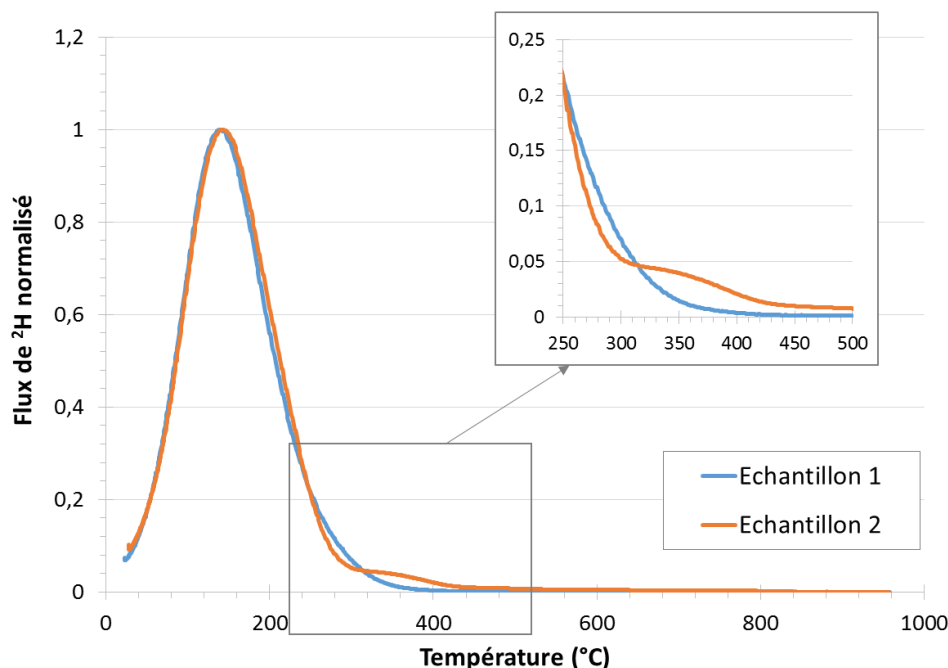


Figure 74 : Spectres TDS du deutérium (masse 4,  $^2\text{H}_2$ ) obtenus sur deux échantillons de matériau de référence après chargement cathodique en  $^2\text{H}$  d'1 h à 25 °C

Pour reproduire ces résultats par la simulation, les conditions expérimentales réelles mises en œuvre pour l'échantillon 1 ont été utilisées comme données d'entrée du modèle, à savoir le temps de transfert et de pompage entre la fin du chargement et le début de l'analyse par TDS, ainsi que la température associée. Dans un premier temps, des valeurs de  $D_0$  et de  $E_D$  extraites de la littérature ont été utilisées. Elles sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Données de la littérature concernant la diffusion de l'hydrogène dans un acier inoxydable 316L, valeurs de  $D_0$  et  $E_D$  utilisées dans la simulation comme valeurs de départ [118,119]

| Auteurs                        | Élément diffusant | Matériau                  | Domaine d'application | $D_0$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) | $E_D$ ( $\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$ ) |
|--------------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| (1) Forcey <i>et al.</i> [118] | $^1\text{H}$      | 316L traité thermiquement | 250 - 600 °C          | $7,66 \times 10^{-4}$                 | 42,5                                  |
| (2) Forcey <i>et al.</i> [118] | $^1\text{H}$      | 316L commercial           | 250 - 600 °C          | $3,82 \times 10^{-3}$                 | 45,5                                  |
| Grant <i>et al.</i> [119]      | $^1\text{H}$      | 316L                      | 230 - 590 °C          | $7,3 \pm 0,9 \times 10^{-3}$          | $52,4 \pm 0,9$                        |

Afin de comparer la courbe expérimentale à celle simulée, des points de comparaison ont été définis. Il s'agit de la température au maximum du pic de désorption et de la largeur du pic à mi-hauteur (flux normalisé = 0,5).

La Figure 75 illustre les résultats obtenus concernant ces deux points de comparaison en faisant varier  $D_0$  et  $E_D$  dans la gamme de valeurs donnée dans la littérature [118,119]. Les résultats avec les valeurs de  $D_0$  et  $E_D$  données par Forcey *et al.* [118] et Grant *et al.* [119], rappelées dans le Tableau 13,

apparaissent également sur le graphique sous forme de points. Les Figure 75-a) et -b) comparent respectivement la température au pic de désorption et la largeur du pic à mi-hauteur obtenues sur les spectres simulés pour différents couples ( $D_0$ ,  $E_D$ ) aux valeurs expérimentales (respectivement 415 K et 122K). Aucun des couples de paramètres extraits de la littérature ne permet de reproduire la température du pic de désorption obtenue expérimentalement alors que les données de Forcey *et al.* concernant la diffusion de l'hydrogène dans un acier inoxydable 316L commercial permettent de reproduire la largeur à mi-hauteur expérimentale (122 K). Ces deux graphiques font de plus ressortir la non-unicité de la solution pour chacun des points de comparaison étudiés. Cependant, en restant dans la gamme de valeurs données dans la littérature et en combinant les points de comparaison, il est possible d'obtenir un couple de valeurs  $D_0$  et  $E_D$  permettant de reproduire le spectre TDS expérimental.

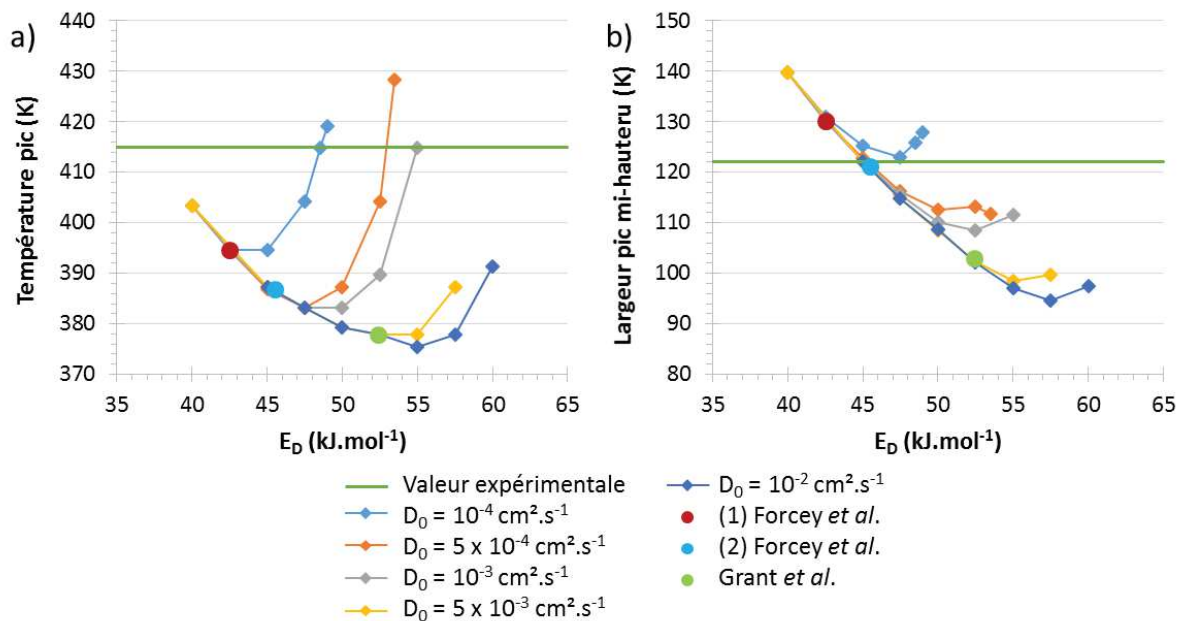


Figure 75 : Comparaison entre les valeurs de a) température au niveau du pic de désorption et de b) largeur du pic à mi-hauteur obtenues expérimentalement et par simulation en faisant varier  $D_0$  et  $E_D$  à partir du spectre TDS du matériau de référence. Des simulations ont également été réalisées en utilisant les couples  $D_0$  et  $E_D$  donnés par Forcey *et al.* et Grant *et al.* [118,119].

En faisant varier les paramètres  $D_0$  et  $E_D$  plus finement que ce qui est illustré sur la Figure 75, il a été possible de déterminer un couple de valeurs  $D_0 = 1 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et  $E_D = 48$  kJ.mol<sup>-1</sup> permettant de simuler au mieux le spectre TDS expérimental obtenu sur le matériau de référence. La Figure 76 présente le spectre expérimental comparé au spectre simulé avec ces données. La température du pic de désorption et sa largeur sont bien en accord entre expérience et simulation et on remarque que le pied de pic du spectre simulé est légèrement plus étalé que celui du spectre expérimental.

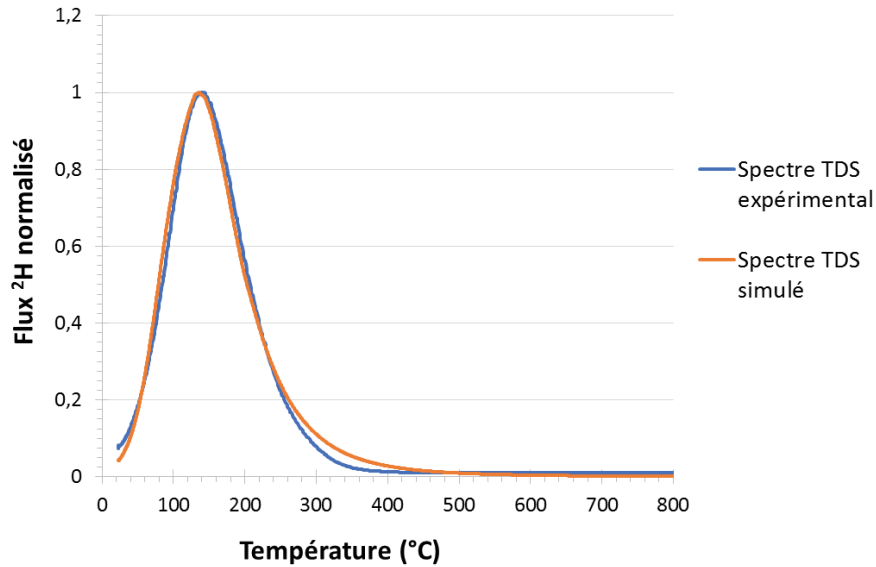


Figure 76 : Spectre TDS expérimental du deutérium (bleu) obtenu sur le matériau de référence chargé 1 h à 25 °C en deutérium et le spectre TDS simulé (orange) en utilisant la 2<sup>nde</sup> loi de Fick et les constantes de diffusion  $D_0 = 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $E_D = 48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ainsi, grâce au spectre TDS obtenu sur le matériau de référence considéré « sans défaut » et la simulation de la diffusion par la 2<sup>nde</sup> loi de Fick, une première identification des constantes de diffusion du deutérium dans l'acier 316L étudié a été réalisée.

Les valeurs obtenues sont  $D_0 = 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $E_D = 48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . En faisant l'hypothèse que la présence de pièges n'affecte pas la diffusion interstitielle, ces valeurs vont être intégrées au modèle pour simuler la diffusion et le piégeage de l'hydrogène.

#### III.2.b.ii. Détermination d'une densité et d'une répartition de pièges représentatives de l'implantation ionique

Pour faire fonctionner le modèle et simuler la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les matériaux implantés, il est nécessaire de connaître les constantes cinétiques de piégeage et dépiégeage de l'hydrogène,  $k$  et  $p$ , associées au piège considéré ainsi que la répartition et la densité de pièges présents dans le matériau. Ces pièges correspondent à des sites de piégeage potentiels, localisés au niveau des défauts cristallographiques dans le matériau qui peuvent être induits par l'implantation ionique par exemple, comme les boucles de dislocation et les cavités.

Des valeurs de la littérature ont été choisies pour les constantes cinétiques de piégeage et de dépiégeage du deutérium à utiliser dans ces premières simulations. Il n'y pas d'étude donnant les 4 paramètres,  $k_0$ ,  $E_k$ ,  $p_0$ ,  $E_p$ , associés au piégeage du deutérium par les cavités ou les boucles de dislocation dans l'acier 316L, ni pour les dislocations en général. Les valeurs déterminées par Hurley [20] pour le piégeage de l'hydrogène par des dislocations dans un alliage austénitique base nickel (A600) ont donc été choisies, celles-ci pouvant être considérées comme peu éloignées de celles dans un acier inoxydable austénitique du fait, à la fois des éléments d'alliage et de la phase considérée. Elles sont présentées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Constantes cinétiques de piégeage ( $k$ ) et de dépiégeage ( $p$ ) de l'hydrogène associées aux dislocations dans un alliage austénitique base nickel (A600) déterminées par Hurley [20], et utilisées pour les simulations dans cette étude

| Piégeage par les dislocations (k)                                     |                                                 | Dépiégeage par les dislocations (p) |                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------|
| $k_0 \text{ (cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$ | $E_k \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$ | $p_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$       | $E_p \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$ |
| $(1,5 \pm 0,2) \times 10^6$                                           | $42 \pm 4$                                      | $(1,5 \pm 0,2) \times 10^6$         | $76 \pm 4$                                      |

Ensuite, les caractérisations par MET des populations de défauts, boucles de dislocation et cavités, dans les matériaux implantés JANNuS ont servi de base pour déterminer une répartition des pièges dans la profondeur à injecter dans le modèle. En première approximation, nous avons considéré une couche implantée d'environ  $1,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur présentant des défauts et le reste du matériau ne présentant aucun défaut. Ainsi, la répartition des défauts, et donc des pièges, a été définie grâce à la fonction erfc permettant d'avoir une zone de transition entre les deux couches. La fonction complète choisie,  $f(x) = 0,5 \cdot \text{erfc}(6 \cdot 10^4 \cdot x - 8)$ , est égale à 1 entre 0 et environ  $1,2 \mu\text{m}$  puis sa valeur diminue pour atteindre 0 à  $1,5 \mu\text{m}$  de profondeur. Cette répartition permet, une fois multipliée par une densité de pièges, d'obtenir l'évolution de la densité de piège en fonction de la profondeur,  $N(x)$ .

Afin de travailler avec une densité de pièges représentative, les densités moyennes de boucles de dislocation mesurées dans les matériaux implantés JANNuS ont été utilisées. Seul ce type de défaut a été pris en compte dans ce travail de préparation pour des questions de simplification et car leur population est semblable dans les 2 matériaux JANNuS 1 et 2. La densité de boucles choisie est de  $1,5 \times 10^{22} \text{ boucles} \cdot \text{m}^{-3}$  avec une taille moyenne de  $15 \text{ nm}$ , représentative de ces matériaux implantés.

Afin de remonter à une densité volumique de pièges, ces données ont été converties en densité linéique de dislocations  $\rho = 7,1 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ , puis à partir des travaux de Hurley [20], en densité de pièges. Dans ses travaux, l'auteure donne une estimation de  $\alpha$ , le nombre de sites de piégeage par unité de dislocation,  $\alpha = 11,8$ . Ainsi on obtient la densité de pièges par unité de volume d'alliage  $N_D = 36,4 \text{ mol}_{\text{pièges}} \cdot \text{m}^{-3}$  grâce à la formule (15) donnée par Hurley et extraite des travaux de Krom *et al.* [140] :

$$N_D = \frac{\alpha * \rho}{|b| * N_A} \quad (15)$$

avec  $|b|$  la longueur d'un vecteur de Burgers ( $0,382 \text{ nm}$ ) et  $N_A$  le numéro d'Avogadro.

Celle-ci, multipliée par la répartition des pièges définie plus haut, donne une évolution de la densité de pièges en fonction de la profondeur, illustrée sur la Figure 77, représentative de ce que l'on pourrait avoir dans les matériaux implantés JANNuS en réalité.

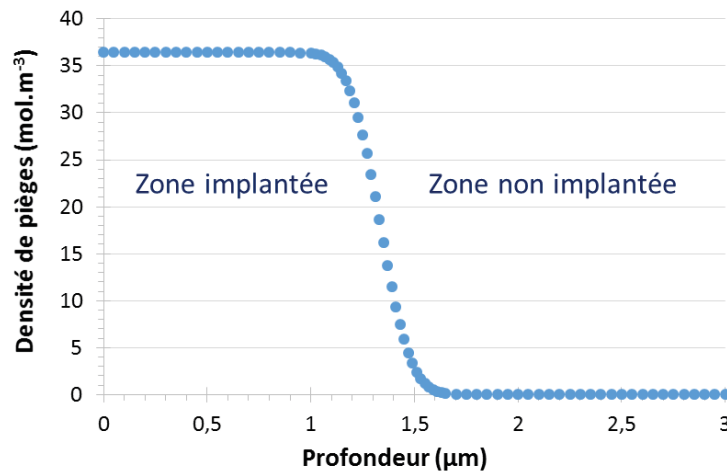


Figure 77 : Evolution de la densité de pièges en fonction de la profondeur utilisée dans le modèle pour déterminer les conditions de chargement et de vieillissement des échantillons

On a ainsi défini l'ensemble des données d'entrée nécessaire au fonctionnement du modèle : le coefficient de diffusion du deutérium dans l'acier étudié, les constantes cinétiques de piégeage et de dépiégeage du deutérium au niveau des dislocations et la densité de pièges en fonction de la profondeur, représentatif des matériaux implantés JANNuS.

### III.2.c. Choix des conditions de chargement et de vieillissement des échantillons pour passage au SIMS

Afin de définir les conditions de chargement et de vieillissement permettant de mettre en avant le deutérium piégé par rapport au deutérium interstitiel, des simulations basées sur les équations de McNabb et Foster ont été réalisées en utilisant les données d'entrée définies dans la partie précédente et en faisant varier les températures et durées de chargement et de vieillissement. Les résultats obtenus sont des profils de concentration en deutérium depuis la surface implantée.

Tout d'abord, les conditions de chargement ont été étudiées. La température de chargement a été fixée à 25 °C pour l'ensemble des chargements réalisés afin de limiter la diffusion dans l'alliage et la quantité d'hydrogène potentiellement en position interstitielle. Les profils de concentration du deutérium interstitiel et piégé après chargement ont été simulés pour des durées de chargement égales à 1 h, 3 h et 6 h (Figure 78), raisonnables du point de vue expérimental et limitant, encore une fois, la diffusion trop en profondeur dans l'alliage en dehors de la zone de surface dans laquelle le piégeage est majoritairement réparti. La Figure 78-a) montre que la quantité de deutérium interstitiel et que la profondeur de diffusion augmente lorsque la durée de chargement croît. La quantité de deutérium piégé augmente également avec l'augmentation de la durée de chargement du fait des cinétiques de piégeage, mais reste très inférieure à celle du deutérium en interstitiel (facteur 10 environ) (Figure 78-b)). On remarque que la profondeur à laquelle on trouve du deutérium piégé ne dépasse pas 1,5 µm, ce qui correspond à la répartition des défauts fixée comme donnée d'entrée. Pour des raisons pratiques, des durées de chargement plus longues, qui auraient permis de saturer les pièges en deutérium, n'ont pas été retenues. Ainsi, afin de piéger une quantité

suffisante de deutérium sans faire entrer trop de deutérium en interstitiel, un bon compromis a été trouvé pour une durée de chargement de 3 h.

