Influence de l'hydrogène sur les mécanismes de déformation et d'endommagement des alliages de titane et de zirconium

X. Feaugas¹ et E. Conforto²

¹ Laboratoire d'Étude des Matériaux en Milieux Agressifs, EA3167, Université de La Rochelle, Avenue Michel Crépeau, 17042 La Rochelle Cedex 01, France

² Centre Commun d'Analyse, Université de La Rochelle, 5 Perspectives de l'Océan, 17071 La Rochelle, France

Résumé. L'hydrogène, élément rarement dissociable des alliages de titane et de zirconium, confèrent à ceux-ci des propriétés physico-chimiques particulières dont les conséquences sur les processus de déformation et d'endommagement sont incontestables. A travers cet écrit nous faisons une synthèse des résultats acquis dans ce domaine en nous attachant à préciser les relations connues entre les différents états microstructuraux des alliages et les propriétés mécaniques. Le point le plus marquant, dans ce contexte, est le rôle du couple oxygène-hydrogène sur les mécanismes de déformation et d'endommagement.

1. INTRODUCTION

De part les domaines d'emploi et les modes d'élaboration, l'hydrogène est intimement lié aux alliages de titane et de zirconium. Ainsi cet élément peut favoriser le raffinement de certaines structures d'alliages de titane [1], offrir de meilleures conditions de biocompatibilité dans les mêmes alliages [2], mais aussi conduire à des situations de fragilisation en milieu aqueux. C'est ce dernier point que nous nous proposons d'aborder. Dans un premier temps, les caractéristiques et spécificités de la structure hexagonale des alliages de titane et de zirconium sont rappelées. Dans un second temps, les modes de déformation de ces alliages sont décrits et l'incidence de l'hydrogène en solution solide sur ceux-ci discutée. Enfin, passé un seuil de solubilité se forment des hydrures dont les propriétés conduisent à une fragilisation des alliages qui sera questionnée en regard des connaissances actuelles.

2. HYDROGÈNE EN SOLUTION : LES SYSTÈMES TI-H ET ZR-H

2.1 Généralités sur la structure cristallographique h.c. et des propriétés élémentaires

La phase α , ou hexagonale compacte est une des deux variétés allotropiques du zirconium et du titane. Celle-ci est stable en dessous de 860 °C pour Zr et 882 °C pour Ti. La maille primitive ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{c}$) de cette structure contient deux atomes de coordonnées respectives (0,0,0) et (1/3, 2/3, 1/2) dans un volume élémentaire correspondant à un prisme droit à base losange de côté a et de hauteur c . Le rapport c/a est inférieur à la valeur idéale d'un empilement de sphères dures ($c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$). A température ambiante, il vaut 1,593 dans le zirconium ($a = 0,3232$ nm et $c = 0,5147$ nm) et 1,586 dans le titane ($a = 0,295$ nm et $c = 0,468$ nm). Notons que l'évolution des paramètres de maille avec la température, conduit à une augmentation du rapport c/a dans Zr- α selon la relation suivante : $c/a = 1,593 + 6.10^{-6} \times T$ avec T la température (°C) [3]. Ces paramètres de maille dépendent bien évidemment de la teneur en éléments d'alliage et en impuretés. Dans la structure hexagonale les sites interstitiels peuvent être aussi bien de nature octaédrique (O) que tétraédrique (T). Dans la maille primitive il est ainsi dénombré quatre sites tétraédriques et deux sites octaédriques. L'oxygène est fortement lié au titane et au zirconium. Il est très souvent naturellement présent dans la matrice hexagonale sous forme d'interstitiels occupant les sites octaédriques (solubilité de l'ordre de 30 at% dans Zr- α et 31 at% dans Ti- α) [4, 5]. Ainsi il est très difficile d'obtenir du zirconium ou du titane

Tableau 1. Constantes d'élasticité (GPa) et coefficients d'anisotropie A_μ et A_k à 20 °C [17].

	C_{11}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{44}	A_μ	A_k
Ti- α	162	181	92	69	47	1,33	1,04
Zr- α	144	165	73	65	32	0,9	0,87

exempt de cet élément. L'oxygène permet d'augmenter les caractéristiques mécaniques de manière particulièrement importante [6–15]. Notons que d'autres espèces telles que le carbone ou l'azote peuvent jouer des rôles voisins à celui de l'oxygène en terme de durcissement, ce qui a conduit rapidement à proposer la notion de teneur équivalente en oxygène : $O_{eq}(at\%) = O + 2N + xC$ avec $x = 0.5$ pour le zirconium [7] et $x = 0,75$ pour le titane [11]. L'élasticité est une propriété importante des métaux fortement dépendante de la structure cristalline. Ainsi dans le cas du titane comme du zirconium il est noté une anisotropie décrite par les rapports A_μ et A_k donnés par les relations suivantes : $A_\mu = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}}$ et $A_k = \frac{C_{11}+C_{12}-C_{13}}{C_{33}-C_{13}}$ où les C_{ij} sont les constantes d'élasticité au sens de Voigt. Le titane présente une anisotropie plus marquée que le zirconium à 20 °C (tableau 1). Néanmoins l'anisotropie élastique de ce dernier semble augmenter avec la température [16]. Enfin, les propriétés d'élasticité sont notablement affectées par la présence d'oxygène comme le démontre les résultats obtenus sur le titane- α polycristallin en terme de module d'Young [18]: $E(GPa) = 127,9 + 13,5 \times C_0$ o C_0 représente la concentration en oxygène (at%).

2.2 Solubilité et mobilité de l'hydrogène

Tant que l'hydrogène est accepté en solution solide dans Zr- α et Ti- α , il s'insère sous forme atomique et de manière aléatoire dans des sites tétraédriques, énergétiquement favorable [19, 20]. Le rôle de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques nécessite de connaître les limites de solubilité de celui-ci dans le matériau. Les diagrammes d'équilibre de Ti-H et Zr-H montrent que celle-ci est très faible à la température ambiante et que rapidement se forment des hydrures ZrH_x et TiH_x [21]. La limite de solubilité de l'hydrogène, dans des conditions d'équilibre, suit une loi d'Arrhénius : $LS = LS_0 \times \exp[-Q/RT]$. Il convient néanmoins de distinguer une limite de solubilité au chauffage qui correspond à la mise en solution du dernier hydrure (LSd), et une limite de solubilité au refroidissement représentant la germination du premier hydrure (LSg), la première étant généralement plus élevée que la seconde [22, 23]. La limite de solubilité de l'hydrogène (LSd) est présentée sur la figure 1 pour le titane ($Q = 20,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $LS_0 = 1,07 \times 10^5 \text{ ppm}$) et le zirconium ($Q = 37,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $LS_0 = 1,61 \times 10^5 \text{ ppm}$). Dans le domaine de températures considéré la solubilité de H est plus élevée dans le titane que dans le zirconium. L'oxygène et les autres éléments interstitiels (C, N) augmentent légèrement la solubilité de l'hydrogène (moins de 15%) pour des teneurs inférieures à 7 at% [4, 24]. Au dessus de ce seuil la présence d'éléments interstitiels diminue la solubilité de l'hydrogène. Dans le cas des alliages de zirconium les éléments d'addition Fe, Ni, et Nb ne semblent pas affecter la solubilité de l'hydrogène [25, 26] contrairement à l'étain et au chrome qui eux conduisent à une augmentation de celle-ci [25]. Pour les alliages de titane, il est courant de trouver jusqu'à 6% en masse d'aluminium. La présence de cet élément de substitution augmente la solubilité de l'hydrogène [27, 28].