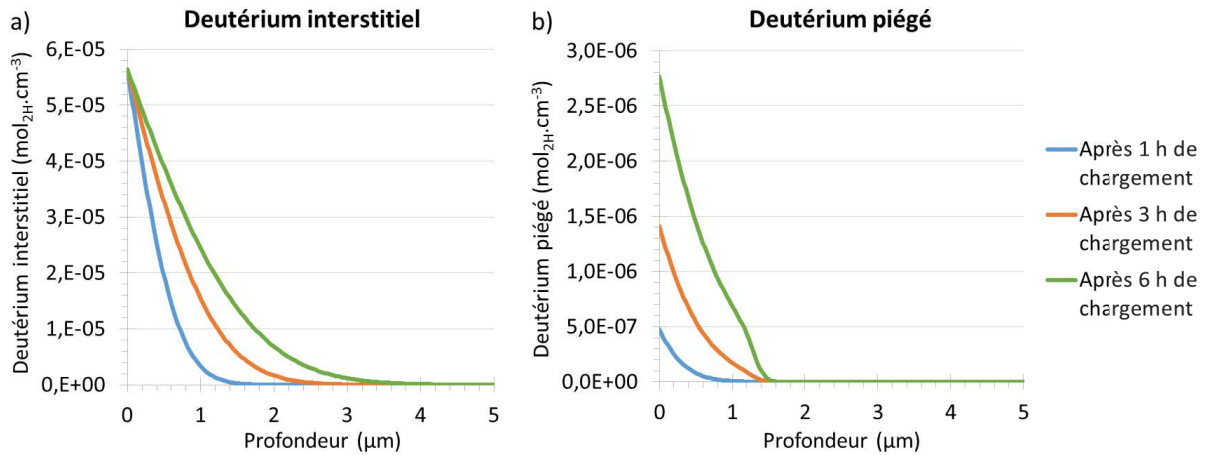


Figure 78 : Profils de concentration simulés du a) deutérium interstitiel et du b) deutérium piégé dans un matériau présentant des pièges représentatifs de ceux induits par l'implantation ionique après des chargements cathodiques en  $^2\text{H}$  de 1 h, 3 h et 6 h à 25 °C

Une fois les conditions de chargement établies, le paramétrage de l'étape de vieillissement a pu être étudié. Pour commencer, des simulations dans lesquelles la durée de vieillissement varie ont été réalisées. Une température de vieillissement de 40 °C a été considérée ici. La Figure 79 présente les profils de concentration en deutérium total (interstitiel + piégé), tels qu'ils seront observés expérimentalement (le SIMS ne différenciant pas les deux contributions) après un chargement cathodique de 3 h à 25°C puis des vieillissements de durées égales à 1 h, 12 h, 24 h et 48 h. Sur l'ensemble des profils, excepté celui avec le vieillissement d'1 h, la concentration en deutérium calculée entre la surface et 1,5  $\mu\text{m}$  de profondeur correspond à la contribution du deutérium piégé (cf. répartition des défauts définie dans la partie précédente) avec une contribution en deutérium interstitiel qui diminue avec le temps de vieillissement. Le reste des profils provient uniquement du deutérium interstitiel. On observe une accumulation dans la profondeur, en forme de cloche. Celle-ci provient de la diffusion du deutérium vers la profondeur et du fait que la concentration en deutérium à la surface du matériau ait été fixée à 0 en dehors du temps de chargement (étape de désorption-recombinaison de surface non cinétiquement déterminante). On remarque de plus qu'après 1 h de vieillissement (courbe bleue), il n'est pas possible de distinguer le deutérium piégé du deutérium interstitiel à cause de la quantité encore trop importante de ce dernier dans la zone de défauts à proximité de la surface. Après 12 h de vieillissement (profil orange), une partie du deutérium interstitiel a diffusé vers la profondeur et une autre a désorbé depuis la surface ce qui laisse apparaître la contribution du deutérium piégé. Les quantités maximales de deutérium sont similaires entre deutérium piégé et interstitiel dans ce cas. Après 24 h et 48 h de vieillissement (courbes verte et jaune), la quantité de deutérium interstitiel diminue encore au voisinage de la zone de défauts permettant de distinguer clairement la part du deutérium piégé dans les profils. Afin de choisir la durée de vieillissement à appliquer aux échantillons après chargement, un compromis a été trouvé entre durée de mobilisation de l'équipement de TDS, dans lequel le vieillissement est effectué sous vide ( $P < 2,5 \times 10^{-6}$  mbar), et mise en avant du deutérium piégé par rapport au deutérium interstitiel. Ainsi, une durée de vieillissement de 24 h a été retenue.

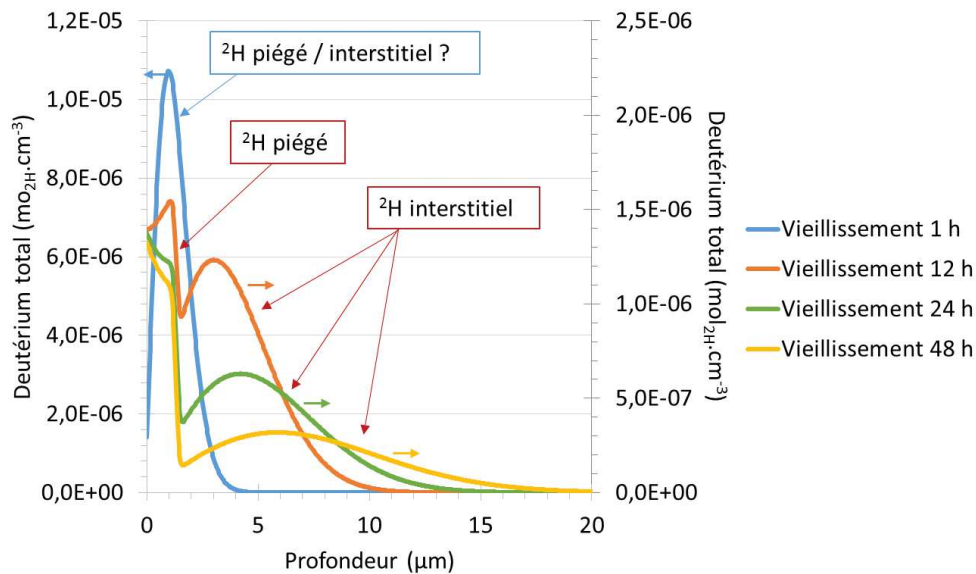


Figure 79 : Profils de concentration simulés du deutérium (interstitiel + piégé) dans un matériau présentant des pièges représentatifs de ceux induits par l'implantation ionique après un chargement cathodique en  $^2\text{H}$  de 3 h à 25 °C et 1 h, 12 h, 24 h et 48 h de vieillissements à 40 °C

Enfin, en parallèle du choix de la durée de vieillissement, l'étude paramétrique sur l'effet de la température de vieillissement a été faite. En effet, un vieillissement à une température supérieure à la température ambiante permet d'accélérer le processus de diffusion du deutérium interstitiel mais peut aussi activer le dépiégeage du deutérium. Ainsi, plusieurs simulations ont été réalisées pour des vieillissements de 24 h à des températures de 30 °C, 40 °C et 50 °C (après 3 h de chargement cathodique à 25 °C). Les profils sont présentés sur la Figure 80. Avec un vieillissement de 24 h à 30 °C (courbe bleue), la contribution du deutérium interstitiel ne se superpose plus à celle du deutérium piégé mais leur quantité reste proche avec une hauteur de pics peu éloignée. Après 24 h de vieillissement à 40 °C (courbe orange), le deutérium interstitiel a diffusé plus en profondeur et désorbé en surface. La concentration en deutérium dans la zone de défauts a diminué du fait de la diminution de la contribution du deutérium interstitiel mais cela permet tout de même de faire ressortir le signal du deutérium piégé par rapport à celui du deutérium interstitiel ; de même après le vieillissement à 50 °C (courbe verte). Ainsi, la température de vieillissement a été fixée à 40 °C afin de faire diffuser et désorber suffisamment de deutérium en 24 h sans risquer de dépiéger le deutérium piégé par les défauts induits par l'implantation, compte-tenu des incertitudes que l'on a sur les énergies de piégeage/dépiégeage concernant ces défauts.

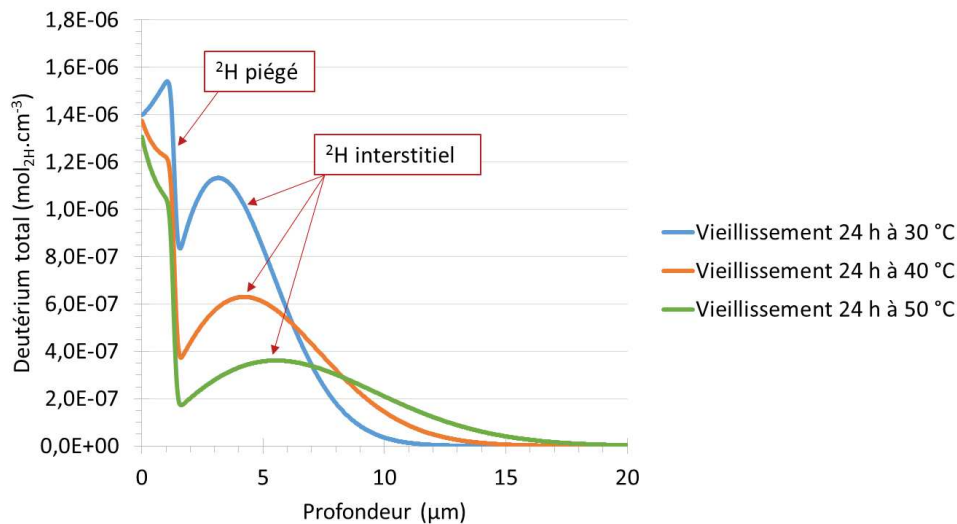


Figure 80 : Profils de concentration simulés du deutérium  $^2\text{H}$  (interstitiel + piégé) dans un matériau présentant des pièges représentatifs de ceux induits par l'implantation ionique après un chargement cathodique en  $^2\text{H}$  de 3 h à 25 °C et un vieillissement de 24 h à 30 °C, 40 °C et 50 °C

#### III.2.d. Bilan

L'objectif de cette partie était de déterminer des conditions de chargement en deutérium et de vieillissement des échantillons afin de faire ressortir le deutérium piégé par rapport au deutérium interstitiel dans les matériaux implantés JANNuS. Pour cela, un modèle de résolution numérique des équations de McNabb et Foster, permettant de simuler la diffusion et le piégeage de l'hydrogène dans les matériaux, a été utilisé. Une étape préalable d'identification des données d'entrée du modèle a été nécessaire. Ainsi, une première identification des constantes de diffusion du deutérium dans l'acier étudié a été faite grâce au matériau de référence. Le couple de valeurs obtenu est :  $D_0 = 10^{-4} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  et  $E_D = 48 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . La répartition et la densité de pièges ont également été étudiées afin d'être représentatifs des matériaux JANNuS. Ainsi, grâce aux simulations réalisées avec ce modèle à partir de ces données d'entrée, les conditions choisies afin d'étudier la distribution et le piégeage du deutérium par les défauts d'irradiation par profils SIMS sont les suivantes : **chargement cathodique en deutérium de 3 h à 25 °C puis vieillissement sous vide de 24 h à 40 °C.**

#### III.3. Mise en évidence expérimentale du piégeage de deutérium par les défauts induits par l'implantation ionique grâce au SIMS

Grâce à la simulation et à partir des caractérisations faites sur les matériaux JANNuS, les conditions de chargement et de vieillissement à adopter afin de mettre en exergue à la fois le deutérium piégé et le deutérium interstitiel dans les profils de concentration SIMS des échantillons implantés ont été établies. Ces conditions ont été appliquées aux échantillons des matériaux de référence et implantés qui ont ensuite été analysés par SIMS afin d'obtenir des profils de concentration en deutérium dans la profondeur.

## III.3.a. Matériau de référence et deutérium interstitiel

Un échantillon du matériau de référence (« sans défaut ») a été chargé et vieilli dans les conditions définies dans la partie précédente puis a été analysé par SIMS. Les profils SIMS obtenus, normalisés par le signal du nickel à cœur, sont présentés sur la Figure 81 (échelle logarithmique des ordonnées).

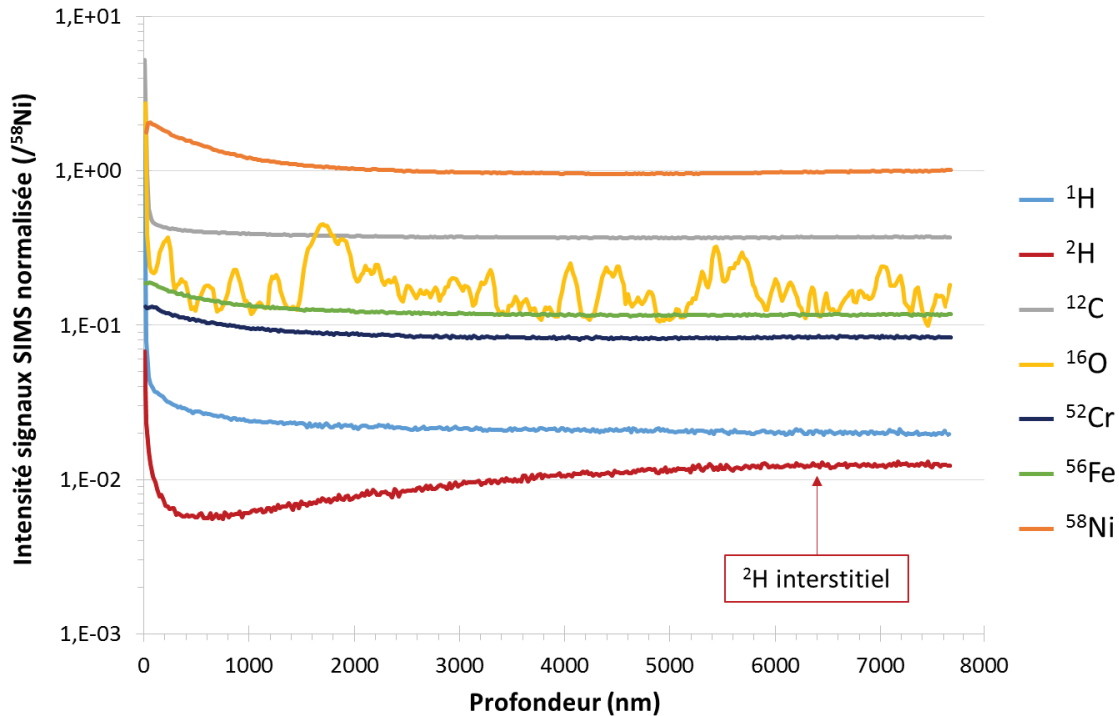


Figure 81 : Profils SIMS de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ), du deutérium ( $^2\text{H}$ ), du carbone, de l'oxygène, du chrome, du fer et du nickel obtenus sur un échantillon du matériau de référence après chargement cathodique en  $^2\text{H}$  de 3 h à 25 °C suivi d'un vieillissement de 24 h à 40 °C sous vide

On remarque tout d'abord que le signal de l'oxygène (jaune) fluctue beaucoup, contrairement aux autres signaux. Ceci pourrait venir de la présence de précipités d'oxydes dispersés dans la profondeur. Le signal de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ , bleu clair) diminue de la surface vers le cœur du matériau alors que celui du deutérium ( $^2\text{H}$ , rouge) commence par diminuer, passe par un minimum puis augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum autour de 6 à 7  $\mu\text{m}$  de profondeur. Le profil du deutérium correspondant à l'abondance naturelle de celui-ci ( $1,5 \times 10^{-4}$  atome de  $^2\text{H}$  pour un atome de  $^1\text{H}$ ) est calculé à partir du signal SIMS de l'hydrogène et superposé au profil de deutérium déterminé expérimentalement sur la Figure 82. Trois ordres de grandeur séparent les deux signaux, permettant de confirmer que le profil de deutérium visible sur la Figure 81 traduit une accumulation de deutérium dans l'alliage et correspond au deutérium en site interstitiel introduit lors du chargement cathodique.

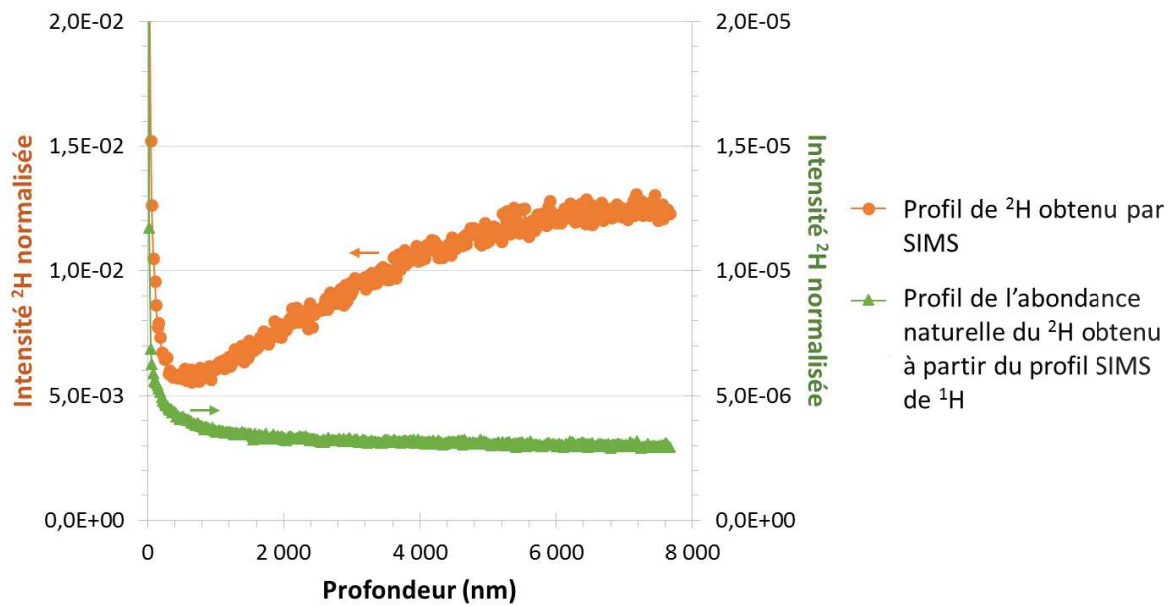


Figure 82 : Comparaison entre l'abondance naturelle du deutérium ( $^2\text{H}$ , en vert) présent dans le matériau de référence chargé, calculé à partir du signal de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ), et le profil SIMS du deutérium (en orange)

La forme du profil de deutérium visible sur les Figure 81 et Figure 82 est la conséquence de deux choses. La désorption du deutérium depuis la surface au cours du vieillissement post-chargement est à l'origine du passage par un minimum à proximité de la surface. L'étalement du profil dans la profondeur provient, quant à lui, de la diffusion du deutérium vers le cœur de l'échantillon après le chargement. On retrouve ici le début du profil en forme de cloche visible dans les simulations de la concentration en deutérium interstitiel présenté dans la partie III.2.c. L'arrêt du profil SIMS avant 8  $\mu\text{m}$  de profondeur ne permet pas de voir la décroissance du signal propre au deutérium interstitiel plus à cœur. Par ailleurs, l'accumulation de deutérium en extrême surface pourrait provenir de la présence d'une couche nanométrique d'oxydes en surface de l'échantillon. Celle-ci pourrait expliquer la concentration importante de deutérium en surface ( $< 50 \text{ nm}$ ) sur le profil par la présence du deutérium sous forme d'hydroxyde ou en solution dans l'oxyde.

### III.3.b. Matériaux implantés

De la même façon que pour le matériau de référence, les matériaux implantés aux ions ont été chargés puis vieillis avant la réalisation de profils de concentration par SIMS afin d'étudier l'effet des défauts d'irradiation sur le piégeage de l'hydrogène.

#### III.3.b.i. Matériau JANNuS 1

Un échantillon du matériau implanté JANNuS 1 a été chargé puis vieilli dans les conditions définies au paragraphe III.2.c afin d'être analysé par SIMS. Au vu des caractérisations réalisées au MET, le piégeage du deutérium est attendu entre la surface et 1,5  $\mu\text{m}$  de profondeur, là où sont situées les boucles de dislocation et les cavités. Les profils SIMS, normalisés par le signal du nickel dans la profondeur, sont présentés sur la Figure 83 (échelle logarithmique des ordonnées).

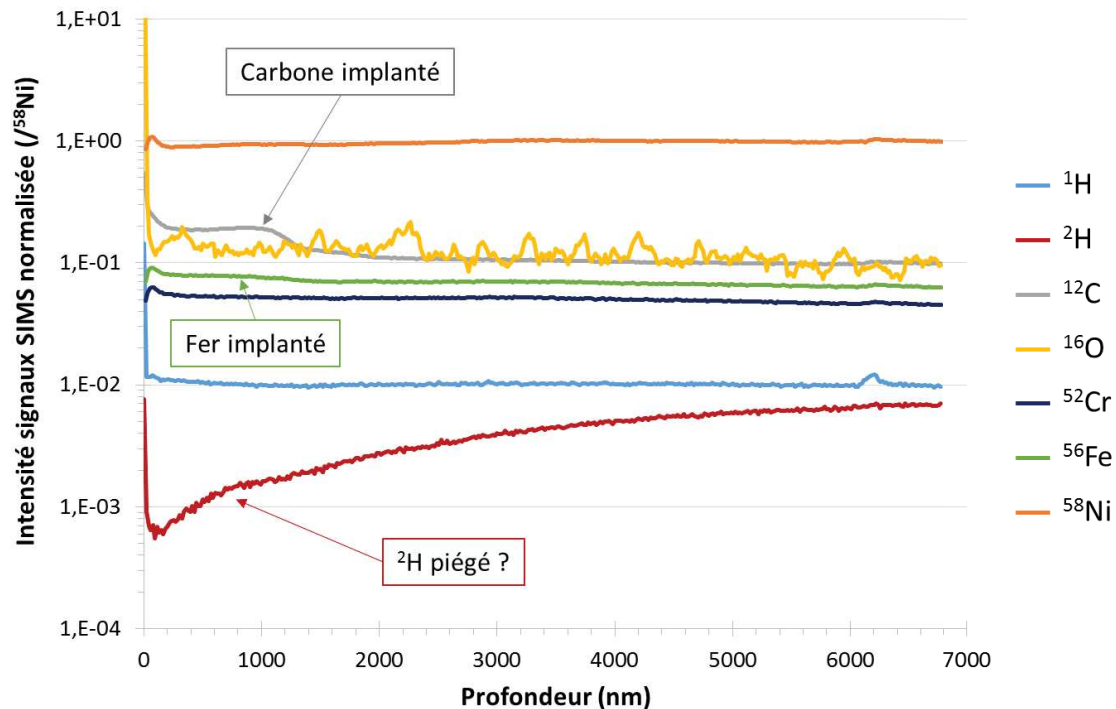


Figure 83 : Profils SIMS de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ), du deutérium ( $^2\text{H}$ ), du carbone, de l'oxygène, du chrome, du fer et du nickel obtenus sur un échantillon du matériau implanté JANNuS 1 après chargement cathodique en  $^2\text{H}$  de 3 h à 25 °C suivi d'un vieillissement de 24 h à 40 °C sous vide

Comme pour le matériau de référence, des variations dans le signal de l'oxygène sont visibles, laissant à nouveau penser à la présence de petits précipités d'oxyde. De plus, on remarque que le signal du carbone suit un palier jusqu'à environ 1300 nm de profondeur avant de diminuer et de se stabiliser autour d'une valeur constante plus à cœur. Ce phénomène peut provenir de l'implantation. En effet, les implantations JANNuS se font à partir d'un précurseur  $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$  qui peut conduire à l'implantation de carbone en même temps que le fer, d'où l'accumulation de cet élément visible sur le profil SIMS. Une légère accumulation de fer due à l'implantation est également visible dans cette zone. Les profils de l'hydrogène  $^1\text{H}$  et du deutérium  $^2\text{H}$  sont globalement similaires à ceux observés pour l'échantillon de référence. Ainsi, le signal du deutérium, en rouge, commence par décroître fortement avant d'augmenter quand la profondeur augmente, traduisant l'accumulation de deutérium interstitiel dans l'alliage. Une légère « bosse » est de plus visible entre 500 et 1200 nm de profondeur. Celle-ci, bien que peu marquée, pourrait provenir d'un piégeage du deutérium au niveau des défauts d'implantation.