Ainsi à température ambiante, une augmentation de 5.87% (en masse) d'aluminium fait passer la solubilité de l'hydrogène de 21 ppm à 250 ppm [27]. D'autres éléments tels que le molybdène augmentent la solubilité de H alors que le fer et le manganèse diminuent celle-ci [21, 29]. La présence de l'hydrogène en solution conduit à une distorsion anisotrope de la maille cristalline. Cette dilatation est traduite par la variation relative des paramètres de maille a et c sous la forme : $\lambda_a = \frac{1}{a_0} \frac{da}{dx_H}$ et $\lambda_c = \frac{1}{c_0} \frac{dc}{dx_H}$ où x_H représente une fraction atomique d'hydrogène. Dans le cas du zirconium $\lambda_a = 0.033$ et $\lambda_c = 0.054$ [30] alors que pour le titane $\lambda_a = 0.02$ et $\lambda_c = 0.008$ [27]. Ainsi l'expansion le long de l'axe c est plus importante que selon l'axe a dans le cas du zirconium contrairement au cas du titane où c'est l'inverse. Les propriétés d'élasticité sont aussi affectées par la présence d'hydrogène. Il est

Figure 1. Limite de solubilité de l'hydrogène pour le titane et le zirconium.

Tableau 2. Paramètres de la loi de diffusion de l'hydrogène (D_0 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et E_a (kJ mol)) pour Zr- α [35–37] et Ti- α [38, 39].

	D_0	E_a
Zr- α poly.	$9 \cdot 10^{-8}$	47,7
Zircaloy-4 poly. ($O_{eq} = 0,8$ at%)	$79 \cdot 10^{-8}$	44,7
Zr- α poly. ($O_{eq} = 15$ at %)	$468 \cdot 10^{-8}$	42,4
Zr- α direction $\langle 0001 \rangle$	$6,5 \cdot 10^{-8}$	40,6
Zr- α direction $\langle 10\bar{1}0 \rangle$	$27 \cdot 10^{-8}$	37,2
Ti- α poly. (99,9%)	$300 \cdot 10^{-8}$	36,8
Ti- α poly. ($O_{eq} = 15$ at %)	$600 \cdot 10^{-8}$	34,5

ainsi noté une diminution des modules d'Young (E) et de cisaillement (μ) [31–34]. Dans le cas du titane polycristallin les relations suivantes peuvent être données : $E(\text{GPa}) = 127,9 - 0,059 \times T - 1,73 \times C_H$ et $\mu(\text{GPa}) = 42,5 - 0,033 \times T - 0,946 \times C_H$ avec C_H la concentration en hydrogène (at%). Notons que l'influence de l'hydrogène ne semble pas dépendre de la température. La mobilité de l'hydrogène est assurée par un mécanisme de migration purement interstitielle. La diffusion de ce type d'espèce, régie par une loi de Fick, dépend d'un certain nombre de forces motrices associées aux gradients de potentiel chimique, de température, de contrainte et de dislocation. Dans le domaine de températures 20–500 °C le coefficient de diffusion de l'hydrogène D suit une loi d'Arrhénius pour lequel E_a représente l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits: $D = D_0 \times \exp[-E_a/RT]$. Les résultats d'un certain nombre de travaux sont consignés dans le tableau 2. Les défauts créés par la présence d'oxygène favorisent clairement la mobilité de l'hydrogène dans les alliages Zr-O et Ti-O. L'hydrogène semble diffuser plus rapidement dans Ti- α que dans Zr- α . Enfin, il existe une anisotropie des propriétés de diffusion dans le cristal hexagonal; la diffusion de l'hydrogène étant plus facile dans la direction $\vec{a}$ que dans la direction $\vec{c}$. Ce résultat peut être interprété qualitativement par des différences de compacité entre les plans $\langle 0001 \rangle$ et $\{10\bar{1}0\}$. Plus récemment l'anisotropie des coefficients de diffusion a été discutée en termes d'énergie d'activation et les séquences de déplacements identifiées dans les deux directions à l'aide de calculs atomistiques [20]. Pour conclure, la diffusion de l'hydrogène est bien plus élevée que celle des autres espèces (10^9 fois supérieure à celle de l'oxygène dans Zr- α à 400 °C [35]).

2.3 Facilité relative des modes de glissement dans les métaux h.c.

Les alliages de titane comme de zirconium présentent un nombre important de modes de déformation de nature différente (5 modes de glissement et 4 modes de maillage) (fig. 2). Cette diversité devrait

Figure 2. Dislocation de type $\langle a \rangle$ (a) et $\langle c + a \rangle$ (b) dans le Zircaloy-4 [12] et systèmes de glissement (c et d) dans la structure hexagonale.

conférer à ces alliages une grande ductilité. Ce point est néanmoins à modérer par le simple fait que ces modes de déformation présentent des contraintes de cisaillement critiques importantes et très diverses. En particulier les notions de glissement facile et de glissement secondaire sont essentielles afin de comprendre le comportement viscoplastique de ces alliages. Dans le cas de $\text{Ti-}\alpha$ et $\text{Zr-}\alpha$, le glissement principal (ou facile) est le glissement prismatique $a/2\langle 1\bar{2}10 \rangle \{10\bar{1}0\}$ ($\langle a \rangle$ -P) comme tous les métaux de structure hexagonale dont le rapport $R = (\gamma_B C_{66})/(\gamma_P C_{44})$ est supérieur ou égal à 1 (γ_B et γ_P sont, respectivement, les énergies de faute d'empilement des glissements basal et prismatique) [40], c'est-à-dire lorsque l'étalement du cœur des dislocations vis de type $\langle a \rangle$ est plus important dans le plan prismatique que dans le plan de base. Ce dernier devient le glissement facile lorsque $R < 1$. De nombreux faits expérimentaux ont démontré le caractère non-planétaire du cœur des dislocations vis de type $\langle a \rangle$ (cf. synthèses dans [12, 41]). En particulier lors d'observations *post-mortem* ($T < 673 \text{ K}$), seules de longues dislocations vis et des dipôles vis (ou de caractère proche) sont mis en évidence (fig. 2a) [12, 13, 41–43]. De plus, lors d'essais *in-situ*, les travaux de Naka *et al.* [44] et de Farenc *et al.* [45] ont démontré une grande différence de mobilité entre les dislocations vis et coin, ces dernières présentant une structure de cœur planétaire [46]. La nature du ou des plans d'étalement des dislocations vis de type $\langle a \rangle$ reste un sujet de controverse. En effet, alors que Naka *et al.* [44] ont proposé les plans pyramidaux de première espèce comme plans d'étalement secondaire tous les travaux de simulation décrivant le cœur des dislocations vis conduisent à un étalement dans le plan de base [20, 40, 47, 48]. Aucune observation en microscopie électronique en transmission à haute résolution n'a permis, pour l'instant, de trancher. La structure non-planétaire des dislocations vis de type $\langle a \rangle$ est à l'origine d'une forte friction de réseau et d'un écart à la loi de Schmid important (le déplacement de la dislocation nécessite une constriction des étalements secondaires de la structure de cœur dans le plan de glissement). La contrainte de cisaillement critique ainsi que la sensibilité à la vitesse du glissement prismatique dépendent fortement de la teneur en éléments en solution, et en particulier de l'oxygène [11, 12]. Néanmoins, les mécanismes d'interaction entre l'oxygène et les dislocations vis restent méconnus. Les dislocations de type $\langle a \rangle$ peuvent également se déplacer dans deux plans de glissement secondaire : le plan de base B (0001) et les plans pyramidaux de première espèce $\pi_1 \{10\bar{1}1\}$. Le glissement basal a souvent été relaté dans la

littérature [15, 28, 41, 42, 49–57]; Il est généralement activé pour des orientations de sollicitation qui lui sont favorables et/ou des niveaux de déformation plastique importants. Le glissement basal présente une contrainte de cisaillement critique et une sensibilité à la vitesse plus grande que celle du glissement prismatique quelles que soient la température et la teneur en oxygène [11, 12]. Notons néanmoins que cette différence diminue en fonction de la température et de la concentration en oxygène dans Ti- α et Zr- α [11, 58] et de la concentration en aluminium dans Ti- α [53, 54]. Le plan pyramidal de première espèce π_1 est souvent décrit comme plan de déviation des dislocations de type $\langle a \rangle$ [12, 13, 41, 42, 45, 48]. Le glissement dévié est présent dès la température ambiante. Notons que le plan de base a aussi été observé comme plan de déviation des dislocations vis glissant initialement dans le plan prismatique dans un alliage de titane de très haute pureté [45]. Cette observation semble en particulier démontrer que la nature du plan de déviation dépend de la teneur en oxygène (basal pour les métaux pur et π_1 en présence d'oxygène). Si le plan de déviation est le plan d'étalement secondaire comme le suggère Naka [13], il est fort probable que l'oxygène affecte la nature des plans d'étalement secondaire des dislocations vis de type $\langle a \rangle$. Ce dernier point reste à confirmer lors de futurs travaux (calcul *ab initio*, études expérimentales, ...). Le plan de glissement $\pi_1 \langle a \rangle$ n'est pas seulement un plan de glissement dévié mais un plan de glissement secondaire [12, 41, 55, 57]. Sa contrainte de cisaillement critique, supérieure à celle du glissement prismatique, n'a été déterminée que par Farenc *et al.* [45] à 300 K dans un alliage de titane. Les systèmes de glissement présentés précédemment ne peuvent accommoder la déformation que suivant la direction $\langle a \rangle$.

La déformation suivant l'axe $\langle c \rangle$ est associée aux deux modes de déformation secondaires que sont le maclage et le glissement de type $\langle c + a \rangle$ (fig. 2b). Ceux-ci peuvent être présents simultanément dans un grain [12]. Néanmoins de façon similaire à la température, la présence d'oxygène et/ou d'aluminium est défavorable au maclage au profit des glissements pyramidaux (π_1 et π_2) de type $\langle c + a \rangle$. Bien que cinq systèmes de maclage soient potentiellement activables, le mode de maclage $\{10\bar{1}2\} \{10\bar{1}1\}$ est prédominant en traction à basse température ($T < 625$ K). La contrainte de cisaillement critique de ce mode de déformation est supérieure à celles des glissements définis précédemment et augmente avec la température [11]. Le seuil de germination d'une macle est indépendant de la pression hydrostatique par contre sa croissance est fonction de celle-ci [59]. Ce dernier point peut être expliqué par l'influence de la contrainte normale au plan de maclage sur le processus de croissance des macles décrit par Yoo [60, 61] dans le cas des métaux h.c. La nature du plan de glissement des dislocations $\langle c + a \rangle$ dépend du type de dislocation (vis ou coin) et du sens de la sollicitation (traction ou compression). Une modélisation basée sur l'utilisation de différents potentiels inter-atomiques empiriques a démontré que les dislocations vis glissent dans le plan $\{10\bar{1}1\}$ lorsque le cisaillement est négatif (traction suivant $[0001]$) et glissent dans le plan $\{11\bar{2}2\}$ lorsque le cisaillement est positif (compression suivant $[0001]$) [62]. Par contre les dislocations $\langle c + a \rangle$ coins glissent uniquement dans le plan $\{11\bar{2}2\}$. De multiples observations en MET dans différents alliages de titane et de zirconium ont confirmé les travaux de Bacon [12, 41, 63–65]. La contrainte de cisaillement critique τ_c , comme la sensibilité à la vitesse de déformation plastique, est bien supérieure à celle des autres systèmes de glissement. De plus, τ_c dépend du sens de la sollicitation (plus faible en traction qu'en compression) démontrant le caractère non-planaire du cœur des dislocations $\langle c + a \rangle$. La nature des plans d'étalement reste, cependant, inconnue. La diversité des caractéristiques des glissements conduit à des différences marquées sur la limite d'élasticité, le taux d'écrouissage et la sensibilité à la vitesse de la contrainte en fonction de l'orientation de la sollicitation dans les polycristaux de Ti- α et Zr- α qui dépendront de la nature de la texture cristallographique. Un nombre important de conditions d'élaboration conduisent à une texture caractéristique : les pôles (0002) se localisent le long de la direction transverse et plus particulièrement dans deux zones à très forte densité situées à $\phi = \pm 30$ à 35° de la normale à la tôle (ou radiale dans le cas des tubes). Dans le cas du Zircaloy-4, des essais de traction-pression interne ont été effectués pour différents rapports de biaxialité sur des tubes de gaine [12]. L'anisotropie observée dès les premiers stades de la déformation plastique est marquée. Des travaux associant analyse quantitative des modes de glissement et modélisation polycristalline du comportement mécanique, démontrent que