La Figure 84 présente pour comparaison les profils du deutérium, normalisés par le signal du nickel à cœur, acquis sur les matériaux de référence et implanté JANNuS 1.

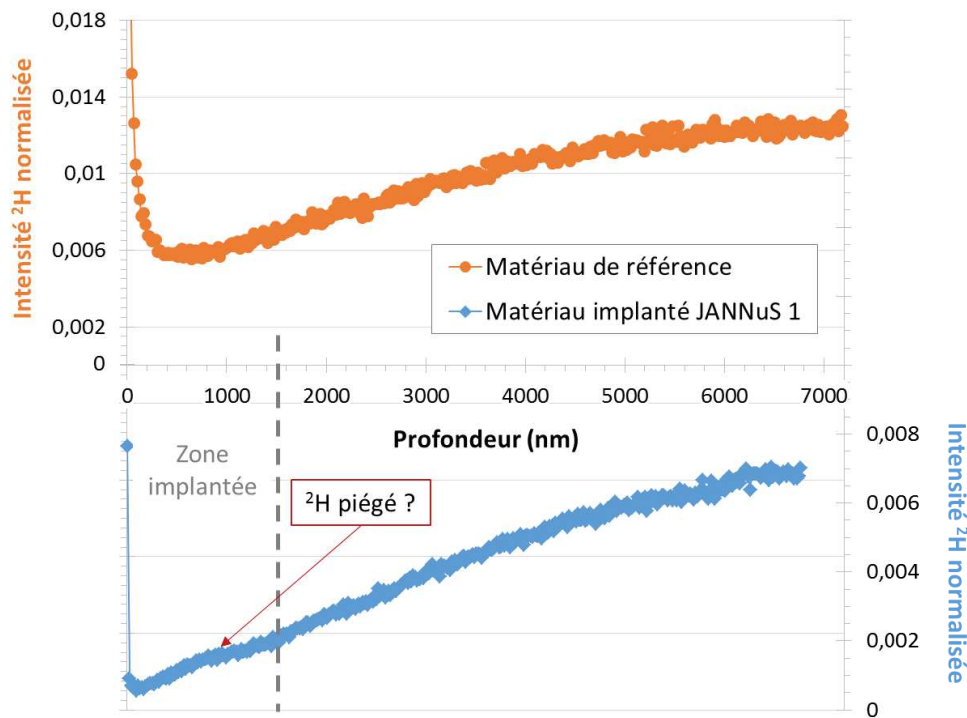


Figure 84 : Profils SIMS du deutérium ( $^2\text{H}$ ) obtenus sur les matériaux de référence et implanté JANNuS 1 après chargement cathodique en  $^2\text{H}$  de 3 h à 25 °C suivi d'un vieillissement de 24 h à 40 °C sous vide

Le léger épaulement observé sur le profil de deutérium de l'échantillon JANNuS 1 dans la zone implantée est absent du profil obtenu pour le matériau de référence. Plus en profondeur, le profil de deutérium de l'échantillon implanté JANNuS 1 croît continument avant de tendre vers un maximum, de manière similaire au profil obtenu sur le matériau de référence et conformément aux résultats prédits par la simulation rapportés dans le paragraphe III.2.c. On remarque également que la forme des profils proche de la surface n'est pas identique entre les deux matériaux : dans le matériau de référence, le profil de deutérium diminue progressivement à partir de la surface avant de croître du fait de la contribution du deutérium interstitiel alors que dans le matériau implanté JANNuS 1, à part un point en extrême surface, la concentration en deutérium est faible et ne fait quasiment qu'augmenter vers la profondeur. Par ailleurs, on peut noter que l'intensité des signaux normalisés n'est pas la même : elle est près de deux fois plus importante pour le matériau de référence que pour le matériau implanté JANNuS 1.

### III.3.b.ii. Matériau JANNuS 2

Un échantillon de matériau implanté JANNuS 2 a également été chargé et vieilli dans les conditions définies par la simulation avant d'être analysé par SIMS. De la même façon que précédemment, les profils des différents éléments analysés, hydrogène, deutérium, carbone, oxygène, chrome, fer et nickel, normalisés par rapport à l'intensité du signal de ce dernier dans la profondeur, sont présentés sur la Figure 85 (échelle logarithmique des ordonnées).

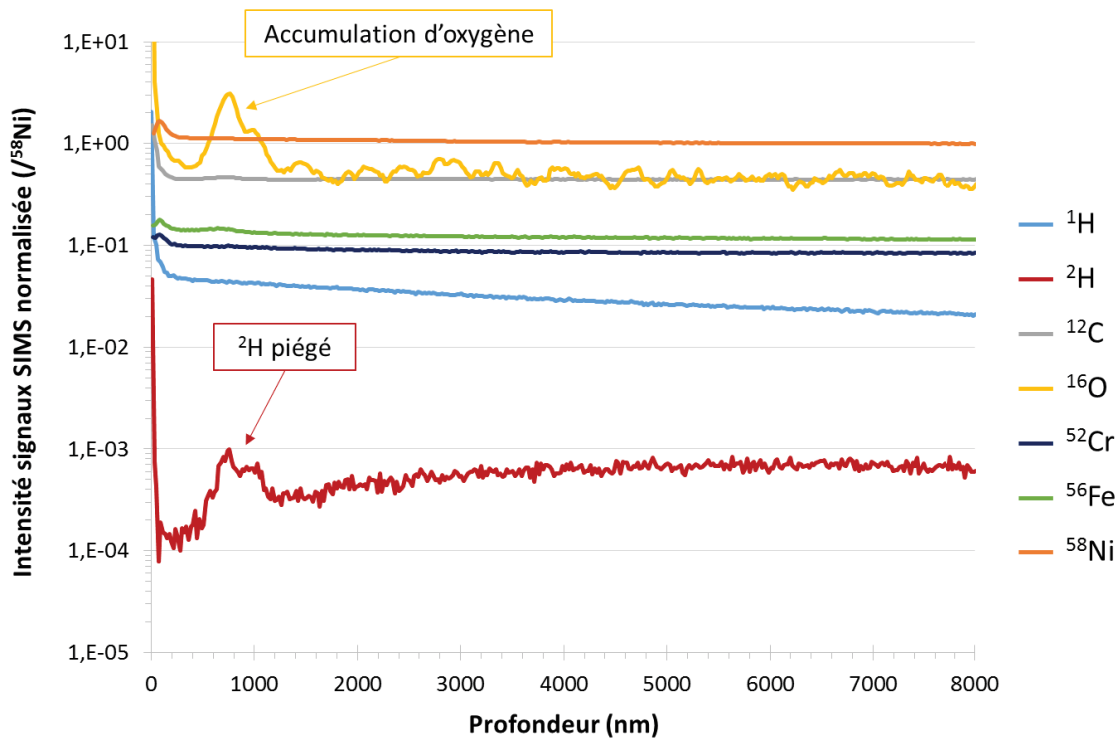


Figure 85 : Profils SIMS de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ), du deutérium ( $^2\text{H}$ ), du carbone, de l'oxygène, du chrome, du fer et du nickel obtenus sur un échantillon de matériau implanté JANNuS 2 après chargement cathodique en  $^2\text{H}$  de 3 h à 25 °C suivi d'un vieillissement de 24 h à 40 °C sous vide

Tout d'abord, on remarque une accumulation importante et localisée de deutérium dans la zone implantée, entre 500 et 1200 nm de profondeur. Celle-ci est attribuée au piégeage du deutérium au niveau des défauts induits par l'implantation ionique, caractérisés dans la partie précédente. On retrouve dans la profondeur le profil « en cloche » associé au deutérium interstitiel.

Une accumulation d'oxygène est également visible sur le profil SIMS de la Figure 85, entre 500 et 1200 nm de profondeur, comme pour le deutérium, confirmée par une deuxième analyse réalisée sur une autre zone de l'échantillon. Une analyse SIMS en plus haute résolution a également été effectuée pour s'assurer que le signal ne provenait pas d'un composé tel que  $\text{C}^2\text{H}_2$  ( $m = 16,0389$  u.a.), de masse proche de la masse 16 de l'oxygène ( $m = 15,9949$  u.a.). Elle a confirmé que cette accumulation est bien de l'oxygène  $^{16}\text{O}$ . Afin de déterminer l'origine de cet oxygène, un profil SIMS a été réalisé dans un échantillon de matériau implanté JANNuS 2 non chargé en deutérium. Les signaux de l'oxygène  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  ont été analysés et les profils obtenus sont visibles sur la Figure 86. Les deux profils présentent un pic entre 500 et 1500 nm de profondeur, similaire à celui observé sur l'échantillon chargé. Ainsi, l'accumulation d'oxygène dans le matériau implanté JANNuS 2 est présente avant chargement en deutérium. La localisation de ce pic, au voisinage de la profondeur de transition entre la zone implantée et le matériau non implanté, suggère que cet oxygène provient de l'implantation ionique : de l'oxygène aurait été implanté dans le matériau en même temps que les ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

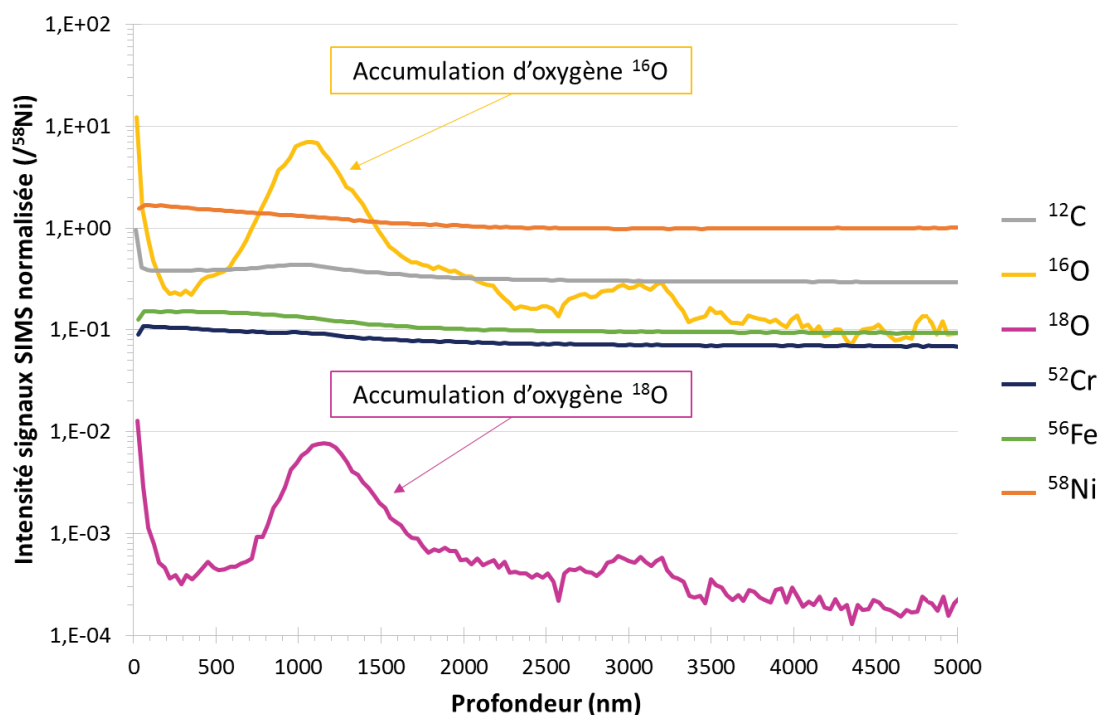


Figure 86 : Profils SIMS du carbone, de l'oxygène  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ , du chrome, du fer et du nickel obtenus sur un échantillon de matériau implanté JANNuS 2 avant chargement cathodique en  $^2\text{H}$

Le profil de deutérium est comparé à celui obtenu sur le matériau de référence sur la Figure 87. On remarque que le signal provenant de l'échantillon implanté JANNuS 2 est, comme pour le matériau JANNuS 1, inférieur à celui du matériau de référence. De plus, tout comme pour l'échantillon JANNuS 1, hormis un ou deux points en extrême surface, le signal du deutérium augmente continuellement avec la profondeur.

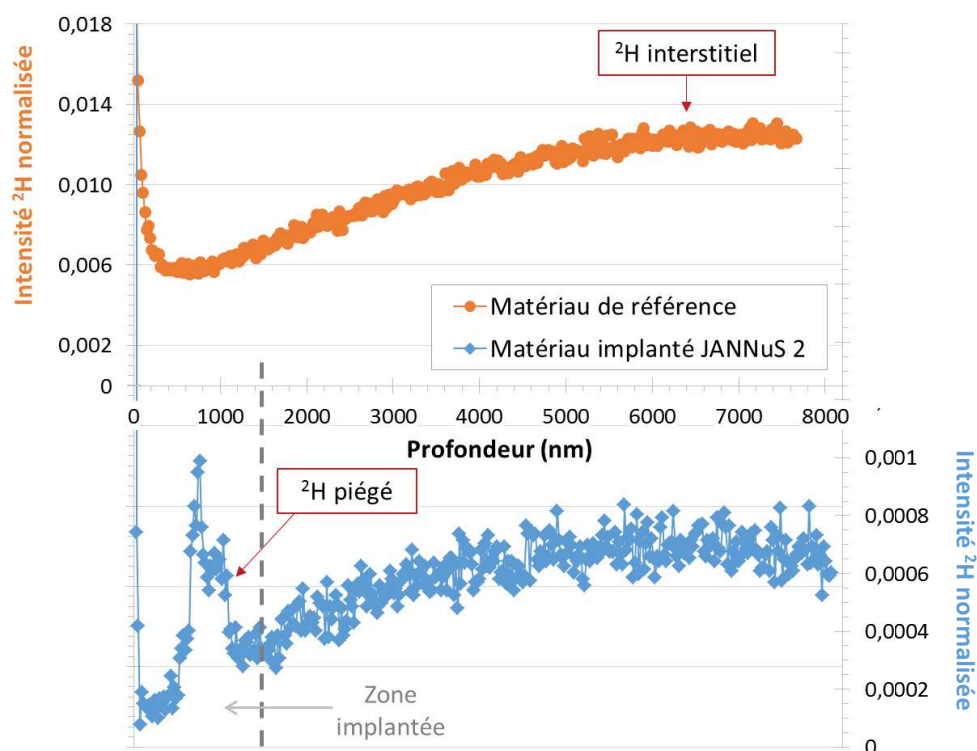


Figure 87 : Profils SIMS du deutérium ( $^2\text{H}$ ) obtenus sur les matériaux de référence et implanté JANNuS 2 après chargement cathodique en  $^2\text{H}$  de 3 h à 25 °C suivi d'un vieillissement de 24 h à 40 °C sous vide

Des analyses SIMS ont également été réalisées sur le même échantillon implanté JANNuS 2 chargé cathodiquement en deutérium mais après un vieillissement supplémentaire d'un mois à température ambiante. Le profil de deutérium obtenu est comparé à celui obtenu après 24 h de vieillissement à 40 °C sur la Figure 88 (profils normalisés par celui du nickel à cœur).

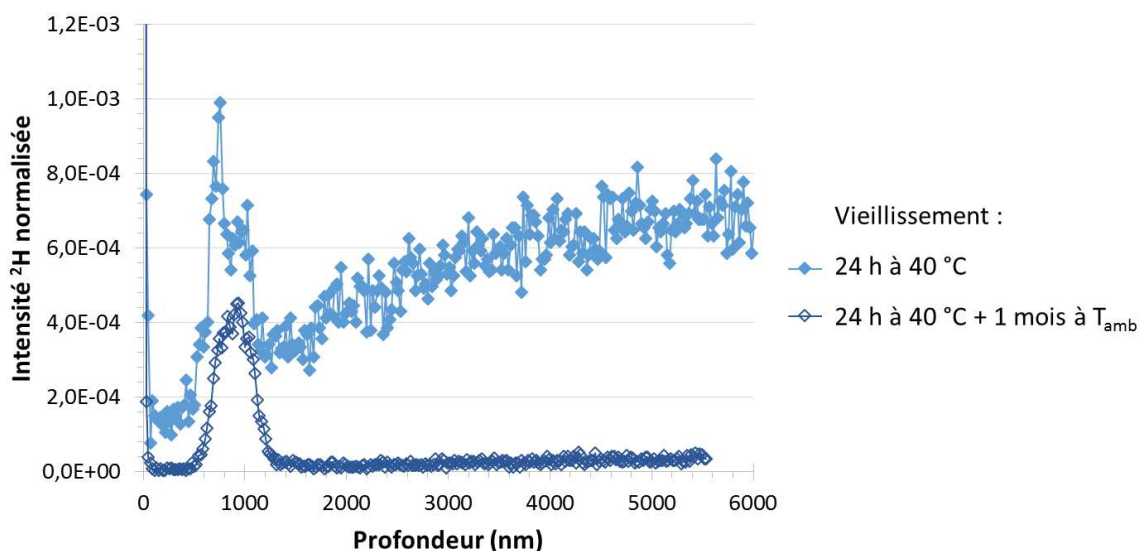


Figure 88 : Comparaison entre les profils SIMS du deutérium obtenus sur le matériau implanté JANNuS 2 après chargement cathodique en  $^2\text{H}$  de 3 h à 25 °C suivi d'un vieillissement de 24 h à 40 °C sous vide (symboles pleins) et d'un vieillissement supplémentaire d'un mois à température ambiante (symboles vides)

On constate que la contribution du deutérium piégé, entre 500 et 1200 nm de profondeur, a diminué après le vieillissement supplémentaire d'un mois par rapport au seul vieillissement de 24 h à 40 °C. Le rapport des valeurs maximales au niveau du pic entre les deux échantillons est d'environ 2,5. En ce qui concerne la contribution du deutérium interstitiel, l'intensité du signal a fortement diminué entre la première analyse SIMS et la seconde puisqu'elle a été divisée par 20 environ (valeur obtenue en comparant les signaux à 5  $\mu\text{m}$  de profondeur). De plus, l'aire sous le pic de deutérium a été estimée pour chacun des profils après soustraction de la contribution du deutérium interstitiel afin de savoir si la diminution du signal au pic après un mois de vieillissement est due à un dépiégeage du deutérium ou au retrait de la contribution du deutérium interstitiel. L'aire sous le pic calculée pour le matériau vieilli un mois supplémentaire à température ambiante représente environ 85 % de celle obtenue pour le matériau vieilli seulement 24 h à 40 °C. On peut considérer que ces deux aires sont quasiment égales du fait des incertitudes sur l'estimation des aires (début et fin du pic, extrapolation de la contribution du deutérium interstitiel,...) mais également sur de possibles variations locales de la quantité de pièges. Ainsi, ce résultat montre que le deutérium présent au niveau de la zone implantée est bien piégé par les défauts induits par l'implantation ionique contrairement au deutérium interstitiel et que la quantité de deutérium piégé, qui résulte du couplage entre phénomènes de piégeage et de dépiégeage au cours du vieillissement, varie très peu en un mois de vieillissement à température ambiante.

#### III.3.b.iii. Matériaux IPNL

Les matériaux implantés IPNL 200 et 400 keV ont également été analysés par SIMS afin, si possible, de mettre en relation la profondeur implantée et la localisation du piégeage du deutérium. Pour pouvoir voir les effets des défauts d'implantation, présents dans les 300 premiers nanomètres depuis la surface, sur les profils de deutérium, la vitesse d'abrasion utilisée pour le SIMS a été diminuée en diminuant l'intensité du faisceau (20 nA contre 40 nA pour les matériaux de référence et implantés JANNuS) de manière à obtenir plus de points pour une même profondeur.

Les profils SIMS ont été réalisés après chargement cathodique en deutérium de 3 h à 25 °C et un vieillissement de 24 h à 40 °C sous vide. L'échantillon du matériau implanté IPNL 200 keV a subi un vieillissement supplémentaire, non prévu, d'une vingtaine d'heures à température ambiante. Ceci ne devrait toutefois pas affecter outre mesure les résultats sur le piégeage du deutérium, un dépiégeage important n'étant pas attendu pendant un maintien de 20 h à 25°C comme le suggèrent les résultats présentés dans le paragraphe précédent.