cette anisotropie est uniquement associée à la texture cristallographique et l'activation du glissement prismatique [12]. Cette anisotropie perdure lors de niveaux de déformation plastique plus importants malgré l'activation de glissements secondaires de nature différente suivant le sens de sollicitation. Indépendamment de l'orientation considérée la nature de l'écrouissage est essentiellement associée à des contraintes internes à longue distance [12, 43, 66]. L'observation en microscopie électronique en transmission ayant démontré l'absence de structure hétérogène au sein des grains pour une déformation plastique inférieure à 6% dans le zircaloy-4, la nature des contraintes internes à longue distance est essentiellement associée aux incompatibilités de déformation inter-granulaire [12]. Ces incompatibilités sont partiellement relaxées lors de l'activation des glissements secondaires. De plus indépendamment de l'orientation de la sollicitation le taux d'écrouissage est faible, démontrant ainsi que l'écrouissage lié à l'interaction entre dislocations est négligeable quels que soient les systèmes de glissement activés. Ce dernier point a récemment été confirmé dans le cas de l'interaction entre glissements prismatiques par simulation en dynamique des dislocations [67]. Malgré l'activation des glissements secondaires l'essentiel de la déformation plastique est accommodé par les glissements prismatiques dans les premiers stades de la déformation pour les orientations favorables aux glissements de type $\langle a \rangle$. En particulier, la sensibilité à la vitesse de déformation de la contrainte est associée à la mobilité des dislocations vis de type $\langle a \rangle$ dans les plans prismatiques. Des essais de traction en MET *in situ* sur monocristaux de Ti- α ont montré qu'à basse température ($T \leq 473$ K), la déformation plastique est accommodée par le mouvement saccadé des dislocations vis traduisant un mécanisme de blocage-déblocage [15, 45]. En effet, de façon similaire aux métaux de structure cubique centrée (c.c.), la mobilité des dislocations coins est beaucoup plus importante que celle des vis à basse température. La vitesse de déformation plastique à l'échelle d'un système de glissement peut être exprimée comme $\dot{\gamma}_p = \rho_s \cdot b \cdot v_s + \rho_{ns} \cdot b \cdot v_{ns}$ où ρ_s et ρ_{ns} sont les densités de dislocations vis et mixtes et v_s et v_{ns} leur vitesse de déplacement respective. D'après les observations de Farenc *et al.* [15], l'aire visitée par une dislocation non vis ($b \cdot v_{ns}$ par unité de temps) est nettement plus faible que celle correspondant aux segments vis. Le deuxième terme de l'équation précédente peut donc être négligé et les dislocations vis sont les seules à contrôler la déformation plastique: $\dot{\gamma}_p \approx \rho_s \cdot b \cdot v_s$. L'étude précise de la viscosité de Zr- α et Ti- α , en terme de volume d'activation V démontre qu'il existe une transition entre un mécanisme de constriction du cœur des dislocations décrit par un formalisme développé par Friedel-Escaig et un mécanisme de double décrochement associé au modèle de Peierls pour une température voisine de 300 K [68]. L'énergie de recombinaison ΔE , associée au mécanisme de Friedel-Escaig, est une fonction croissante de la concentration en oxygène. Autrement dit, l'oxygène affecte la structure de cœur des dislocations vis de type $\langle a \rangle$. La distance de saut entre deux configurations sessiles obtenue lors du palier "athermique" ($T = 600$ K) h_s est une fonction décroissante de la teneur en oxygène [12]. L'oxygène semble donc être à l'origine de distances de saut supérieures à la distance entre deux vallées de Peierls adjacentes. De nombreux points restent cependant obscurs, en particulier la nature de l'interaction oxygène-dislocation vis de type $\langle a \rangle$ n'est pas connue. Notons enfin que les problèmes d'interaction dynamique dislocation/oxygène, rencontrés dès 623 K dans les alliages de titane et de zirconium sont encore mal compris. Dans le cas des sollicitations de traction favorables aux glissements de type $\langle c + a \rangle$ (nécessitant l'accommodation de la déformation selon l'axe c), il est noté l'activation du glissement pyramidal $\langle c + a \rangle \pi_1$ dans une majorité de grains déformés plastiquement [12].

Cette situation conduit à des sensibilités à la vitesse de la contrainte plus grande en relation avec un volume d'activation plus faible pour ces systèmes de glissement [12, 69]. Il semble que pour ces orientations, une rotation des axes $\langle c \rangle$ s'opère rapidement dans les premiers stades de la déformation, favorisant l'activation des glissement de type $\langle a \rangle$. Ainsi, dans les niveaux de déformation plus importants, on ne note plus de différence en terme d'écrouissage et de sensibilité à la vitesse [12, 69]. L'oxygène, comme dans le cas du glissement prismatique, réduit le volume d'activation des glissements $\langle c + a \rangle$ suggérant, en terme de mobilité, des mécanismes similaires pour ces dislocations à ceux proposés pour la mobilité des vis de type $\langle a \rangle$ [69]. Ce dernier point mériterait d'être conforté par des observations d'essais de traction en MET *in situ*.

Figure 3. Volume d'activation associé au glissement prismatique dans Zr- α en fonction de la température pour différentes teneurs en oxygène [12].

2.4 Effets de l'hydrogène sur le comportement mécaniques

Il existe relativement peu de travaux sur les effets de l'hydrogène en solution sur le comportement mécanique des alliages de titane et de zirconium, principalement en raison de sa faible solubilité et de sa grande mobilité. Néanmoins un certain nombre de points sont maintenant clairement établis. Dans les alliages de zirconium sollicités dans la gamme de température 250–400 °C, la présence d'hydrogène conduit à un adoucissement de la contrainte et de l'écrouissage en traction fortement dépendant de la teneur en oxygène (fig. 4) et à une augmentation des vitesses de fluage [33, 69]. Lors d'essais de relaxation dans les mêmes alliages, il a clairement été établi que l'hydrogène augmente le volume d'activation pour des teneurs en oxygène modérées (0,31 at % en O_{eq}) (diminution de la sensibilité à la vitesse) alors que ce dernier semble insensible à l'hydrogène pour des teneurs en oxygène plus importantes (0,65 at % en O_{eq}) (tableau 3) [69]. Ce dernier point est confirmé par les résultats obtenus dans le zircaloy-4 (0,8 at% en O_{eq}) pour lequel il est noté une relative insensibilité du volume d'activation à la teneur en hydrogène [33]. L'ensemble de ces résultats ne dépend pas de la direction de sollicitation (traction suivant DL ou DT) [69]. Ainsi le rôle de l'hydrogène semble être similaire sur les glissements de type $\langle a \rangle$ et de type $\langle c + a \rangle$ (tableau 3).

Tableau 3. Influence de l'oxygène et de l'hydrogène sur les volumes d'activation apparents V/b^3 des systèmes de glissement $\langle a \rangle$ P et $\langle c + a \rangle \pi 1$ (300 °C).

	0.31 at% O_{eq}		0.65 at% O_{eq}	
at% H	$\langle a \rangle P$	$\langle c + a \rangle \pi 1$	$\langle a \rangle P$	$\langle c + a \rangle \pi 1$
0.046			90	30
0.119	128	44		
0.540	147	60	88	34

Les résultats précédemment cités démontrent que l'effet de l'hydrogène est étroitement associé à la présence de l'oxygène. La déformation plastique étant essentiellement assurée par la mobilité des dislocations vis, il est impossible d'expliquer les différents effets observés sur le comportement mécanique en terme d'écrantage des interactions de type élastique comme cela a été proposé par divers auteurs dans les métaux cubiques à faces centrées [70, 71]. Des observations réalisées *in situ* en MET en

Figure 4. Influence de la teneur en oxygène sur les effets de l'hydrogène sur le comportement en traction du zirconium polycristallin à 300 °C (traction suivant DL, $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) [69].

présence ou non d'une pression partielle d'hydrogène ont clairement démontré que l'hydrogène favorise la mobilité des dislocations dans Ti- α [72]. Ce résultat confirme que la présence d'hydrogène favorisant la mobilité des dislocations vis conduit ainsi à une réduction de l'écrouissage. Les calculs réalisés à l'échelle atomique indiquent que le glissement dévié peut être inhibé en présence d'hydrogène (effet chimique) en raison d'une diminution des énergies de faute d'empilement qui favorise l'étalement du cœur des dislocations vis [73]. Il n'existe pas de résultats expérimentaux confirmant ces conclusions. En revanche, la simulation atomique a permis de montrer qu'oxygène et hydrogène se repoussent à très courte distance dans le réseau atomique de Zr- α [74].

L'hydrogène présent dans les sites tétraédriques au voisinage d'une dislocation est donc susceptible de diminuer le nombre de sites octaédriques disponibles pour l'oxygène. Ce dernier point est en accord avec l'augmentation du volume d'activation en fonction de la teneur en hydrogène observée à 300 °C (tab. 3). En effet à cette température l'évolution de V est associée à une augmentation de la distance de saut des dislocations vis entre deux configurations sessiles, h . La diminution du nombre de sites octaédriques disponibles pour l'oxygène en présence d'hydrogène semble donc conduire à une augmentation de la distance de saut h , et par conséquent à une diminution de la sensibilité à la vitesse de la contrainte. Ce dernier point mériterait d'être confirmé par des essais de traction *in situ* en MET sous pression partielle d'hydrogène contrôlée. Si l'ensemble de ces travaux est très prometteur, il ne faut pas oublier que, dans le régime de température étudié (250–400 °C), l'oxygène et l'hydrogène sont mobiles; ainsi la distance de saut h ne peut être qu'une valeur moyenne en un instant donné.

3. LES HYDRURES DE TI ET ZR

3.1 Structure, précipitation et croissance

La teneur en hydrogène des alliages de titane et de zirconium peut rapidement atteindre des valeurs supérieures au seuil de solubilité. Cette situation conduit à une fragilisation de Zr- α et Ti- α associée à la précipitation de trois types d'hydrure : γ , δ et ϵ . La morphologie et la structure de ces phases diffèrent selon la teneur en hydrogène (tab. 4). Les hydrures précipitent généralement sous forme de fines aiguilles, parfois lenticulaires ou de plaquettes. La phase métastable γ TiH, formée pour de

Tableau 4. Caractéristiques des différentes phases de type hydrure dans Ti- α et [21, 75, 79, 81–100].

Hydrure	Métal	Composition	Paramètres cristallins (nm)	Plan d'habitat	Relation d'orientation	Dilatation volumique
γ (q.f.c.)	Ti- α	TiH	a=0,420 c=0,470	$\{01\bar{1}0\}$ $\{10\bar{1}3\}, \{02\bar{2}l\}$	OR1 OR2	12,5 à 14%
	Zr- α	ZrH	a=0,462 c=0,489	$\{01\bar{1}0\}$ $\{10\bar{1}7\}$	OR1 OR2	12,3 à 15,7%
δ (c.f.c.)	Ti- α	TiH _x 1,5 < x < 1,99	a=0,440	$\{01\bar{1}0\}$ (0001) $\{01\bar{1}1\}, \{10\bar{1}2\}$	OR1 OR3 OR4	21 à 29%
	Zr- α	ZrH _x 1,5 < x < 1,9	a=0,478	proche (0001)	OR2	16,3 à 17,2%
ε (q.f.c.)	Ti- α	TiH _x 1,8 < x ≤ 2	a= 0,447 c=0,440		OR5 OR6	3 à 14,1%
	Zr- α	ZrH _x 1,71 < x ≤ 2	a=0,495 c=0,446			

OR1 (type I) : (0001) //(001) et $[2\bar{1}\bar{1}0]//[110]$, **OR2** (type II) : (0001) // $(\bar{1}11)$ (angle de 4°) et $[2\bar{1}\bar{1}0]//[110]$, **OR3** : $(10\bar{1}0) //(1\bar{1}\bar{1})$ et $[\bar{1}2\bar{1}0]//[110]$, **OR4** : $(\bar{1}011) //(001)$ et $[\bar{1}2\bar{1}0]//[110]$, **OR5** : $(1\bar{1}00) //(111)$ et $[0001]//[11\bar{2}]$, **OR6** : (0001) //(100) et $[1\bar{1}00]//[011]$, $l \in [5,9]$.