Les profils de l'hydrogène, de l'oxygène, du carbone, du chrome, du fer et du nickel obtenus sur ces matériaux étant similaires à ceux présentés plus haut pour le matériau de référence, seuls les profils de deutérium sont présentés ici. Une comparaison entre ceux obtenus sur les matériaux implantés IPNL 200 keV, 400 keV et sur le matériau de référence est présentée sur la Figure 89 (axe des ordonnées avec échelle logarithmique). La différence majeure entre ces profils est l'intensité du signal au niveau de la surface, qui est près de trois ordres de grandeur supérieurs pour les matériaux implantés par rapport à la référence.

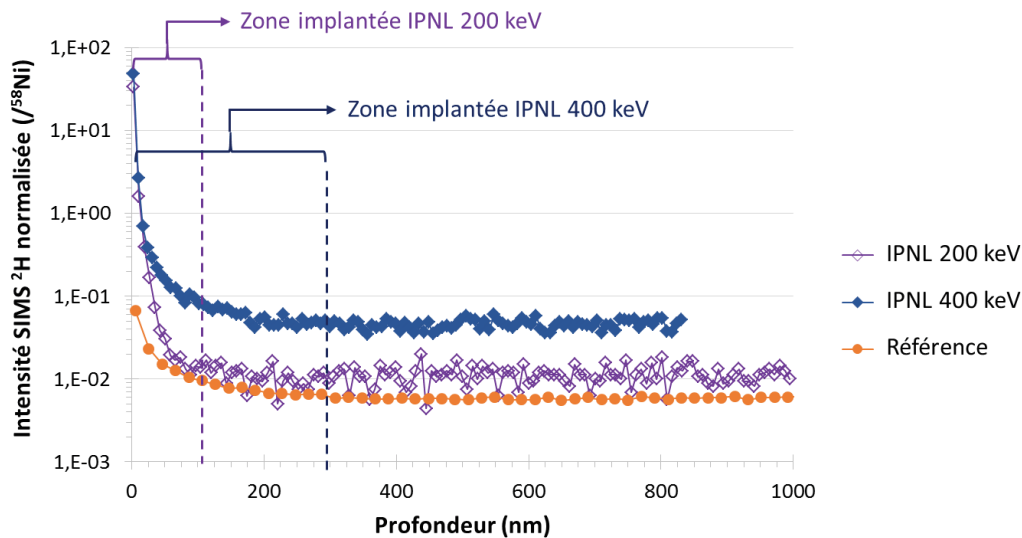


Figure 89 : Comparaison entre les profils SIMS du deutérium obtenus sur les matériaux implantés IPNL 200 keV, IPNL 400 keV et le matériau de référence après chargement cathodique en  $^2\text{H}$  de 3 h à 25 °C suivi d'un vieillissement de 24 h à 40 °C sous vide (matériau implanté IPNL 200 keV : vieillissement supplémentaire d'une vingtaine d'heures à température ambiante)

Contrairement aux matériaux implantés JANNuS, l'intensité globale des signaux obtenus sur les matériaux implantés IPNL est supérieure à celle du matériau de référence. On ne peut pas distinguer d'accumulation de deutérium pouvant être liée à son piégeage au niveau des défauts d'implantation sur ces profils. Ainsi, il est possible qu'il y ait peu ou pas de deutérium piégé, comme dans le matériau JANNuS 1, ou que le deutérium interstitiel masque la contribution du deutérium piégé. Il faut rappeler que le choix des conditions de chargement et de vieillissement des échantillons a été fait en se basant sur les matériaux JANNuS, il aurait donc certainement fallu un chargement en deutérium plus long et/ou un vieillissement supplémentaire adapté aux matériaux implantés IPNL pour permettre de diminuer la contribution du deutérium interstitiel et de faire ressortir, si elle existe, la contribution du deutérium piégé.

### III.3.c. Bilan

Le travail préalable de simulation a permis de déterminer les conditions optimales de chargement et de vieillissement des échantillons en se basant sur les matériaux implantés JANNuS. Les profils SIMS réalisés sur les matériaux de référence et implantés JANNuS et IPNL suivant ces conditions ont permis de mettre en évidence différents points :

- Les profils de deutérium « en cloche » dans la profondeur obtenus sur chacun des matériaux correspondent à la contribution du deutérium interstitiel. Cette forme est due à la désorption de cet élément par la surface et également à sa diffusion en profondeur au cours des étapes de vieillissement.
- Le profil de deutérium obtenu sur le matériau implanté JANNuS 1 présente un petit épaulement au niveau de la zone implantée, ce qui laisse penser à un effet de piégeage du deutérium par les défauts induits par l'implantation ionique.

- La réalisation d'un profil de concentration SIMS du deutérium sur le matériau implanté JANNuS 2 a permis de mettre en évidence une accumulation non négligeable de deutérium dans la zone contenant les défauts induits par l'implantation ionique, ce qui tend à montrer un piégeage du deutérium au niveau des défauts d'implantation.
- Les profils SIMS obtenus sur les matériaux implantés IPNL 200 et 400 keV n'ont pas permis de mettre en évidence une contribution du deutérium piégé par les défauts induits par l'implantation ionique. Soit il n'y a pas de piégeage, soit les conditions expérimentales de chargement et vieillissement choisies ne permettent pas de le mettre en évidence.

En conclusion, ces résultats SIMS ont permis de valider le choix des conditions de chargement et de vieillissement des échantillons sur les matériaux implantés JANNuS et ainsi de mettre en évidence le piégeage du deutérium, et par extension de l'hydrogène, au niveau des défauts créés par implantation ionique sur ces matériaux. Ce n'est pas le cas des matériaux implantés IPNL pour lesquels ces conditions devraient être adaptées.

Par ailleurs, le piégeage du deutérium semble beaucoup plus important sur le matériau implanté JANNuS 2 que sur celui implanté JANNuS 1. Une hypothèse peut être faite quant à cette différence : sachant que la population de boucles de dislocation est similaire dans les deux matériaux, ce sont les cavités qui pourraient être responsables en majorité de l'accumulation de deutérium visible dans le matériau JANNuS 2. En effet, celui-ci contient environ cent fois plus de cavités que le matériau JANNuS 1.

Cette hypothèse peut être vérifiée grâce à la simulation de la diffusion et du piégeage du deutérium dans les matériaux de référence et implantés JANNuS. En effet, cette technique a été employée dans le travail préalable à cette partie pour choisir des conditions de chargement et de vieillissement des échantillons. Bien que les paramètres utilisés (constantes cinétiques de piégeage et dépiégeage) ne correspondent pas exactement au système étudié (valeurs de la littérature pour le piégeage de l'hydrogène au niveau de dislocations dans un alliage base nickel A600), ils ont permis de faire des approximations correctes et de définir une méthodologie pour isoler le signal du deutérium provenant du piégeage par les défauts d'implantation du signal issu du deutérium interstitiel. Ainsi, le modèle et le paramétrage choisi, bien qu'imparfaits, sont corrects et constituent une base de départ solide pour la simulation effective du transport du deutérium (diffusion et piégeage) dans l'acier étudié, de référence et implanté. Cela constitue le sujet de la partie suivante.

#### III.4. Simulation de la diffusion et du piégeage du deutérium dans l'acier 316L étudié

Grâce au modèle de résolution numérique des équations de McNabb et Foster développé par Hurley *et al.* [20,21], la diffusion et le piégeage du deutérium ont été simulés dans les matériaux de référence et implantés JANNuS. Le profil SIMS obtenu sur le matériau de référence, présenté dans la partie précédente, a été simulé et le résultat a été ajusté afin d'optimiser le coefficient de diffusion du deutérium dans l'acier étudié (première identification de celui-ci dans la partie III.2.b.i). Ensuite, la distribution de deutérium dans les matériaux implantés a été simulée.

#### III.4.a. Optimisation du coefficient de diffusion du deutérium dans l'acier étudié

Une première identification des constantes de diffusion du deutérium dans l'acier étudié,  $D_0$  et  $E_D$ , a été faite grâce à un spectre TDS réalisé sur le matériau de référence dans la partie III.2.b.i. Les valeurs obtenues étaient :  $D_0 = 10^{-4} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  et  $E_D = 48 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . A partir du profil SIMS obtenu sur le matériau de référence et présenté dans la partie III.3.a, il est possible d'affiner ces constantes.

Pour cela, le profil de concentration en deutérium dans le matériau de référence a été simulé à l'aide de la seconde loi de Fick (équation (14)) et un nouveau point de comparaison a été défini. Ainsi, en plus de la température du pic de désorption et de sa largeur à mi-hauteur sur le spectre TDS, la profondeur à laquelle le signal de deutérium est maximal sur le profil SIMS a été utilisé pour comparer courbes expérimentales et simulées. L'intensité du signal SIMS n'est pas utilisé pour la comparaison, d'une part car cette technique n'est pas quantitative et d'autre part car on cherche à simuler la répartition dans la profondeur et non la quantité de deutérium absorbé.

L'ajustement des constantes  $D_0$  et  $E_D$  s'est ensuite fait manuellement. Aucun couple ( $D_0$ ,  $E_D$ ) ne permet une simulation parfaite de deux courbes expérimentales, mais les valeurs  $D_0 = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  et  $E_D = 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  présentent le meilleur compromis. Le spectre TDS et le profil de concentration du deutérium expérimentaux et calculés avec ces valeurs (optimisées) sont présentés sur la Figure 90, de même que les profils simulés obtenus avec les valeurs de  $D_0$  et  $E_D$  déterminées en première identification. Les différences entre le spectre TDS expérimental et le spectre simulé avec les valeurs de  $D_0$  et  $E_D$  optimisées sont plus importantes qu'avec le spectre simulé avec les constantes de première identification (Figure 90-a)) mais ces dernières ne permettaient pas de reproduire le profil de deutérium obtenu par SIMS sur le matériau de référence (Figure 90-b)).

Ainsi, en comparant spectre TDS expérimental et spectre simulé avec les valeurs de  $D_0$  et  $E_D$  ajustées, on observe un léger décalage de la température au maximum du pic de désorption ( $\approx 10^\circ \text{C}$ ) et des différences au niveau du pied de pic, avec un étalement plus important sur le thermogramme simulé (Figure 90-a)). D'une part, ces différences peuvent provenir du choix des constantes de diffusion. En effet, le travail de recherche des valeurs a été fait manuellement et l'ensemble des nombreuses combinaisons potentielles n'a donc pas été testé. D'autre part, le fait que le matériau de référence ne soit pas totalement dépourvu de défauts, comme on en a fait l'hypothèse, peut également être à l'origine de ces différences. Pour les profils de concentration, la différence majeure entre expérience et simulation avec les valeurs de  $D_0$  et  $E_D$  optimisées se situe à proximité de la surface (Figure 90-b)). L'écart significatif entre le profil SIMS expérimental et le profil simulé au voisinage de la surface pourrait provenir de la présence d'une couche d'oxydes ou d'hydroxydes nanométrique en surface de l'échantillon, comme évoquée précédemment. Ce phénomène n'est pas pris en compte dans le modèle où la concentration en deutérium est fixée à 0 à la surface de l'échantillon au cours du vieillissement. Plus en profondeur, les résultats de simulation obtenus sont cependant satisfaisants avec les constantes de diffusion choisies.

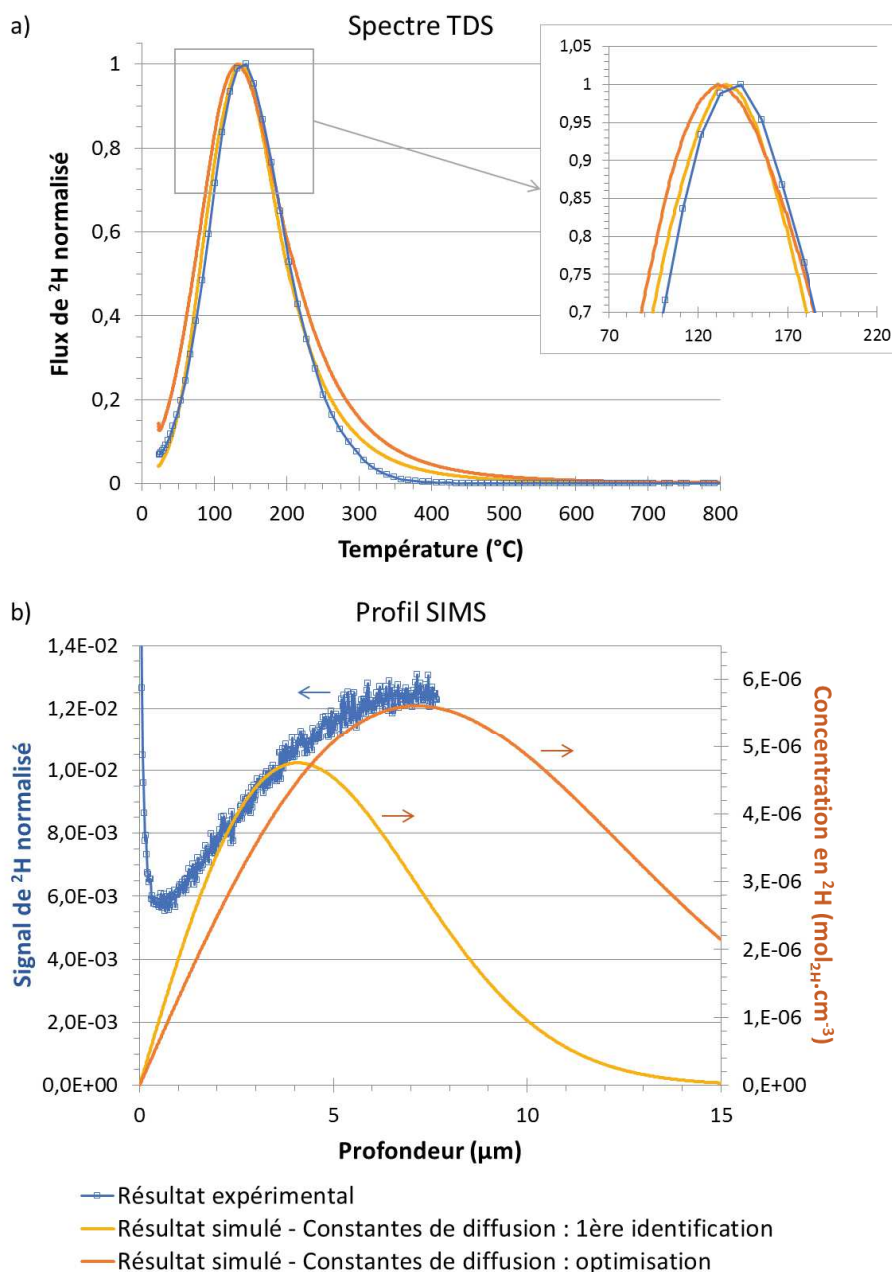


Figure 90 : Comparaison de résultats expérimentaux avec des courbes simulées grâce à la 2<sup>nde</sup> loi de Fick avec les constantes de diffusion de la 1<sup>ère</sup> identification ( $D_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $E_D = 48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et celles optimisées ( $D_0 = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $E_D = 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) pour a) le spectre TDS et b) le profil SIMS de deutérium obtenus sur le matériau de référence

Ainsi, les constantes de diffusion du deutérium dans l'acier 316L étudié ont été optimisées dans cette partie grâce à la simulation d'un système de diffusion pure permettant de reproduire un spectre TDS et le profil de concentration SIMS du deutérium obtenus sur le matériau de référence. Le couple  $\{D_0, E_D\}$  ainsi identifié est le suivant :  $D_0 = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $E_D = 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . En faisant l'hypothèse que la diffusion interstitielle n'est pas affectée par la présence de pièges, ces valeurs ont été injectées dans le modèle numérique afin de simuler la diffusion et le piégeage du deutérium dans les aciers inoxydables 316L implantés JANNuS.

#### III.4.b. Défauts d'irradiation : quels sont les sites de piégeage majoritaires pour l'hydrogène ?

Grâce au modèle de résolution numérique des équations couplées de diffusion et piégeage de McNabb et Foster (cf. équations (9) et (10)), les profils SIMS de deutérium obtenus sur les matériaux implantés JANNuS (aucun signal associé à un piégeage identifié sur les matériaux IPNL) sont simulés. Pour que les profils simulés se rapprochent le plus possible des profils expérimentaux afin d'en extraire les paramètres liés au piégeage/dépiégeage du deutérium au niveau des défauts induits par l'implantation, les caractérisations faites par MET des défauts induits par l'implantation ionique (boucles de dislocation et cavités) sont utilisées dans le modèle. Il est donc nécessaire au préalable de relier densité et taille de défauts mesurées expérimentalement à une densité de pièges pour l'hydrogène.

##### III.4.b.i. Estimation de la distribution en densité de pièges associée aux boucles de dislocation et aux cavités

Pour commencer, la densité de pièges associée aux boucles de dislocation  $N_D(x)$  est obtenue selon la méthode détaillée dans la partie III.2.b. La distribution en profondeur de la densité de pièges, en moles de pièges par  $m^3$  d'alliage, calculée en ne prenant en compte que les seules boucles de dislocation, est présentée sur la Figure 91 pour les matériaux JANNuS 1 et JANNuS 2.

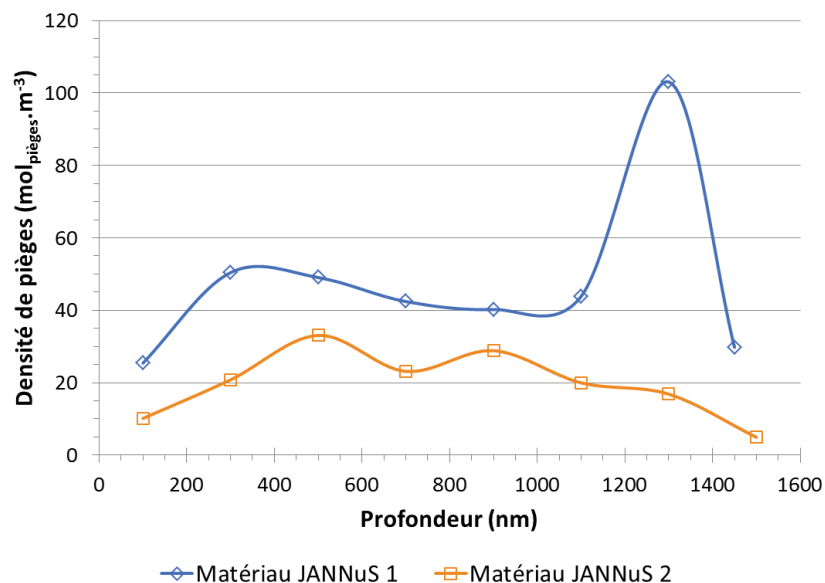


Figure 91 : Distribution de la densité de pièges dus aux boucles de dislocation dans les matériaux implantés JANNuS 1 et JANNuS 2 depuis la surface implantée

Les constantes cinétiques de piégeage,  $k_0$  et  $E_k$ , et de dépiégeage,  $p_0$  et  $E_p$ , associées aux boucles de dislocation dans un acier inoxydable austénitique 316L ne sont pas disponibles dans la littérature. Néanmoins, les valeurs de ces constantes, associées au piégeage de l'hydrogène par les dislocations dans un alliage austénitique base nickel (A600) sont disponibles dans la littérature [20,21]. Ces valeurs, rappelées dans le Tableau 14, ont donc été utilisées dans ce travail de simulation.

A défaut de données dans la littérature pour les constantes cinétiques de piégeage de l'hydrogène par des cavités, ces valeurs ont également été utilisées pour la simulation du piégeage du deutérium au niveau des cavités induites par l'implantation ionique dans les matériaux JANNuS. La densité de pièges associée aux cavités  $N_C(x)$  ( $\text{mol}_{\text{pièges}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{alliage}}$ ) est calculée en multipliant la fraction volumique de cavités  $f_c^{\text{vol}}(x)$  ( $\text{m}^3_{\text{cavité}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{alliage}}$ ), présentée dans le chapitre II., par un facteur  $\beta$  correspondant au nombre de pièges par  $\text{m}^3$  de cavité ( $\text{nbPièges} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{cavité}}$ ). Le tout est divisé par le numéro d'Avogadro  $N_A$  pour obtenir une densité en moles (équation (16)).

$$N_C(x) = \frac{f_c^{\text{vol}}(x) * \beta}{N_A} \quad (16)$$

La Figure 92 présente les distributions en densité de pièges dues aux cavités dans les matériaux implantés JANNuS 1 et JANNuS 2, en considérant un facteur  $\beta$  arbitraire, le même pour les deux matériaux. Ce facteur sera ajusté par la suite grâce aux profils expérimentaux.