faibles concentrations en hydrogène, se présente sous la forme de longues et fines lamelles de structure quadratique faces centrées (q.f.c.) avec un ratio $c/a > 1$. Les atomes d'hydrogène H se situent sur des sites tétraédriques dans un plan $\{110\}$. Pour des teneurs en hydrogène intermédiaires, se développe une phase stable, δ de nature cubique à faces centrées (c.f.c.) et de structure CaF_2 . Dans cette dernière phase, l'occupation des sites est aléatoire. Enfin il est rapporté, pour les fortes teneurs en hydrogène, une autre phase quadratique faces centrées, ε présentant un ratio $c/a < 1$. Notons qu'il existe des situations pour lesquelles toutes ces phases sont présentes simultanément. Parmi les nombreux facteurs influençant la précipitation des hydrures (composition, texture, écrouissage, ...), une augmentation de la teneur en hydrogène et une diminution des vitesses de refroidissement favorisent la proportion d'hydrures δ . Pour des refroidissements rapides il est plus souvent observé l'hydrure γ . L'application d'une contrainte de traction ou de cisaillement favorise la précipitation d'hydrures δ au détriment des hydrures γ formés sans contrainte [75, 76]. De plus, les hydrures précipitent dans un plan perpendiculaire à la plus grande contrainte principale en tension [77–79]. La teneur en éléments d'alliage influence la nature des hydrures précipités (γ ou δ) [80]; en particulier des concentrations en oxygène supérieures à 1000 ppm favorisent la précipitation de l'hydrure δ dans les alliages de zirconium. Il existe différentes séquences de précipitation ; ainsi, de façon générale, la formation de l'hydrure stable δ prend place directement pour des orientations TiH_x/Ti favorables ou par l'intermédiaire de la nucléation de la phase γ (TiH), la transformation de TiH en hydrure δ s'effectue alors sans changement important des relations d'orientation avec la matrice Ti- α [81].

Notons que l'appauvrissement en hydrogène de la phase δ , associé à la diffusion de cette espèce, peut conduire à la transformation inverse : $\delta \rightarrow \gamma$ [101]. La phase γ se forme à partir de la phase α par un processus de cisaillement de la maille hexagonale et simultanément une migration des atomes d'hydrogène [102]. La transformation $\delta \rightarrow \gamma$ semble suivre un mécanisme similaire [101]. La formation de la phase δ à partir de la phase α suit une transformation de type martensitique [103]. Enfin la phase ε est issue d'une transformation martensitique de la phase δ [103]. Les hydrures précipitent dans différents plans d'habitat et présentent une grande variété de relations d'épitaxie avec la matrice

(tab. 4). Ainsi, parmi les plans d'accolement, nous retiendrons les plans prismatiques, le plan de base ou des plans plus ou moins proches du plan de base, et des plans pyramidaux. Notons toutefois que les hydrures macroscopiques (échelle du micron) sont formés de plus petites plaquettes d'hydrures (échelle de la centaine de nanomètres). Il convient ainsi de définir un plan d'habitat apparent des plaquettes macroscopiques qui n'est pas forcément le plan d'habitat « réel » des hydrures nanométriques définis dans le tableau 4. La composition des alliages de titane et de zirconium affecte la nature du plan d'habitat des hydrures majoritairement observés [72, 90]. En effet, le plan prismatique $\{01\bar{1}0\}$ est le plus communément rapporté pour le titane et le zirconium pur [92, 104–109]. En revanche, les plans proches du plan de base ou pyramidaux sont couramment observés dans les alliages Ti- α et Zr- α [87, 106, 110–114]. L'augmentation de la teneur en oxygène équivalent et/ou en aluminium contribue à réduire l'écart des contraintes de cisaillement associées à l'activation des glissements prismatiques et basal [11, 53, 54, 58] augmentant ainsi la propension au glissement basal et par conséquent favorisant la précipitation dans ou proche d'un plan de base (accommodation plastique favorisée dans le plan de base). L'un des dénominateurs communs associé à la précipitation des hydrures est la dilatation induite qui peut atteindre près de 30% (tableau 4) et dépend de la température [115]. Ce champ de déformation est trop élevé pour être accommodé seulement de façon élastique. Ainsi de nombreux travaux notent la présence de dislocations à l'interface hydrure/matrice [88, 90, 100, 116], mais aussi au voisinage de l'hydrure [59, 81, 96, 100, 117], voire même au sein de l'hydrure [77–79, 96, 100]. Notons enfin que la déformation induite par la précipitation d'hydrure est anisotrope. Cette anisotropie dépend du type d'hydrure et des relations d'épitaxies entre l'hydrure et la phase α . Les propriétés d'élasticité des hydrures sont fonction de la teneur en hydrogène et en particulier de la nature de la phase. Ainsi, dans le cas d'un alliage de zirconium-niobium, les modules d'Young à 23 °C sont respectivement pour les phases γ , δ et ε de 95 GPa, 98 GPa et 36 GPa [118]. Les hydrures sont donc moins rigides que la phase α . Notons, de plus, que dans le cas des hydrures δTiH_{2-x} , $x \in ([0.6 - 0.66])$, les modules E et μ diminuent en fonction de la teneur en hydrogène (C_H) selon les relations suivantes : $E(\text{GPa}) = 1519 - 23,35 \times C_H$ et $\mu(\text{GPa}) = 576,4 - 8,884 \times C_H$ [119].

3.2 Plasticité des hydrures

De nombreux travaux associent aux hydrures un comportement fragile en se basant sur la réduction importante de la ductilité des alliages de titane et de zirconium hydrurés. L'idée qui prévaut sur la fragilisation par la précipitation d'hydrure est que ceux-ci sont fragiles à des températures inférieures à 150 °C [103, 120, 121]. Comme cela a été noté par de nombreux auteurs, ce point est plus contestable pour des températures plus élevées. L'étude du comportement des hydrures sur solide massif, complété d'essais de nano-indentation a permis de démontrer le caractère ductile des hydrures. Ainsi à 25 °C, l'hydrure ε présente une bonne ductilité et un taux d'écrouissage important ($\theta = 15$ GPa), l'hydrure γ est moins ductile et s'écrouit peu ($\theta = 1,25$ GPa) et enfin l'hydrure δ a une très faible ductilité et un taux d'écrouissage important ($\theta = 10$ GPa) [118] (alliage de zirconium). La limite d'élasticité est elle aussi très sensible à la nature de l'hydrure : $\sigma_0(\gamma) = 540$ MPa, $\sigma_0(\delta) = 680$ MPa, et $\sigma_0(\varepsilon) = 200$ MPa (ZrNb [118]). Ces limites d'élasticité élevées font des hydrures une phase « dure » en inclusion dans une matrice (phase α) plus ductile. Le comportement du titane et du zirconium hydruré est donc à rapprocher du cadre général des alliages renforcés par une seconde phase. Il a été montré par des essais de charge-décharge [122, 123] que la présence d'hydrures induit des contraintes internes à longue distance σ_i qui durcissent le titane α [124] et le zircaloy-4 [33]. La contrainte interne attribuée aux hydrures évolue tout d'abord de manière linéaire en fonction de la déformation plastique puis semble se stabiliser (fig. 5). Ce comportement linéaire de σ_i en fonction de ε_p , observé lors des premiers stades de déformation, correspond au durcissement d'un matériau contenant une seconde phase se déformant élastiquement. La pente dans ce domaine peut alors être estimée par une approche de type inclusion d'Eshelby [125].

Pour des précipités en forme de latte, σ_i est donné par la relation suivante : $\sigma_i = 2 \cdot \Gamma \cdot D \cdot \mu \cdot f_V \cdot \varepsilon_p$ où Γ est un paramètre sans dimension prenant en compte la forme de l'inclusion, μ , le module de

Figure 5. Evolution de la contrainte interne σ_i associée aux hydrures γ et δ respectivement pour le titane α à 20°C ($\Gamma = 0,9$, $\mu = 40$ GPa, $D = 1,63$, $f_v = 12,5\%$) [124] et le zircaloy-4 à 350°C ($\Gamma = 0,85$, $\mu = 26$ GPa, $D = 1$, $f_v = 3,5\%$) [33]. Micrographies d'hydrure δ cisailées en fatigue dans le titane α ($\epsilon_{pa} = 0,15\%$) [109].

cisaillement de la matrice, D un facteur de correction de module et f_v la fraction volumique de phase dure. Les pentes théoriques obtenues à l'aide de l'expression précédente sont proches de celles de nature expérimentale (fig. 5). Les hydrures peuvent donc être considérés comme des inclusions dures, ne se déformant qu'élastiquement jusqu'à un seuil dépendant du matériau et de la température ($\epsilon_p = 0,16\%$ pour le titane α 25°C et $\epsilon_p = 0,25\%$ pour le zircaloy-4 à 350°C). Au-delà de ce seuil, l'écart à la linéarité traduit une relaxation que seule le franchissement des hydrures par certaines dislocations peut expliquer. L'aptitude de l'hydrure à se déformer plastiquement a été rapportée par de nombreux auteurs que ce soit pour l'hydrure massif [85, 126] ou en inclusion [96, 107–109, 116, 117, 121, 124, 127–130]. A l'échelle d'observation associée à la microscopie électronique à balayage, il est relaté un allongement des hydrures dans le sens du chargement mécanique mais aussi le fait que les lignes de glissement traversent les hydrures (fig. 5) [107–109, 117, 128, 129]. Certains auteurs notent que les hydrures sont capables de s'aligner parallèlement à la contrainte appliquée avant de se rompre, démontrant ainsi une certaine capacité des hydrures à se déformer [59, 77, 78, 121]. Les observations réalisées à l'échelle du MET (fig. 5) révèlent les nombreuses possibilités d'interaction des hydrures avec le glissement ou le maclage de la phase α du titane et du zirconium [33, 96, 107–109, 116, 124]. Ces interactions sont fonction de la nature de l'hydrure, mais aussi des relations d'épitaxie entre la phase α et l'hydrure. Les études les plus détaillées concernent les alliages de titane dont la texture est orientée favorablement aux glissements prismatiques [107–109, 116, 124]. Ainsi il semble que le transfert de la déformation dans l'hydrure ne soit pas dépendant du type d'hydrure (γ ou δ) mais plutôt de la nature des relations d'épitaxies les plus fréquentes type I (OR1) et type II (OR2). Les mécanismes de franchissement possibles des hydrures sont le cisaillement, se produisant classiquement pour les précipités de petite taille et la destruction locale de l'hydrure (dissolution) favorisée probablement par un effet conjugué de la température, de la contrainte et de la déformation. Dans le cas des hydrures de type I (OR1), la présence de dislocation de type $\langle a \rangle$ à l'interface hydrure/matrice sous forme d'empilement [108] ou non

[107–109, 116] conduit à une distorsion plus ou moins marquée de l'interface (caractère ondulé de celle-ci). Cette situation illustre clairement la présence d'une forte concentration de contrainte qui favorise la transmission du glissement lorsque les hydrures sont fins (épaisseur < 400 nm). Lorsque l'épaisseur des hydrures augmente le transfert du glissement se fait plus difficilement, ainsi le cisaillement des hydrures est moindre et l'endommagement de ceux-ci apparaît plus tôt en terme de déformation [107–109]. Le vecteur de burgers des dislocations observées dans les hydrures γ et δ , en inclusion dans la phase α , est de type $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ [107–109], en accord avec des observations sur des hydrures massifs polycristallins [113]. L'interface entre l'hydrure de type I et la phase α étant cohérente le processus de transfert de la déformation peut être traduit par la relation suivante : $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle \rightarrow \frac{1}{2}\langle 1\bar{1}0 \rangle + \vec{b}_r$ où $\vec{b}_r$ représente une dislocation d'interface. Cette réaction n'étant pas favorable énergétiquement, elle ne peut se produire que sous l'action d'une concentration de contrainte. De plus, les plans de glissement dans l'hydrure étant de nature $\{111\}$, la transmission du glissement nécessite un processus de déviation à l'interface du plan prismatique au plan pyramidale de première espèce π_1 . Pour les hydrures de type II (OR2), l'angle entre un plan prismatique et un plan $\{111\}$ est de l'ordre de 30° ; ne facilitant donc pas le transfert de la déformation. En revanche pour des taux de déformation plus importants, l'activation des glissements basal et π_1 rend plus favorable ce transfert en raison de leurs meilleures coïncidences avec les plans de glissement de l'hydrure. Ce transfert n'a jamais clairement été mis en évidence pour les hydrures de type II. En revanche, des mécanismes de changement de phase $\gamma_{II} \rightarrow \gamma_I$ et $\gamma_{II} \rightarrow \alpha$ sont observés localement sur les hydrures de type II là où probablement le transfert de la déformation s'est opéré [116]. Ces transformations se produisent soit par cisaillement, et/ou par diffusion de l'hydrogène sous l'effet de la contrainte locale. L'ensemble de ces résultats bien que très prometteurs laissent un certain nombre de questions en suspens, en particulier en ce qui concerne la transmission des glissements de type $\langle c + a \rangle$. La déformation selon l'axe $\langle c \rangle$ pouvant aussi être accommodée par le maillage ; un certain nombre de situations correspondant à l'interaction macle/hydrure ont été relatées [107–109, 116]. En particulier, un hydrure de type I cisailé par une macle de traction $\{10\bar{1}2\}\{10\bar{1}1\}$ conduit à la formation d'un hydrure de type II [116].