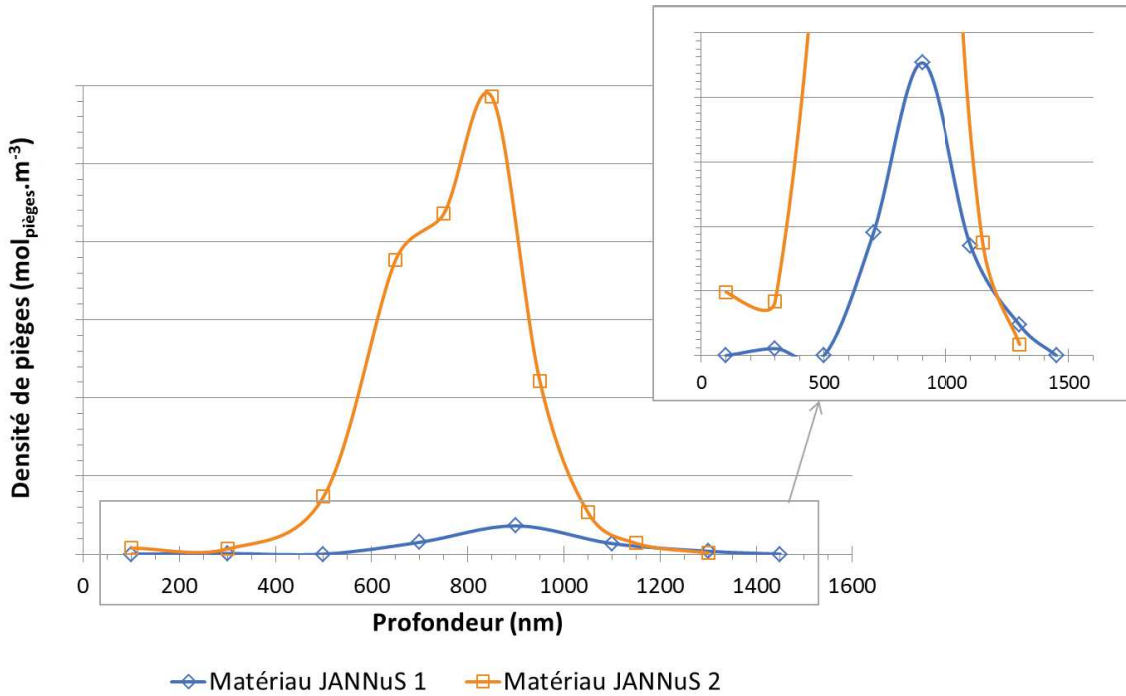


Figure 92 : Evolution de la densité de pièges dus aux cavités dans les matériaux implantés JANNuS 1 et JANNuS 2 depuis la surface implantée

Ces données ont ensuite été intégrées dans le modèle afin d'affiner les simulations du piégeage du deutérium au niveau des défauts induits par l'implantation ionique en termes de localisation et de quantité de deutérium piégé.

#### III.4.b.ii. Simulation des profils de concentration du deutérium obtenus sur les matériaux implantés JANNuS par SIMS

Grâce aux distributions de densités de pièges déterminées plus haut, la simulation de la diffusion et du piégeage du deutérium dans les matériaux implantés JANNuS 1 et JANNuS 2 a été faite en considérant soit les boucles de dislocation, soit les cavités comme sites de piégeage. Ainsi, dans le

modèle utilisé et présenté dans la partie III.2.a, la densité de pièges N dépend ici de la distance depuis la surface :  $N(x)$ .

Pour commencer, les profils de concentration en deutérium obtenus par SIMS sur les matériaux implantés JANNuS 1 et 2, après chargement de 3 h à 25 °C suivi d'un vieillissement de 24 h à 40 °C, ont été simulés en considérant un piégeage uniquement par les boucles de dislocation. Les résultats sont présentés sur la Figure 93.

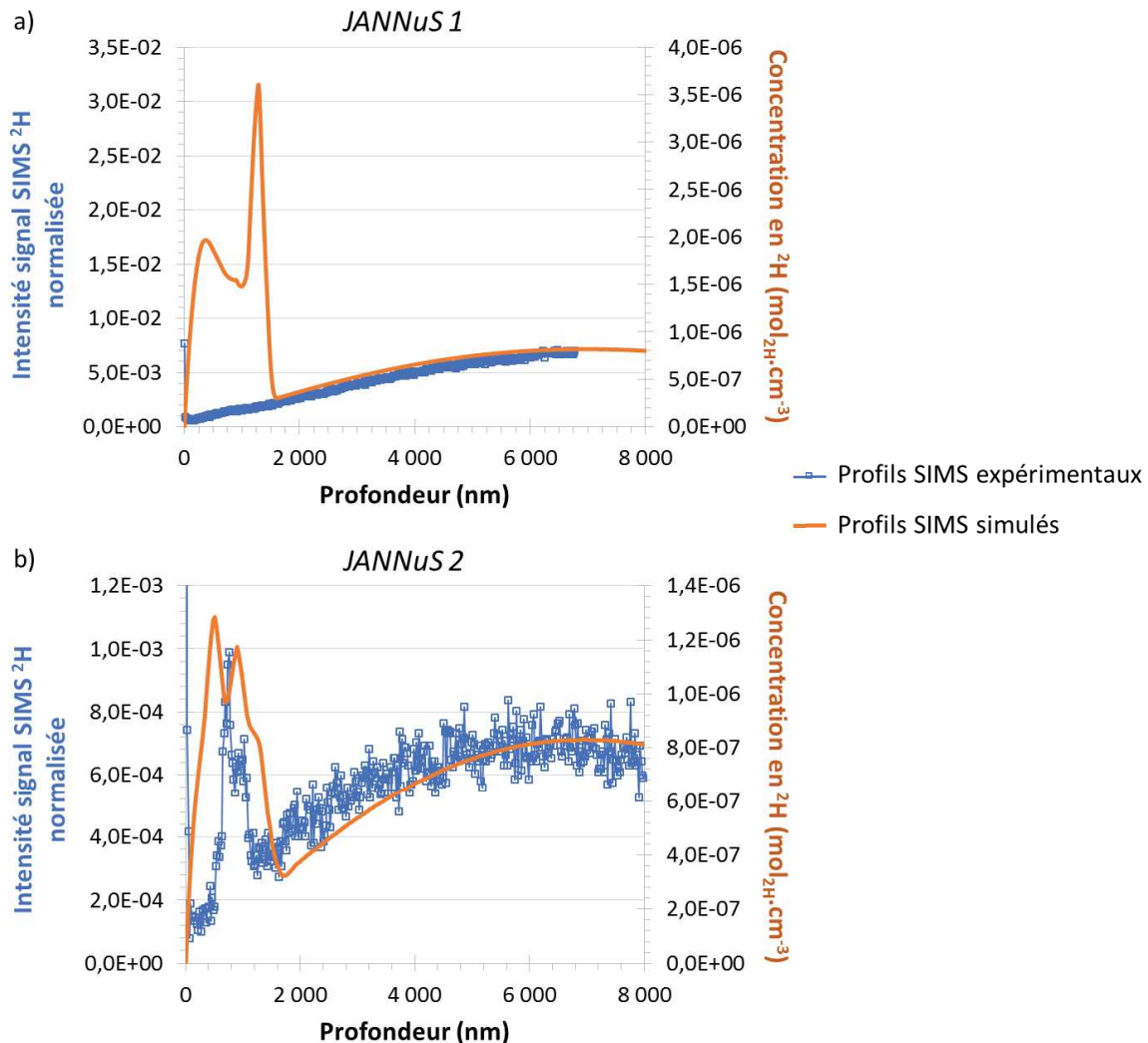


Figure 93 : Comparaison entre les profils SIMS du deutérium expérimentaux et simulés obtenus sur les matériaux implantés a) JANNuS 1 et b) JANNuS 2 après chargement en  $^2\text{H}$  de 3 h à 25 °C suivi d'un vieillissement de 24 h à 40 °C sous vide en ne considérant que les boucles de dislocation comme pièges

On retrouve pour les deux matériaux une contribution du deutérium interstitiel simulé en accord avec le profil expérimental, ce qui signifie que les valeurs des constantes de diffusion  $D_0$  et  $E_D$  déterminées dans la partie précédente restent les mêmes lorsque le phénomène de piégeage est présent.

Les profils de deutérium simulés pour les matériaux JANNuS 1 et JANNuS 2 ont une forme similaire. Dans les deux cas, un double pic est observé dans une zone large d'environ 2  $\mu\text{m}$  sous la surface, lié à l'évolution de la densité de pièges en fonction de la profondeur. Ces résultats s'expliquent par le fait

que la densité de pièges associés aux boucles de dislocation est assez similaire entre les deux matériaux implantés JANNuS (Figure 91).

On remarque également que la contribution du deutérium piégé est beaucoup plus importante sur le profil simulé pour le matériau JANNuS 1 que sur le profil expérimental (Figure 93-a)). La proportion deutérium piégé / deutérium interstitiel est plus en accord entre simulation et expérience pour le matériau JANNuS 2 mais la localisation simulée du deutérium piégé est plus étalée que sur le profil SIMS expérimental (Figure 93-b)).

Ces premiers résultats de simulation ne permettent donc pas de rendre compte de l'ensemble des observations expérimentales et vont donc dans le sens de l'hypothèse émise dans la partie précédente (III.3.c) sur le piégeage majoritaire du deutérium par les cavités. Cependant, cela ne signifie pas qu'il n'y pas de piégeage par les boucles de dislocation mais plutôt que, soit les constantes cinétiques de piégeage et dépiégeage extraites de la littérature ne sont pas adaptées (énergie de dépiégeage trop importante), soit le facteur de conversion  $\alpha$ , extrait également de la littérature et nécessaire pour passer de la densité de boucles de dislocation à la densité de pièges, n'est pas adapté. L'ajustement de ce dernier de sorte que la proportion  $^2\text{H}$  piégé /  $^2\text{H}$  interstitiel sur le profil simulé soit plus en accord avec le profil expérimental du matériau JANNuS 1 permettrait déjà d'affiner la simulation et de se rapprocher de la contribution réelle des boucles de dislocation dans le phénomène de piégeage du deutérium. Ce travail n'a pas été fait durant la thèse.

Pour confirmer l'hypothèse d'un piégeage majoritaire par les cavités, les profils SIMS de deutérium des matériaux JANNuS 1 et JANNuS 2 ont également été simulés en considérant les cavités comme uniques sites de piégeage.

Pour commencer, le facteur de conversion  $\beta$ , utilisé dans le calcul de la densité de pièges (équation (16)), a été déterminé grâce au profil SIMS de deutérium obtenu sur le matériau implanté JANNuS 2, sur lequel le piégeage est le plus marqué. Ce profil a été simulé en faisant varier manuellement la valeur de  $\beta$ , faisant de ce fait varier la densité de pièges considérée, jusqu'à obtenir un rapport entre la concentration de deutérium liée au piégeage au niveau du pic et celle maximale en profondeur associée au deutérium interstitiel similaire au rapport existant sur le profil SIMS expérimental. La valeur permettant cela, en considérant les valeurs de constantes cinétiques de piégeage/dépiégeage données dans le Tableau 14, est  $\beta = 4 \times 10^{27} \text{ pièges} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{cavité}}$ . Le profil simulé avec cette valeur est comparé au profil expérimental sur la Figure 94. Cette valeur est relative au système considéré puisqu'elle dépend de la quantité de deutérium qui a pénétré dans le matériau durant le chargement, donc de la concentration initiale en deutérium,  $C_0$ , à la surface de l'échantillon durant cette étape et qui n'a pas été ajustée dans le modèle. A partir de cette valeur, la densité de pièges associée aux cavités,  $N_c(x)$ , a été calculée pour les matériaux implantés JANNuS 1 et 2. La densité maximale de pièges atteinte (cf. Figure 92) dans le matériau JANNuS 1 est  $N_c = 1,8 \text{ mol}_{\text{pièges}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{alliage}}$  et dans le matériau JANNuS 2,  $N_c = 29,3 \text{ mol}_{\text{pièges}} \cdot \text{m}^{-3}_{\text{alliage}}$ .

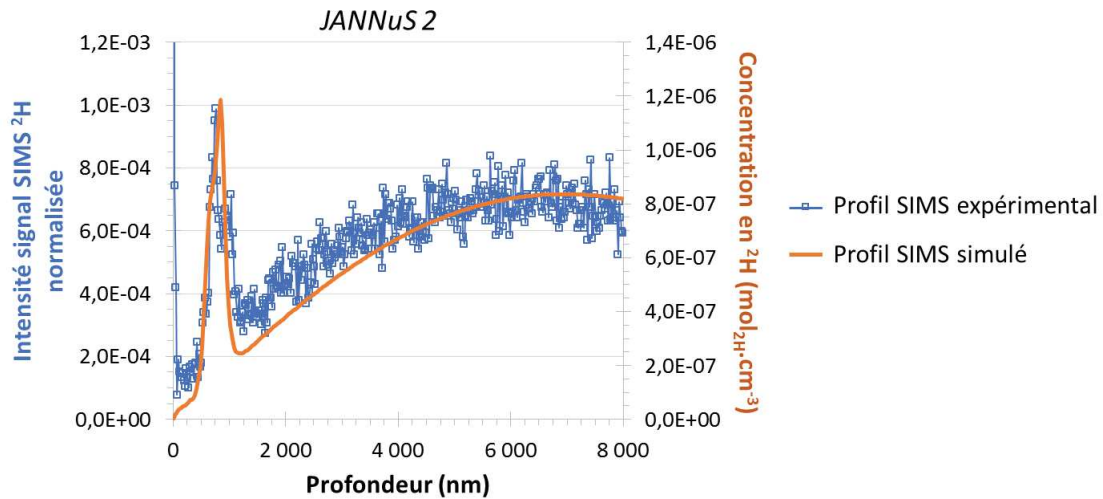


Figure 94 : Profils SIMS du deutérium expérimental et simulé obtenus sur le matériau implanté JANNuS 2 après chargement en  $^2\text{H}$  de 3 h à 25 °C suivi d'un vieillissement de 24 h à 40 °C sous vide en ne considérant que les cavités comme pièges ( $\beta = 4 \times 10^{27}$  pièges. $\text{m}^{-3}_{\text{cavité}}$ )

Pour le matériau implanté JANNuS 2 (Figure 94), la forme du profil de deutérium calculé est en accord avec celle du profil expérimental. La localisation du deutérium piégé est reproduite fidèlement. Le profil de concentration du deutérium simulé en utilisant la valeur du facteur  $\beta$  déterminée plus haut, est tout à fait en accord avec le profil SIMS expérimental, tant en termes d'intensités relatives que de profondeur affectée par le piégeage et de « morphologie » du pic d'accumulation de deutérium.

Les résultats de simulation obtenus pour le matériau implanté JANNuS 1 (Figure 95), en injectant dans le modèle la distribution de pièges estimées avec le facteur  $\beta$  déterminé précédemment, donnent un profil de deutérium tout autant en accord avec le profil expérimental. Seule une petite accumulation de deutérium est présente dans la zone implantée sur la courbe simulée. Celle-ci peut être rapprochée de l'épaule visible sur la courbe expérimentale qui correspondrait donc à un piégeage du deutérium au niveau des cavités induites par l'implantation. On remarque cependant sur le profil expérimental que l'épaule est plus étalée vers la surface que sur le profil simulé. Cela pourrait correspondre à une contribution des boucles de dislocation dans le piégeage du deutérium.

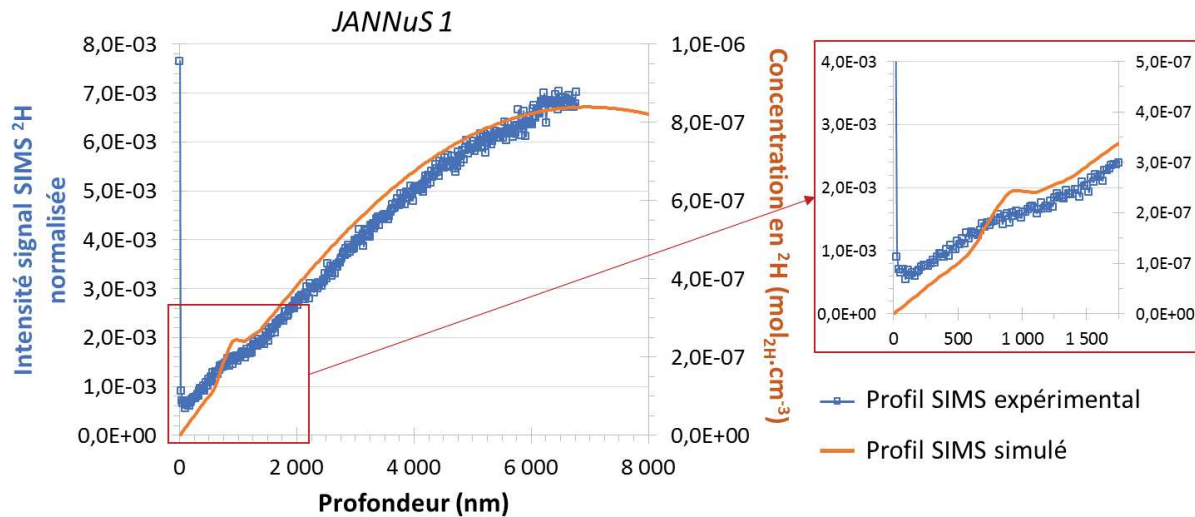


Figure 95 : Profils SIMS du deutérium expérimental et simulé obtenus sur le matériau implanté JANNuS 1 après chargement en  $^2\text{H}$  de 3 h à 25 °C suivi d'un vieillissement de 24 h à 40 °C sous vide en ne considérant que les cavités comme pièges ( $\beta = 4 \times 10^{27}$  pièges. $\text{m}^{-3}$  cavité)

Ainsi, ces simulations confirment l'hypothèse émise à partir des profils de concentration en deutérium obtenus par SIMS sur les matériaux implantés JANNuS : l'accumulation de deutérium visible sur ces profils dans la zone implantée est majoritairement due à un piégeage de cet élément au niveau des cavités induites par l'implantation ionique et non des boucles de dislocation, sans pour autant exclure une contribution de ces dernières.

#### III.4.c. Bilan

Dans cette partie, l'objectif était de réussir à simuler les profils de concentration en deutérium obtenus par SIMS grâce à un modèle de résolution des équations de McNabb et Foster permettant la simulation de la diffusion et du piégeage du deutérium.

Dans un premier temps, les constantes de diffusion du deutérium dans l'acier 316L étudié ont été optimisées en couplant résultats expérimentaux (spectre TDS et profil SIMS) obtenus sur le matériau de référence « sans défaut » et simulation en considérant un système de diffusion pure.

Dans un second temps, ce résultat ainsi que les caractérisations expérimentales des populations de boucles de dislocation et de cavités obtenues par MET sur les matériaux JANNuS 1 et 2 ont été injectés dans le modèle afin de simuler les profils SIMS du deutérium sur ces deux matériaux. D'une part, cette technique a permis de simuler de manière très satisfaisante les profils expérimentaux, d'autre part, les résultats obtenus confirment l'hypothèse émise à partir des profils de concentration en deutérium obtenus par SIMS sur les matériaux implantés JANNuS : le piégeage du deutérium dans ces matériaux est principalement le fait des cavités induites par l'implantation ionique et non des boucles de dislocation. Pour essayer de déterminer les contributions de chacun de ces défauts dans le piégeage, il serait possible de réaliser des simulations grâce aux équations de McNabb et Foster en considérant les deux types de pièges mais cela n'a pas été réalisé dans le cadre de cette étude.

### III.5. Discussion

#### III.5.a. Effet de la température d'implantation de 500 °C sur les profils SIMS du deutérium

La réalisation de profils de concentration en deutérium par SIMS sur les matériaux de référence et implantés JANNuS 1 et 2 a mis en évidence des différences entre ces deux types de matériaux au niveau de la surface des échantillons, comme visible sur les Figure 84 et Figure 87. Pour le matériau de référence, la concentration en deutérium est importante en surface puis diminue progressivement jusqu'à plus de 500 nm de profondeur avant de croître du fait de la distribution (loi de Fick) du deutérium interstitiel. Pour les matériaux implantés, la concentration en deutérium en surface est importante également mais diminue très rapidement (en moins de 200 nm) avant d'augmenter avec la contribution du deutérium interstitiel. Ces écarts ont été attribués à la présence, proche de la surface, de deutérium piégé par les dislocations liées à l'érouissage résiduel dû à la préparation de surface dans le matériau de référence. Pour les matériaux implantés, cet effet ne serait plus présent du fait du recuit de la zone érouie lors de la montée en température (500 °C) réalisée au moment de l'implantation ionique mais également du fait de l'implantation elle-même pouvant conduire à une annihilation des dislocations initialement présentes dans le matériau. Pour vérifier cela, la montée en température lors de l'implantation a été simulée en réalisant, sur le matériau de référence, un traitement thermique d'une heure (durée moyenne des implantations) à 500 °C sous vide. Deux analyses ont ensuite été faites sur le matériau ainsi traité thermiquement : un profil de dureté par nano-indentation et un profil de concentration de deutérium par SIMS.

Le profil de nano-indentation a été réalisé dans les mêmes conditions que celui fait sur le matériau de référence (cf. chap. II.). Les deux profils sont visibles sur la Figure 96. A proximité de la surface, le matériau traité thermiquement présente une dureté d'environ 3,2 GPa contre 3,7 GPa pour le matériau de référence. L'écart entre les duretés des deux matériaux diminue dans la profondeur jusqu'à obtenir deux profils semblables. La dureté plus faible en surface du matériau traité thermiquement traduit le recuit d'une partie des défauts provenant de la préparation de surface de l'échantillon et donc une potentielle diminution de la densité de sites de piégeage pour le deutérium. Pour confirmer cela, un profil de deutérium a été réalisé par SIMS sur le matériau traité thermiquement après chargement en deutérium et vieillissement dans des conditions identiques à celles mises en œuvre sur les matériaux de référence et implantés.

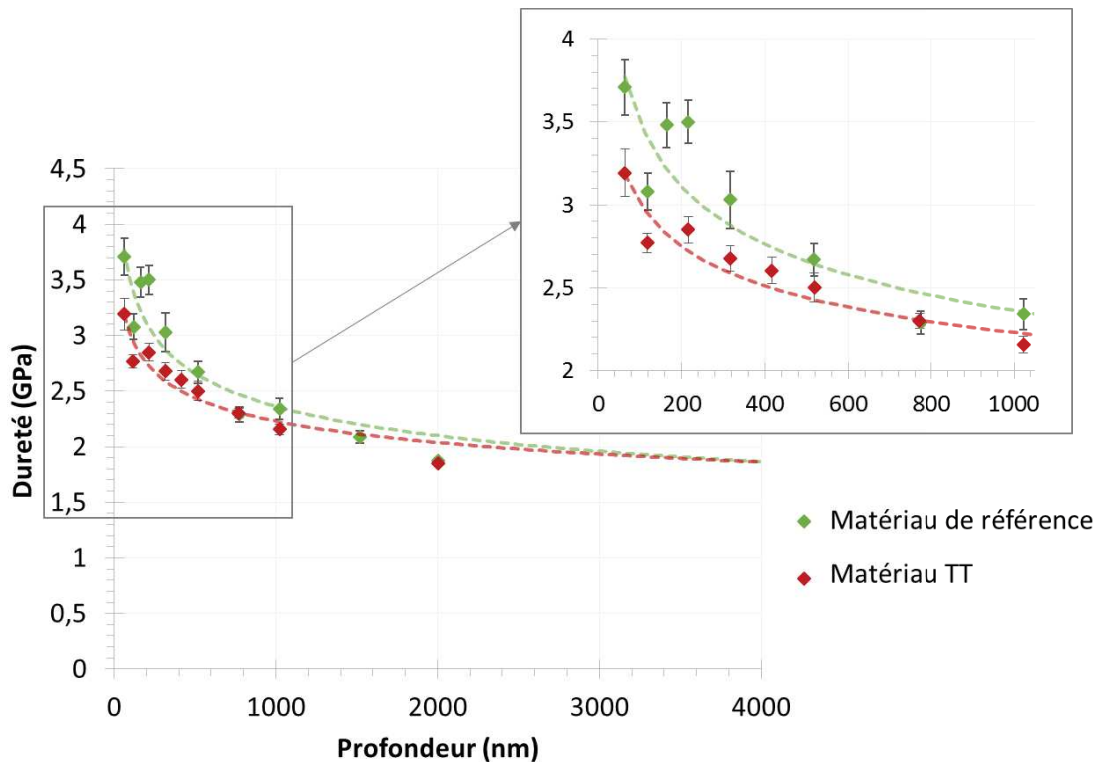


Figure 96 : Evolution de la dureté en fonction de la profondeur pour le matériau de référence et le matériau traité thermiquement 1 h à 500 °C (TT), obtenue par nano indentation

La Figure 97 présente les profils de deutérium jusqu'à 2  $\mu\text{m}$  de profondeur, obtenus par SIMS sur les matériaux de référence, traité thermiquement et implanté JANNuS 2 après un chargement cathodique en deutérium de 3 h à 25 °C suivi d'un vieillissement de 24 h à 40 °C sous vide. Afin de comparer les trois profils sur une même échelle, les signaux ont été normalisés par la valeur de chacun autour de 2000 nm de profondeur. On remarque sur le graphique que le profil obtenu sur le matériau traité thermiquement se superpose presque parfaitement à celui du matériau JANNuS 2, hormis au niveau de l'accumulation de deutérium due au piégeage, et constitue ainsi une ligne de base correspondant au deutérium interstitiel présent dans les matériaux étudiés. Dans les premiers 500 nm de profondeur, les profils obtenus sur les matériaux traité thermiquement et implanté JANNuS 2 sont similaires, contrairement au profil obtenu sur le matériau de référence. Ainsi, ceci montre que la différence dans la forme du profil SIMS du deutérium au niveau de la surface entre matériau de référence et matériaux implantés provient bien d'un effet de la montée en température lors de l'implantation ionique. Celle-ci conduit à une diminution de l'écrouissage dû au polissage et donc de la quantité de dislocations et des contraintes résiduelles, ce qui mène à une diminution des sites de piégeage pour le deutérium et donc à une intensité du signal du deutérium plus faible en surface. Les premiers points de mesure sont élevés et traduisent probablement la présence d'un oxyde en surface, comme expliqué dans la partie III.4.a, mais ensuite, le signal obtenu sur les matériaux implantés JANNuS 1 et 2 sont uniquement le fait du deutérium piégé par les défauts d'implantation et du deutérium interstitiel introduits dans le matériau lors du chargement cathodique. Ceci explique également les écarts, au voisinage de la surface, entre les profils de deutérium expérimental et simulé obtenus sur le matériau de référence (Figure 90-b)).

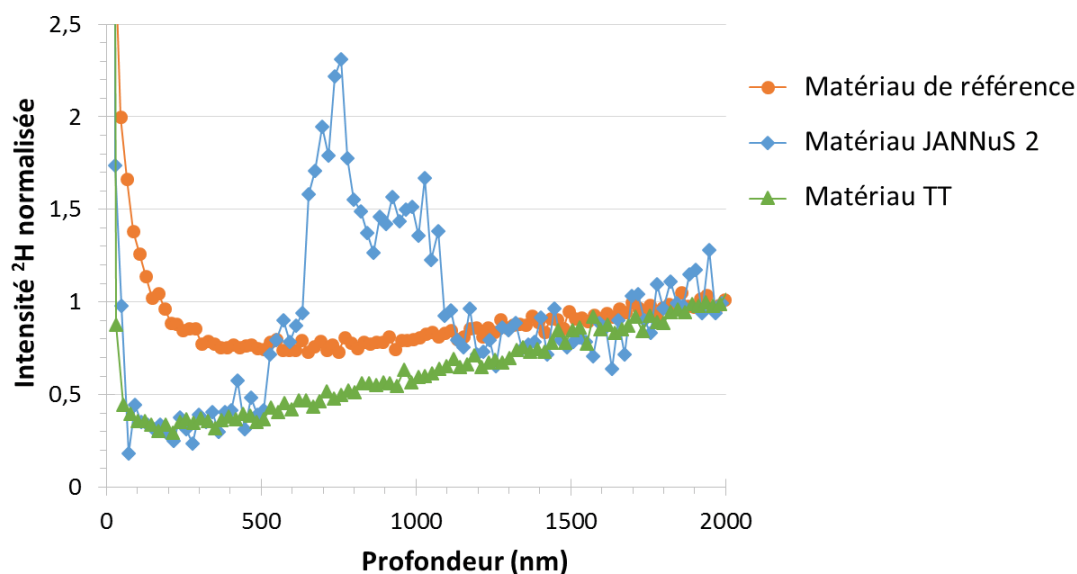


Figure 97 : Profils SIMS du deutérium ( $^2\text{H}$ ) obtenus sur les matériaux de référence, implanté JANNuS 2 et traité thermiquement 1 h à 500 °C (TT), après chargement cathodique en  $^2\text{H}$  de 3 h à 25 °C suivi d'un vieillissement de 24 h à 40 °C sous vide, les signaux ont été normalisés par la valeur de chacun autour de 2000 nm de profondeur

### III.5.b. Intensité des signaux de deutérium obtenus par SIMS sur les matériaux de référence et implantés

Les profils SIMS du deutérium obtenus sur les matériaux de référence et implantés JANNuS 1, JANNuS 2 et IPNL 400 keV sont présentés sur la Figure 98 (échelle logarithmique des ordonnées). Ils sont normalisés par le signal du nickel à cœur afin de pouvoir les comparer.

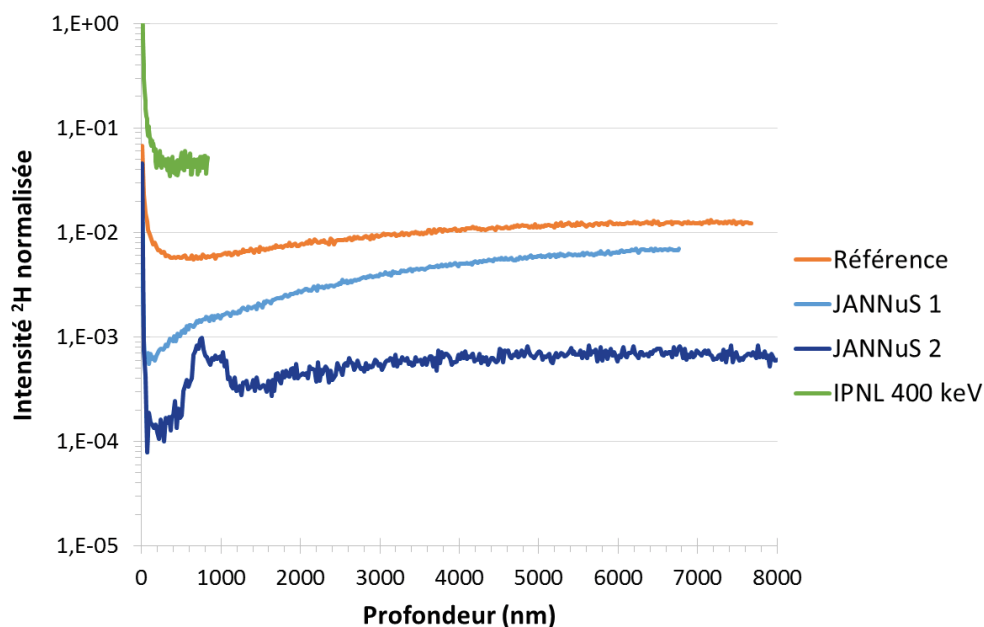


Figure 98 : Comparaison entre les profils SIMS du deutérium ( $^2\text{H}$ ), normalisés par le signal du nickel à cœur, obtenus sur les matériaux de référence et implantés JANNuS 1, JANNuS 2 et IPNL 400 keV, après chargement cathodique en  $^2\text{H}$  de 3 h à 25 °C suivi d'un vieillissement de 24 h à 40 °C sous vide

On peut noter que l'intensité des signaux normalisés varie beaucoup d'un matériau à l'autre : le signal mesuré sur le matériau implanté IPNL 400 keV est supérieur d'environ un ordre de grandeur par rapport à celui du matériau de référence, qui est lui-même supérieur à ceux des matériaux implantés JANNuS 1 et JANNuS 2, d'un facteur 2 pour le premier et de plus d'un ordre de grandeur pour le second.

Plusieurs hypothèses ont été faites pour expliquer ce phénomène :

- Tout d'abord, il pourrait provenir du chargement cathodique des échantillons en deutérium [20]. En effet, les conditions expérimentales mises en œuvre pour le chargement sont identiques pour chaque échantillon mais la solution de  $\text{NaO}^2\text{H}$  est réutilisée d'un chargement à un autre. Ainsi, à cause de la recombinaison isotopique  $^1\text{H}$ - $^2\text{H}$  dans la solution, celle-ci pourrait contenir moins de deutérium au fil du temps. Cela pourrait expliquer le signal fort obtenu sur le matériau implanté IPNL 400 keV qui a été chargé avec une solution de  $\text{NaO}^2\text{H}$  préparée quelques jours à l'avance, alors que la solution utilisée pour charger les échantillons de référence et implantés JANNuS avait été préparée plus de deux mois en amont. Pour ces derniers, cependant, les échantillons implantés JANNuS 1 et JANNuS 2 ont été chargés avant celui du matériau de référence et présentent tout de même un signal inférieur.
- La deuxième explication envisagée est un effet de la présence de pièges pour le deutérium, induits par l'implantation ionique, qui pourraient retenir une partie de cet élément qu'on ne retrouverait donc pas en interstitiel dans la profondeur. Le profil obtenu sur le matériau implanté IPNL 400 keV n'a pas permis de mettre en évidence de piégeage du deutérium donc celui-ci ne rentrerait pas dans cette hypothèse mais même pour les matériaux implantés JANNuS 1 et JANNuS 2, la proportion de deutérium piégé par rapport à celle en interstitiel est très faible ce qui n'est pas cohérent avec de telles diminutions des signaux sur toute la profondeur analysée.
- L'hypothèse suivante repose sur les résultats XPS détaillés dans le chapitre II., montrant une modification de la composition de l'oxyde présent sur l'acier 316L après implantation ionique. La couche passive présente une concentration en chrome trois à quatre fois supérieure dans les matériaux implantés par rapport à la référence. Cette différence de composition peut avoir un impact sur la cinétique d'entrée de l'hydrogène ( $\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_{\text{abs}}$ ) dans le matériau et de recombinaison en surface au cours du chargement cathodique et pourrait donc être à l'origine d'une diminution de la quantité de deutérium incorporée dans les échantillons. Ceci pourrait expliquer la différence d'intensité des signaux du deutérium entre les matériaux implantés JANNuS et le matériau de référence. Cependant, une analyse TDS réalisée sur un échantillon du matériau implanté JANNuS 1 après 1 h de chargement en deutérium à 25 °C et sans vieillissement particulier (excepté celui de la préparation et du pompage), visible en Annexe 1, a permis de quantifier le deutérium présent dans ce matériau, à environ 7 ppm atomique. Cette valeur n'est pas inférieure aux quantités de deutérium obtenues par TDS dans les mêmes conditions sur le matériau de référence qui sont comprises entre 3 et 15 ppm atomique et présentent une dispersion importante. L'oxyde ne modifierait donc pas la cinétique d'entrée du deutérium dans les échantillons implantés mais il pourrait avoir un rôle lors de la désorption du deutérium au cours des

étapes de vieillissement. Tout cela n'explique pas l'intensité plus importante du signal obtenu sur le matériau implanté IPNL 400 keV par rapport au matériau de référence. Pour ce dernier matériau implanté, les défauts induits en grand nombre par l'implantation ionique très proche de la surface pourraient peut-être augmenter la probabilité de saut  $H_{ads} \rightarrow H_{abs}$ .

- Une autre hypothèse pourrait être que les défauts induits par l'implantation, présents dans une zone limitée à proximité de la surface, pourraient servir de courts-circuits de diffusion pour le deutérium au cours du vieillissement de 24 h à 40 °C. En effet, le deutérium étant présent en grande quantité à proximité de la surface après le chargement, les défauts d'implantation permettraient d'en faire désorber une part plus importante que dans le matériau de référence, sans entraîner de grandes modifications de la forme des profils de concentration en deutérium dans la profondeur. Cette explication est en accord avec les résultats obtenus sur les matériaux implantés JANNuS mais pas IPNL. La répartition des défauts d'implantation, présents sur moins de 300 nm, dans le matériau implanté IPNL 400 keV ne suffit peut-être pas pour jouer le rôle de court-circuit de diffusion pour le deutérium.
- Enfin, la dernière hypothèse serait que ces différences d'intensité de signaux SIMS soient liées à un problème au niveau de l'équipement lui-même, mais cela est peu probable.

Ainsi, chaque hypothèse présentée ici ne permet pas d'expliquer à elle seule la différence d'intensité des signaux SIMS du deutérium entre les matériaux de référence et implantés. Ces variations pourraient plutôt être la conséquence d'une combinaison des effets proposés.

### III.5.c. Piégeage du deutérium dans les cavités

#### III.5.c.i. Estimation de l'énergie de dépiégeage $E_p$

Les profils de concentration SIMS et la simulation ont permis de mettre en évidence le piégeage du deutérium au niveau des cavités induites par l'implantation ionique dans l'acier inoxydable 316L. Pour cela, des constantes cinétiques de piégeage et dépiégeage de la littérature ont été utilisées mais il serait intéressant d'étudier plus en détail celles-ci et particulièrement l'énergie de dépiégeage du deutérium associée aux cavités. Pour cela, nous avons cherché à simuler au mieux les profils SIMS du deutérium obtenus sur le matériau implanté JANNuS 2 après chargement cathodique et vieillissement de 24 h à 40 °C (cf. Figure 87) ainsi qu'après un vieillissement supplémentaire d'un mois à température ambiante (cf. Figure 88), ce dernier profil n'ayant pas encore été simulé. Les constantes cinétiques de piégeage tirées de la littérature,  $k_0$  et  $E_k$ , ont été conservées car elles ont permis de bien reproduire les profils SIMS et car elles ont une faible influence dans l'étape de vieillissement à température ambiante, seule différence entre les deux profils à simuler. Nous avons également choisi pour commencer de conserver le facteur pré-exponentiel de dépiégeage,  $p_0$ , afin de simplifier les choses. Les constantes de diffusion et de piégeage/dépiégeage utilisées ici sont rappelées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Rappel des constantes de diffusion et de piégeage/dépiégeage utilisées pour déterminer l'énergie de dépiégeage associée aux cavités

| Diffusion du deutérium dans l'alliage (D) |                               | Piégeage (k) [20]                                            |                               | Dépiégeage (p) [20]         |
|-------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| $D_0$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) | $E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | $k_0$ (cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) | $E_k$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | $p_0$ (s <sup>-1</sup> )    |
| $1,4 \times 10^{-5}$                      | 40                            | $(1,5 \pm 0,2) \times 10^6$                                  | 42                            | $(1,5 \pm 0,2) \times 10^6$ |

En utilisant l'énergie de dépiégeage  $E_p = 76$  kJ.mol<sup>-1</sup>, extraite de la littérature et utilisée jusqu'à présent, ainsi que le facteur de conversion  $\beta = 4 \times 10^{27}$  pièges.m<sup>-3</sup><sub>cavités</sub> déterminé en ajustant le profil simulé au profil expérimental obtenu sur le matériau implanté JANNuS 2 après chargement cathodique et vieillissement de 24 h à 40 °C (partie III.4.b.i), les profils simulé et expérimental obtenus sur ce matériau après un vieillissement supplémentaire d'un mois à température ambiante ne sont pas en accord, comme le montre la Figure 99.

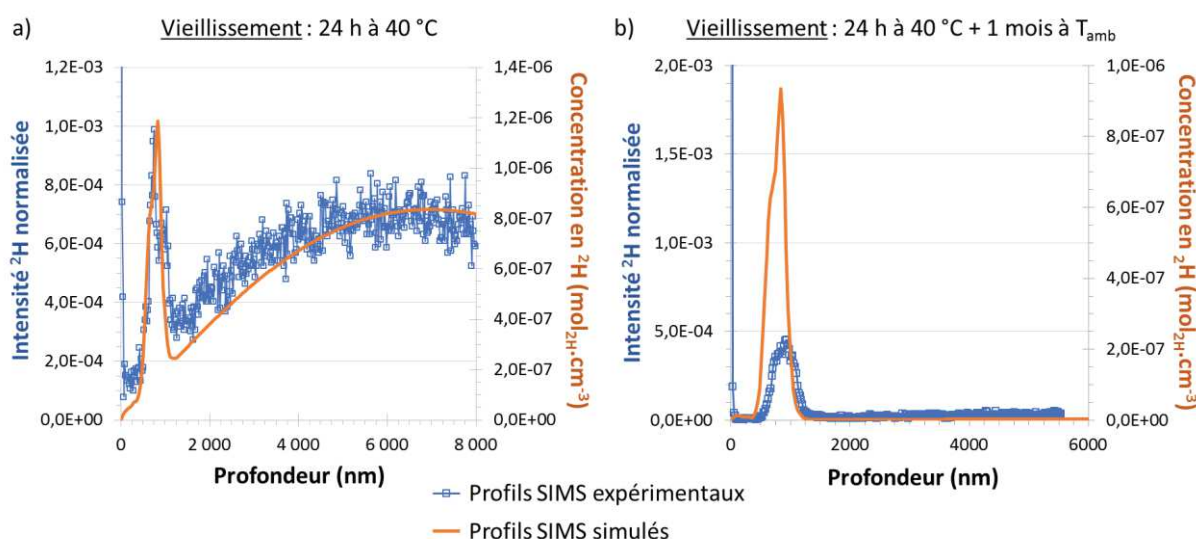


Figure 99 : Comparaison entre les profils de concentration du deutérium obtenus par SIMS et simulés ( $\beta = 4 \times 10^{27}$  pièges.m<sup>-3</sup><sub>cavités</sub> et  $E_p = 76$  kJ.mol<sup>-1</sup>) réalisés sur le matériau implanté JANNuS 2 après un chargement cathodique en <sup>2</sup>H de 3 h à 25 °C suivi a) d'un vieillissement de 24 h à 40 °C et b) d'un vieillissement supplémentaire de 1 mois à température ambiante ( $T_{amb}$ )

Bien que ces paramètres permettent de simuler parfaitement le profil après 24 h de vieillissement à 40 °C (Figure 99-a)), ils induisent, après le vieillissement supplémentaire d'un mois à température ambiante, une contribution en deutérium piégé beaucoup plus importante que la contribution réelle présente sur le profil expérimental (Figure 99-b)). Cela provient d'un couplage entre le phénomène de piégeage qui a lieu même après le chargement, lorsque le deutérium interstitiel diffuse dans la zone de défauts au cours des étapes de vieillissement, et le dépiégeage du deutérium. Ici l'équilibre entre la quantité de deutérium qui se piège et celle qui se dépiège dans la simulation n'est pas en accord avec la réalité : soit le piégeage est trop important, soit le dépiégeage n'est pas suffisant. Dans cette étude, nous avons choisi de nous concentrer sur le phénomène de dépiégeage en utilisant des constantes cinétiques de piégeage issues de la littérature. L'énergie de dépiégeage du deutérium au niveau des cavités va donc être déterminée en considérant les valeurs de coefficient pré-exponentiel de piégeage et d'énergie de piégeage données dans le Tableau 15.

Ainsi, des simulations ont été réalisées en faisant varier la valeur de l'énergie de dépiégeage  $E_p$  entre 60 et 200  $\text{kJ.mol}^{-1}$ . Pour chaque valeur, la première étape a consisté à simuler le profil SIMS après vieillissement de 24 h à 40 °C pour ajuster le facteur de conversion  $\beta$  afin que la simulation reproduise la proportion  $^2\text{H}$  piégé /  $^2\text{H}$  interstitiel expérimentale pour l'énergie de dépiégeage testée. Ensuite, la seconde étape a consisté à injecter ces valeurs dans le modèle et à simuler le profil SIMS après un mois de vieillissement à température ambiante afin de voir s'il était en accord avec le profil SIMS expérimental.

De nombreux couples  $\{E_p, \beta\}$  ont été testés jusqu'à trouver celui permettant de simuler les deux profils SIMS expérimentaux. Les valeurs  $E_p = 68 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $\beta = 6,2 \times 10^{27} \text{ pièges.m}^{-3}_{\text{cavité}}$  ont permis de bien reproduire par la simulation les profils SIMS après les deux vieillissements, comme visible sur la Figure 100, en considérant les paramètres donnés dans le Tableau 15.

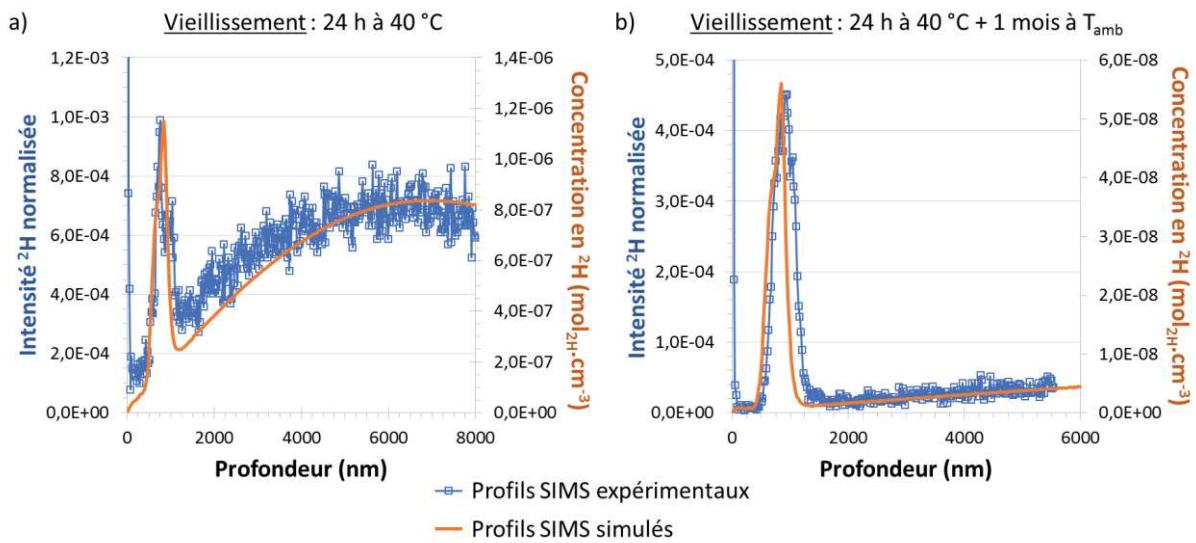


Figure 100 : Comparaison entre les profils de concentration du deutérium obtenus par SIMS et simulés ( $\beta = 6,2 \times 10^{27} \text{ pièges.m}^{-3}_{\text{cavités}}$  et  $E_p = 67,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) réalisés sur le matériau implanté JANNuS 2 après un chargement cathodique en  $^2\text{H}$  de 3 h à 25 °C suivi a) d'un vieillissement de 24 h à 40 °C et b) d'un vieillissement supplémentaire de 1 mois à température ambiante ( $T_{\text{amb}}$ )

Pour estimer l'influence du coefficient pré-exponentiel de dépiégeage  $p_0$  sur l'énergie de dépiégeage  $E_p$  obtenue, des simulations ont été réalisées en considérant soit un coefficient  $p_0 = 1,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  soit  $p_0 = 1,5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ . Le facteur de conversion  $\beta$  déterminé plus haut a été conservé. Ainsi les valeurs de  $E_p$  associées à celles-ci et permettant de simuler de manière correcte les deux profils SIMS sont données dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Energies de dépiégeage  $E_p$  obtenues par la simulation en considérant un facteur de conversion  $\beta = 6,2 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}_{\text{cavité}}$  et les coefficients pré-exponentiels  $p_0$  donnés

|             | Coefficient pré-exponentiel $p_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | Energie de dépiégeage $E_p \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$ |               |
|-------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------|
| $\times 10$ | $1,5 \times 10^5$                                         | 62,1                                                     | $\times 1,09$ |
| $\times 10$ | $1,5 \times 10^6$                                         | 67,8                                                     | $\times 1,08$ |
|             | $1,5 \times 10^7$                                         | 73,4                                                     |               |

On remarque que ces valeurs ne sont pas très éloignées de la valeur de départ alors que le coefficient  $p_0$  a été modifié d'un ordre de grandeur. Cela provient de la forme même de la loi d'Arrhenius dans laquelle interviennent ces deux paramètres. De plus, il est évoqué dans la littérature l'effet de compensation cinétique associé à cette loi [141] qui veut que, pour une famille de processus reliés, il existe une relation linéaire entre le logarithme népérien du facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation d'une loi d'Arrhenius. En traçant cela sur un graphique avec nos valeurs, on obtient une droite affine dont le coefficient de détermination  $R^2$  est égale à 1,00, preuve que l'on a bien à faire ici à ce phénomène de compensation plus qu'à une réalité physique. Cependant, ces valeurs permettent de conforter la valeur de  $E_p$  déterminée pour le facteur pré-exponentiel  $p_0 = 1,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  et d'affirmer que l'énergie de dépiégeage et donc les profils simulés sont peu sensibles à ce facteur. Pour pouvoir déterminer une valeur de celui-ci, des données expérimentales supplémentaires seraient nécessaires.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont déterminé expérimentalement ou par le calcul l'énergie de liaison  $E_b$  entre un atome d'hydrogène et une lacune ou une cavité dans des alliages austénitiques base fer ou nickel [128,142–144]. L'énergie de dépiégeage  $E_p$  peut être calculée à partir de celle-ci par la relation :  $E_p = E_b + E_k$ ,  $E_k$  étant l'énergie de piégeage. Myers *et al.* [142] ont déterminé expérimentalement une énergie de liaison entre un atome de deutérium et une nanocavité dans un acier inoxydable austénitique  $E_b = 40 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , ce qui, en considérant la valeur de  $E_k$  donnée dans le tableau Tableau 15, mène à une énergie de dépiégeage comprise entre 74 et 90  $\text{kJ.mol}^{-1}$ . De son côté, Fukai [128] a obtenu une énergie de liaison comprise entre 41 et 61  $\text{kJ.mol}^{-1}$  et donc une énergie de dépiégeage  $E_p = 68 - 86 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Enfin, Brass *et al.* [144] rapportent des énergies de liaison entre un atome d'hydrogène et une lacune dans des aciers austénitiques ou du nickel menant à des énergies de dépiégeage comprises entre 62 et 84  $\text{kJ.mol}^{-1}$ . Ils rapportent également des valeurs concernant les interactions entre une atome d'hydrogène et une cavité dans les mêmes matériaux donnant une énergie de dépiégeage dans ce cas comprise entre 83 et 95  $\text{kJ.mol}^{-1}$ . Au vu de tous ces résultats, la valeur de l'énergie de dépiégeage  $E_p = 68 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$  déterminée dans cette étude en couplant expérience et simulation est cohérente. Elle est légèrement inférieure à la plus part des valeurs citées pour des interactions hydrogène - cavité. Cela peut être dû d'une part à l'incertitude sur la valeur déterminée ici, du fait du facteur pré-exponentiel de dépiégeage dont la valeur a été extraite de la littérature, mais également à un piégeage couplé au niveau des cavités et des lacunes, qui ne peuvent être caractérisées par MET, présentes dans les matériaux implantés menant ainsi à l'obtention d'une valeur d'énergie de dépiégeage moyenne.

#### III.5.c.ii. Sous quelle forme est piégé le deutérium dans les cavités ?

Dans la littérature [121,126,143,145–147], les études évoquent la présence d'hydrogène soit sous forme adsorbée à la surface des lacunes ou amas de lacunes, soit sous forme moléculaire  $\text{H}_2$  à l'intérieur de celles-ci.

L'étude par des calculs *ab initio* de Connétable *et al.* [126] portant sur les interactions hydrogène - lacunes / amas de lacunes dans du nickel a montré que le dihydrogène  $\text{H}_2$  n'est pas stable dans une lacune ou une di-lacune. Les atomes d'hydrogène seraient donc à l'état adsorbé à la surface de celles-ci. Au contraire, d'autres auteurs [121,146,147] considèrent que l'hydrogène se trouve sous

forme moléculaire dans les lacunes et cavités. C'est le cas de Brimbal *et al.* [146] qui ont étudié un acier à dispersion d'oxyde, implanté avec un triple faisceau fer, hélium et hydrogène à température ambiante. Ils ont détecté la présence de  $H_2$  dans cet acier grâce à la spectroscopie Raman qu'ils associent à l'hydrogène implanté piégé dans les cavités induites par l'implantation ionique. Enfin, Hayward *et al.* [143,145] ont proposé une théorie qui fait intervenir l'hydrogène à l'état adsorbé et sous forme moléculaire dans les amas de lacunes ( $> 4$  lacunes). Par le calcul, ils ont mis en évidence la présence de deux régimes dans les interactions hydrogène - amas de lacunes. Tout d'abord, il y a le régime sous-saturé : lorsque peu d'atomes d'hydrogène sont présents dans la cavité, ceux-ci sont alors assez éloignés les uns des autres pour ne pas interagir entre eux et sont, dans ce cas, plus stables à l'état adsorbé en surface que sous forme moléculaire. Le deuxième régime est le régime saturé dans lequel les sites d'adsorption favorables énergétiquement sont tous occupés par des atomes d'hydrogène, ce qui entraîne la formation de molécules  $H_2$  au centre de la cavité par les atomes d'hydrogène en excès. Ils ont estimé que la transition entre les deux régimes se fait lorsque 20 à 30 % des sites d'adsorption possibles à la surface sont occupés. Ces calculs ont été réalisés dans du fer cubique centré mais sont facilement transposables à n'importe quelle structure d'après les auteurs.

Dans le cas de cette étude, la taille moyenne des cavités, autour de 5 nm, présentes dans le matériau implanté JANNuS 2 est importante en comparaison de la taille d'un atome d'hydrogène et peut laisser penser à la présence de deutérium dans ces cavités sous forme moléculaire  $^2H_2$  plutôt que sous forme adsorbée mais il n'est pas possible de l'affirmer.

#### III.5.c.iii. Estimation de la quantité de deutérium piégé dans les cavités

On a cherché à estimer la quantité de deutérium piégé dans les cavités présentes dans le matériau implanté JANNuS 2. Pour cela, les profils SIMS du deutérium réalisés sur ce matériau, sur lesquels le piégeage du deutérium est visible, n'ont pas pu être utilisés car ils ne sont pas quantitatifs. Un autre moyen a été mis en place en couplant résultats expérimentaux, avec les spectres TDS réalisés sur le matériau de référence, et simulation. La première étape, illustrée par la Figure 101, a été de déterminer un coefficient permettant de relier la concentration réelle en deutérium présent dans le matériau après chargement cathodique obtenue grâce aux spectres TDS et la concentration en deutérium calculée par la simulation. Cela a permis ensuite d'estimer, dans une deuxième étape illustrée par la Figure 102, la concentration en deutérium piégé réelle à partir du profil de deutérium simulé dans le matériau implanté JANNuS 2.

Tout d'abord, les spectres TDS ont permis de calculer la concentration en deutérium moyenne dans chaque échantillon grâce aux fuites calibrées de deutérium. Ainsi, à partir des trois échantillons de matériau de référence chargés en deutérium puis analysés par TDS, la valeur moyenne de la concentration en deutérium présent dans le matériau à l'issue du chargement cathodique et d'un court temps de vieillissement à température ambiante dû aux étapes de préparation a été estimée à 8 ppm at.. Afin de simuler le profil de concentration en deutérium présent dans ces échantillons de référence au moment de leur passage en TDS, les conditions expérimentales de chargement (1 h à 25 °C) et de vieillissement (42 min en moyenne à  $T_{amb}$ ), ainsi que les constantes de diffusion du deutérium dans l'acier étudié, ont été utilisées et un système de diffusion pure (seconde loi de Fick) a

été considéré. A partir du profil obtenu, une concentration moyenne en deutérium a été estimée en supposant une répartition homogène du deutérium dans toute l'épaisseur de l'échantillon afin de la comparer à la concentration expérimentale calculée grâce à la TDS. Un rapport d'environ 10,6 a été obtenu entre les deux valeurs (Figure 101). Cet écart est dû à la valeur de la concentration initiale en deutérium à la surface de l'échantillon pendant le chargement,  $C_0$ , imposée dans le modèle et qui n'a pas été ajustée par rapport aux données expérimentales. Afin de vérifier cela, une simulation de ce profil de deutérium obtenu pour le matériau de référence dans les mêmes conditions mais en considérant une concentration initiale en deutérium à la surface de l'échantillon pendant le chargement prenant en compte ce facteur correctif :  $C_0' = C_0 * 10,6 = 4,24 * 10^{-3} \text{ mol}_{2\text{H}}.\text{cm}^{-3}$  a été réalisée. La concentration moyenne en deutérium obtenue à partir de cette simulation est bien exactement égale aux 8 ppm at. estimés grâce aux spectres TDS expérimentaux.

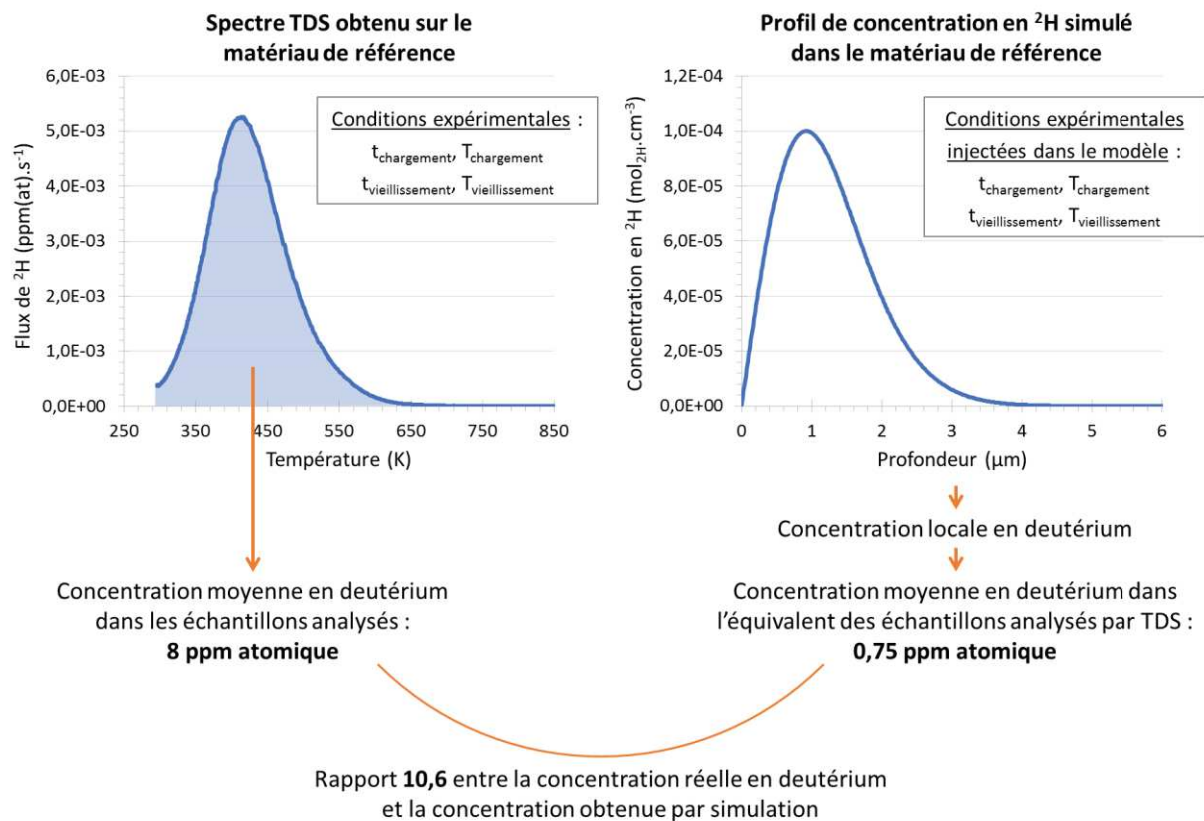


Figure 101 : Schéma explicatif de la première étape dans la recherche de la quantité de deutérium piégée dans les cavités : l'obtention d'un facteur permettant de relier concentration réelle en deutérium et concentration obtenue par simulation

Ensuite, un profil de concentration en deutérium dans le matériau JANNuS 2 a été simulé grâce au modèle de résolution numérique des équations de McNabb et Foster, en considérant la population réelle de cavités comme sites de piégeage, l'énergie de dépiégeage déterminée dans la partie III.5.c.i, la nouvelle concentration de deutérium en surface pendant le chargement,  $C_0'$ , un chargement de 3 h à 25 °C et un vieillissement de 24 h à 40 °C. Il a fallu ajuster légèrement le facteur de conversion  $\beta$  afin, dans ces nouvelles conditions, de reproduire fidèlement la proportion  $^2\text{H}$  piégé /  $^2\text{H}$  interstitiel expérimentale. La valeur ajustée de ce facteur est  $\beta = 7,2 \times 10^{27} \text{ pièges.m}^{-3}_{\text{cavité}}$ . A partir de ce profil simulé, une concentration moyenne de deutérium piégé a été calculée entre 400 et 1000 nm de profondeur, là où la densité de cavités et la concentration en deutérium piégé sont les plus

importantes (Figure 102). Elle est égale à 38 ppm atomique. Grâce à celle-ci et aux valeurs moyennes de la densité, de la taille et de la fraction volumique de cavités dans la zone considérée (Figure 102), le nombre d'atomes de deutérium a été estimé à environ 96 par cavité entre 400 et 1000 nm de profondeur dans le matériau implanté JANNuS 2.

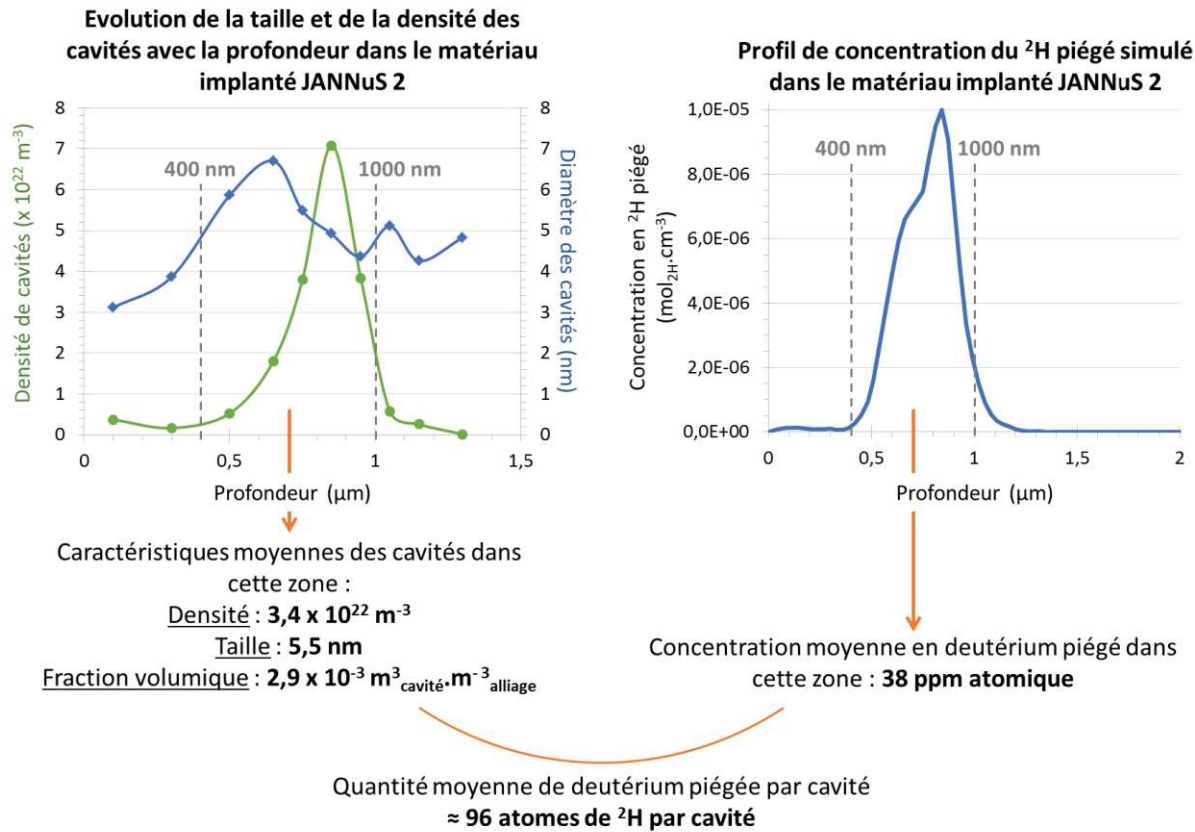


Figure 102 : Schéma explicatif de la deuxième étape dans la recherche de la quantité de deutérium piégée dans les cavités

A partir de ce résultat, la densité moyenne d'atomes de deutérium à la surface d'une cavité a été estimée afin de la comparer à la littérature. En considérant une taille moyenne de cavité de 5,5 nm, cette densité est égale à  $1,0 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$ . Dans la littérature, Mortensen *et al.* [148] donne un recouvrement maximum de la surface libre d'un monocristal de nickel (111) par du deutérium égal à  $1,86 \times 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  lors d'une exposition à du deutérium atomique <sup>2</sup>H (T > 150 K), mais d'environ  $9,3 \times 10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$  pour une faible exposition au deutérium sous forme moléculaire <sup>2</sup>H<sub>2</sub>. Benziger et Madix [149], quant à eux, estiment le nombre total de sites d'adsorption pour l'hydrogène à la surface d'un monocristal de fer (100), à 250 K, à  $3 \times 10^{14} \text{ sites.cm}^{-2}$ . Ces valeurs montrent que l'estimation de la quantité de deutérium piégé dans les cavités du matériau JANNuS 2 est cohérente. Elle est un ordre de grandeur inférieur à celle obtenu par Mortensen sur du nickel cubique à faces centrées (cfc) mais il faut noter que la densité expérimentale est sous-estimée. En effet, la quantification du deutérium à partir des spectres TDS se fait uniquement sur le signal m/z = 4 et omet donc le deutérium provenant de <sup>1</sup>H<sup>2</sup>H. De plus, la forme sphérique de la surface peut participer à la réduction du nombre de sites d'adsorption possibles.

Ne connaissant pas la quantité de sites d'adsorption à la surface d'un acier 316L d'orientations diverses, il n'est pas possible d'estimer le taux de recouvrement du deutérium à la surface des

cavités. En considérant le recouvrement maximum donné par Mortensen *et al.* [148] comme la densité de sites d'adsorption en surface, la densité de deutérium à la surface des cavités calculée ici ne représenterait qu'une occupation d'environ 6 % de ceux-ci. En considérant en revanche la densité de sites d'adsorption estimée par Benziger et Madix [149], le recouvrement de la surface d'une cavité dans notre cas atteindrait 34 %. A partir des résultats d'Hayward *et al.* [143,145] selon lesquels les molécules H<sub>2</sub> sont stables dans une cavité au-dessus de 20 à 30 % d'occupation des sites d'adsorption, il est donc impossible d'affirmer sous quelle forme se trouve le deutérium au sein des cavités induites par l'implantation ionique dans le matériau JANNuS 2.

En faisant tout de même l'hypothèse que l'ensemble du deutérium piégé dans les cavités se trouve sous la forme moléculaire <sup>2</sup>H<sub>2</sub> et non à l'état adsorbé à la surface de celles-ci, on peut estimer la pression à l'intérieur de ces cavités. En considérant <sup>2</sup>H<sub>2</sub> comme un gaz parfait, on peut appliquer la loi des gaz parfaits ce qui permet d'aboutir à une pression interne d'environ 2,3 MPa = 23 bar. A partir de celle-ci, en faisant l'hypothèse d'un système à l'équilibre, la loi de Sievert a été utilisée afin d'estimer la concentration de deutérium en interstitiel dans l'alliage autour des cavités. L'équation (17) correspond à la loi de variation de la solubilité (dérivée de la loi de Sievert) de l'hydrogène dans les aciers austénitiques stables [111,144].

$$S_{acier\ \gamma} = 33,1 * \sqrt{p_{H_2}} * \exp\left(\frac{-11080}{R * T}\right) \quad (17)$$

avec  $S_{acier\ \gamma}$  : la solubilité de H (ppm massique),  
 $p_{H_2}$  : la pression d'hydrogène (atm),  
 $R$  : la constante molaire des gaz (J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>),  
 $T$  : la température (K).

Ainsi, en considérant la pression à l'intérieur des cavités  $p_{H_2} = 2,3\text{ MPa} = 22,5\text{ atm}$  et une température  $T = 20\text{ °C} = 293,15\text{ K}$ , on obtient une solubilité de l'hydrogène en équilibre avec les cavités  $S_{acier\ \gamma} = 96\text{ ppm at.}$ . On a estimé, à partir du profil de deutérium simulé, que la concentration en deutérium interstitiel dans la zone présentant le maximum de cavités, entre 400 et 1000 nm de profondeur, était d'environ 11 ppm at.. Cette valeur est très inférieure à celle obtenue par la loi de Sievert. Cette différence peut s'expliquer par les hypothèses faites pour obtenir la valeur de solubilité de l'hydrogène par la loi de Sievert. En effet, l'hypothèse principale pour utiliser cette loi est de considérer un système à l'équilibre, ce qui n'est pas du tout le cas ici puisqu'on a un phénomène de piégeage / dépiégeage continu. De plus, la valeur obtenue par la loi de Sievert peut être surestimée car la totalité des atomes présents dans les cavités a été considérée sous forme gazeuse <sup>2</sup>H<sub>2</sub> pour calculer la pression interne au sein de celles-ci alors que dans la réalité une partie se trouve certainement sous forme adsorbée à leur surface.

L'ensemble de cette démarche jusqu'à la détermination de la pression interne moyenne dans les cavités a également été réalisée à partir d'un profil de deutérium simulé obtenu pour le matériau JANNuS 2 juste après le chargement cathodique en deutérium de 3 h sans étape de vieillissement. Le nombre d'atomes de deutérium calculé dans ce cas est d'environ 80 par cavité entre 400 et 1000 nm de profondeur, avec une pression moyenne à l'intérieur de celles-ci égale à 19 bar. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues après le vieillissement de 24 h à 40 °C, ce qui montre que du deutérium

continue d'être piégé par les cavités après le chargement du fait de la diffusion du deutérium interstitiel vers la profondeur.

#### III.5.c.iv. Etude énergétique des étapes de dépiégeage de l'hydrogène au niveau d'une cavité

En considérant que l'hydrogène se trouve sous forme moléculaire dans les cavités, la première étape du dépiégeage est la dissociation de la molécule  $H_2$  en deux atomes H. Dans la littérature, l'énergie associée à cette dissociation a été calculée et est très importante. Elle est égale à  $E_{diss} = 430-440 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [126,150,151]. Cependant, des études ont montré que la dissociation de  $H_2$  puis l'adsorption des atomes de H au niveau de la surface du nickel ne nécessite pas, ou peu, d'énergie, entre 0 et  $10 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ( $E_{act}$ ) [152–154]. A l'état adsorbé, la liaison H - atome métallique est forte avec une énergie d'adsorption  $E_{ads} = 90-100 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dans le cas du nickel [154,155]. Une fois que l'atome de H est adsorbé à la surface du métal, la dernière étape pour le dépiéger est l'absorption dans l'alliage. Dans cette étape, il pourrait exister un état énergétique supplémentaire, comme évoqué par Wilde et Fukutani [156], correspondant à l'atome H sous forme absorbée dans les premières couches atomiques de l'alliage avant mise en solution de l'hydrogène dans celui-ci avec une enthalpie de dissolution  $\Delta H_s \approx 7-11 \text{ kJ.mol}^{-1}$  dans un acier inoxydable austénitique [144,157].

Pour illustrer le processus de dépiégeage de l'hydrogène au niveau des cavités et les énergies associées, un diagramme d'énergie, présenté sur la Figure 103, a été réalisé en couplant les approches de Christmann et Wilde et Fukutani [150,156]. Ce diagramme illustre les énergies par atome d'hydrogène et le zéro en énergie fait référence au système  $H_2$  - métal infiniment séparés.

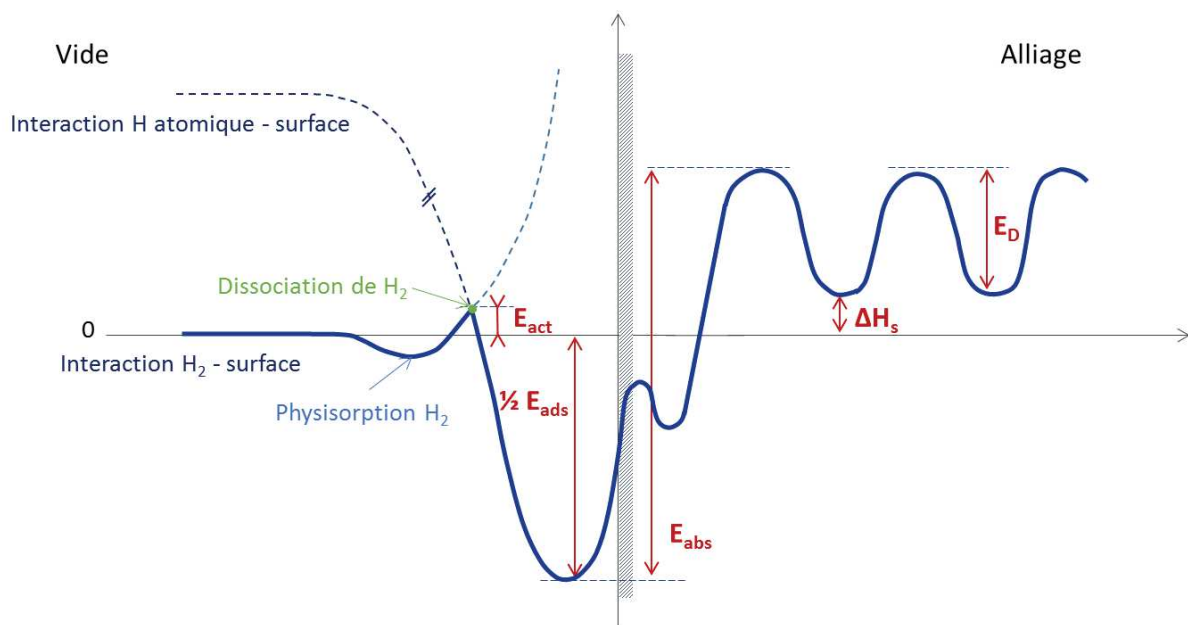


Figure 103 : Diagramme énergétique de l'interaction entre une molécule de dihydrogène et la surface d'une cavité dans un acier inoxydable austénitique 316L ( $E_{act}$  : énergie d'activation de la dissociation de  $H_2$ ,  $E_{ads}$  : énergie d'adsorption,  $E_{abs}$  = énergie d'absorption d'un atome H dans l'alliage,  $\Delta H_s$  : enthalpie de dissolution de H dans l'alliage,  $E_D$  : énergie d'activation de la diffusion)

La partie gauche du diagramme, qui correspond à ce qui se passe dans la cavité, est inspirée de Christmann [150]. Pour représenter la dissociation quasi-spontanée des molécules de  $H_2$  à la surface de l'alliage, ce dernier superpose le diagramme d'énergie de la physisorption d'une molécule de  $H_2$  à celui de l'interaction d'un atome H, dissocié préalablement, avec la surface de l'alliage. Les deux courbes se croisent pour une énergie qui représente la barrière énergétique d'activation de la dissociation de  $H_2$ ,  $E_{act}$ . Une fois cette barrière franchie, l'atome H adsorbé se trouve dans un « puits » d'énergie dont la valeur est estimée à la moitié de  $E_{ads}$  par Wilde et Fukutani ( $E_{ads}$  implique 2 atomes H) [156]. Ensuite, grâce à l'énergie d'absorption  $E_{abs}$ , l'atome d'hydrogène peut pénétrer dans l'alliage où la diffusion contrôle les niveaux d'énergie. Ceux-ci sont placés relativement à l'enthalpie de dissolution de H.

En considérant ce diagramme, l'énergie de dépiégeage de l'hydrogène depuis la cavité est égale à  $E_{p(théorique)} = E_{act} + E_{abs}$  avec  $E_{abs} = \frac{1}{2} E_{ads} + \Delta H_s + E_D$ . On ne considère pas ici l'état énergétique intermédiaire entre l'état adsorbé et la diffusion dans le réseau du fait du manque de données dans la littérature. En considérant les valeurs présentées dans le Tableau 17, représentatives des données de la littérature pour des interactions entre l'hydrogène et une surface libre d'acier inoxydable ou de nickel cubique faces centrées, l'énergie de piégeage théorique peut être calculée et est égale à  $E_{p(théorique)} = 99 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Tableau 17 : Valeurs choisies pour les différentes énergies entrant en compte dans le calcul de l'énergie de dépiégeage  $E_{p(théorique)}$

| Energie      | Valeur (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | Références       |
|--------------|--------------------------------|------------------|
| $E_{act}$    | 5                              | [152–154]        |
| $E_{ads}$    | 90                             | [154,155]        |
| $E_D$        | 40                             | dans cette étude |
| $\Delta H_s$ | 9                              | [144,157]        |

Dans notre étude, en couplant expériences et simulation, on a obtenu une valeur d'énergie de dépiégeage  $E_p = 68 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , inférieure à la valeur théorique. Plusieurs auteurs ont évoqué des phénomènes pouvant expliquer cela. A partir de résultats expérimentaux mettant en évidence une désorption à plus basse température de l'hydrogène absorbé sous forme d'hydrure que de celui adsorbé en surface dans le cas du palladium, Wilde et Fukutani [156] ont suggéré l'existence d'un court-circuit reliant les atomes H absorbés en subsurface du métal et les molécules de  $H_2$  gazeux à l'extérieur. En supposant que cela pourrait s'appliquer dans notre cas, les atomes d'hydrogène ne passeraient pas par l'étape H adsorbé et une énergie d'absorption plus faible  $E_{abs}'$  suffirait alors pour faire passer les atomes d'hydrogène dans le réseau. Christmann [150] évoque de son côté une possible diminution de l'énergie d'adsorption des atomes d'hydrogène lorsque le recouvrement de la surface métallique augmente à cause des interactions existant entre ceux-ci. Ceci pourrait ainsi diminuer l'énergie d'absorption pour sortir des cavités ( $E_{abs}''$ ). Les deux phénomènes décrits dans ces études [150,156] modifieraient le diagramme d'énergie comme visible sur la Figure 104 et pourraient expliquer l'énergie de dépiégeage déterminée dans cette étude.

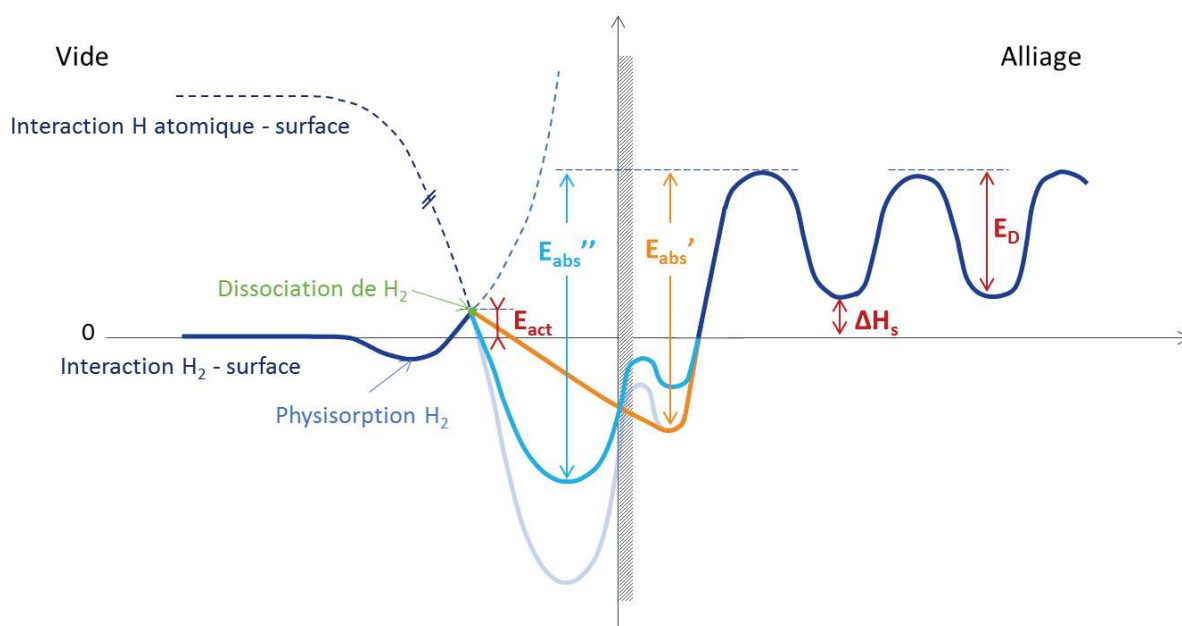


Figure 104 : Diagramme énergétique de l'interaction entre une molécule de dihydrogène et la surface d'une cavité dans un acier inoxydable austénitique 316L avec un phénomène de court-circuit comme défini par Wilde et Fukutani [156] (orange,  $E_{abs}'$ ) ou une diminution de l'énergie d'adsorption comme évoqué par Christmann [150] (bleu clair,  $E_{abs}''$ )

### III.6. Bilan

Après avoir déterminé les conditions optimales de chargement cathodique en deutérium et de vieillissement afin de faire ressortir le deutérium piégé par rapport au deutérium interstitiel dans les matériaux implantés JANNuS grâce à la simulation, la réalisation de profils de concentration par SIMS a permis de mettre en évidence le piégeage du deutérium au niveau des défauts induits par l'implantation ionique dans le cas du matériau JANNuS 2. Pour le matériau JANNuS 1, l'accumulation de deutérium dans la zone d'implantation est moins marquée, il est donc difficile d'affirmer qu'il y a piégeage. Les profils de concentration SIMS du deutérium obtenus sur les matériaux implantés IPNL 200 et 400 keV n'ont pas permis de mettre en évidence de piégeage du deutérium au niveau des défauts d'implantation dans ces matériaux.

Pour expliquer les différences observées entre les profils de deutérium obtenus sur les matériaux implantés JANNuS 1 et JANNuS 2, l'hypothèse a été faite que le piégeage du deutérium se fait majoritairement par les cavités induites par l'implantation et présentes en grand nombre dans le matériau JANNuS 2 par rapport à JANNuS 1 (100 fois plus), et non par les boucles de dislocation. Afin de vérifier cela, un modèle de résolution numérique des équations de McNabb et Foster a permis de simuler la diffusion et le piégeage du deutérium dans les matériaux de l'étude. Grâce au matériau de référence, les constantes de diffusion du deutérium dans l'acier étudié ont été déterminées :  $D_0 = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $E_D = 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Celles-ci ont été utilisées ainsi que les caractérisations expérimentales des populations de boucles de dislocation et de cavités faites par MET sur les matériaux JANNuS afin de simuler les profils de concentration SIMS. Ces simulations ont permis d'aider à l'interprétation du profil expérimental du matériau implanté JANNuS 1 en mettant en évidence que la faible accumulation de deutérium visible sur le profil dans la zone implantée provient du piégeage de cet élément par les défauts d'implantation, mais également de confirmer que le

piégeage du deutérium se fait majoritairement au niveau des cavités et non des boucles de dislocation.

Afin d'aller plus loin, l'énergie de dépiégeage,  $E_p$ , du deutérium associée aux cavités a été estimée. Pour cela, deux profils SIMS faits après des temps de vieillissement différents sur le matériau implanté JANNuS 2 ont été simulés ce qui a abouti, grâce à des ajustements des paramètres de la simulation pour reproduire les courbes expérimentales, à une valeur d'énergie de dépiégeage  $E_p = 68 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Une estimation de la quantité de deutérium piégé à l'intérieur des cavités a également été calculée ainsi que la pression interne associée à la présence de deutérium moléculaire avec  $P = 23 \text{ bar}$  environ. Enfin une étude énergétique des étapes de dépiégeage du deutérium depuis une cavité a été menée menant à la proposition d'un chemin réactionnel.

Ainsi le piégeage de l'hydrogène par les défauts induits par l'implantation ionique a été mis en évidence grâce à cette approche modèle utilisant le chargement cathodique en deutérium afin de faire pénétrer cet élément dans l'acier étudié. Il serait cependant intéressant d'étudier le phénomène de piégeage de l'hydrogène dans des conditions plus proches de la réalité des réacteurs, c'est-à-dire au cours de l'oxydation de l'acier inoxydable austénitique 316L en milieu primaire. Cela a été fait dans la partie suivante grâce à la réalisation d'essais d'oxydation en milieu primaire simulé deutéré des REP.



# IV. ETUDE DE L'EFFET DES DEFAUTS INDUITS PAR L'IRRADIATION SUR L'OXYDATION ET LA PRISE D'HYDROGENE DE L'ACIER 316L EN MILIEU PRIMAIRE DES REP