3.3 Mécanismes d'endommagement du titane et du zirconium hydrurés

La fragilisation par l'hydrogène des alliages de titane et de zirconium, associée à la précipitation d'hydrure, est essentiellement le résultat de propriétés élasto-plastique différentes de celle de la matrice α et des relations d'épitaxies entre phases parfois peu favorables au transfert de la déformation. Cet effet fragilisant est couramment caractérisé par une perte de ductilité, une diminution notable de la charge à rupture et de la ténacité [120, 131–133]. Le processus de fragilisation est fortement dépendant de la température. Ainsi il est possible de définir une transition ductile-fragile lorsque le plan d'habitat apparent des hydrures est proche d'un plan perpendiculaire à l'axe de sollicitation [77, 78]. La température de transition est plus élevée lorsque la teneur en hydrogène augmente [131, 133]. Ces résultats ne peuvent être interprétés qu'en examinant les différentes étapes qui conduisent à la rupture. L'ensemble des travaux sur le sujet s'accordent sur le fait que l'initiation du dommage intervient au sein de l'hydrure et non à l'interface [59, 77, 78, 128, 134–137]. Shi et Puls ont récemment déterminé la contrainte critique macroscopique (σ_f) correspondant à la rupture de l'hydrure par émission acoustique lors de sollicitations de traction réalisées entre 20°C et 250°C dans Zr2.5Nb (100 ppm) [138]. Ils montrent clairement que cette contrainte est plus faible que la limite d'élasticité (σ_y) du matériau hydruré pour $T < 150^\circ\text{C}$ et devient voisine de celle-ci pour les températures supérieures à cette valeur (fig. 6). En d'autres termes, à basse température les hydrures se rompent de façon pseudo-fragile avant toute plasticité de la matrice car le seuil d'écoulement plastique de cette dernière est trop élevé. Cette rupture se fait le long des l'hydrures donnant un aspect fragile au faciès de rupture [77, 78, 130, 137]. En revanche à haute température, la matrice peut s'écouler plus facilement, permettant une réorientation des hydrures dans le sens de la sollicitation avant que ceux-ci ne se rompent (fig. 7b) [59, 77, 78, 127, 136]. Dans cette dernière configuration, un mode de rupture ductile est observé (germination, croissance,

Figure 6. Evolution de (σ_f) et (σ_y) en fonction de la température pour l'alliage Zr2.5Nb (100 ppm) [138].

coalescence) [59, 128]. La facilité des hydrures à ce réorienter est fonction de la ductilité de la phase α et de la taille des hydrures [59, 136]. L'application au titane- α hydruré ou non de la méthodologie de « l'approche locale de la rupture » [139–141] a permis de préciser les mécanismes à l'origine de la rupture ductile pour une contrainte hydrostatique comprise entre 100 et 700 MPa à 25 °C [59]. Pour une contrainte Σ_m inférieure à 100 MPa, aucune cavité n'a été mise en évidence, le matériau péricl par instabilité plastique indépendamment de la présence des hydrures. Dans ces conditions de chargement les hydrures sont donc ductiles.

Pour des contraintes hydrostatiques plus importantes, un critère de germination des cavités a été déterminé dans un diagramme $\Sigma_m - \varepsilon_{peq}$ (ε_{peq} déformation plastique équivalente au sens de Von Mises) (Fig. 7a). En l'absence d'hydrogène ce critère semble être indépendant du site de germination (macles, joint de grain, joint triple, ...) mais le site préférentiel reste les macles. En présence d'hydrures 90%, des cavités se forment sur ceux-ci (fragmentation de cette phase). La contrainte dans les hydrures selon l'axe de traction (e_{22}) peut être exprimée comme : $\sigma_{hyd} = \sigma_{22} + \lambda \cdot E_p \cdot (\varepsilon_{peq} - \varepsilon_{peq}^s)$ où λ est un facteur de forme, E_p un module plastique et ε_{peq}^s la déformation nécessaire pour relaxer le champ de dilatation le long de l'hydrure [59]. La rupture de celle-ci intervient lorsque σ_{hyd} atteint une contrainte critique de 758 MPa dans le Ti- α : [59]. La contrainte macroscopique nécessaire pour atteindre ce critère sera donc fonction de la forme de l'hydrure (λ), de l'écrouissage de la matrice (E_p) et de la nature de l'hydrure (champ de dilatation). Notons que quel que soit le site de germination, les cavités se présentent sous une forme hexagonale (fig. 7c). Cette forme initialement observée par Watson *et al.* [143] dans le zirconium, a plus récemment été relatée par Crépin *et al.* [142] dans un alliage biphasé de zirconium et dans le titane α [59]. De multiples analyses ont montré que la forme hexagonale des cavités coïncide avec la maille hexagonale de la phase α [59, 98, 142, 144–146]. La croissance de ce type de cavité est en fait associée à l'activation des trois systèmes de glissement prismatique (deux à deux autour de la cavité) et à l'émergence de ceux-ci à la surface de la cavité. Le taux de croissance d'une telle cavité est donc proportionnel au taux de cisaillement dans ces plans. Ce mécanisme conduit à des vitesses de croissance bien supérieures à celles décrites par des modèles classiques tels que celui de Rice et Tracey [59, 142]. L'observation des faciès de rupture permet, entre autre, de mettre en évidence l'émergence des lignes de glissement mais aussi d'accéder à la troisième dimension de la cavité (fig. 7d). Celle-ci s'étend selon l'axe $\langle c \rangle$ de la phase α . Le rapport entre la plus grande longueur L de la cavité et le diamètre d'un cercle dans lequel s'inscrit la cavité hexagonale ϕ est de l'ordre de 2 quelque soit le stade de croissance. Ce

Figure 7. (a) critère de germination de cavités, (b) germination de cavités sur des hydrures, (c) cavité hexagonale, (d) cupules sous forme d'un prisme hexagonal, observées sur un faciès de rupture [59].

résultat a été obtenu pour le Ti- α polycristallin [59, 96], mais aussi dans deux alliages de titane α/β lors de la croissance de la cavité dans la phase α primaire [144]. En supposant l'activation simultanée des glissements prismatiques $\langle a \rangle$ et pyramidaux de première espèce de type $\langle c + a \rangle$ au voisinage de la cavité, le rapport $dL/d\phi$ est à rapprocher du rapport des taux de cisaillement associés à chacun des systèmes de glissement $d\gamma_{\langle c+a \rangle}/d\gamma_{\langle a \rangle}$. Dans l'hypothèse où le libre parcours moyen l et la densité ρ des dislocations $\langle a \rangle$ et $\langle c + a \rangle$ sont similaires, on obtient : $dL/d\phi \approx d\gamma_{\langle c+a \rangle}/d\gamma_{\langle a \rangle} = (\rho b_{\langle c+a \rangle} dl)/(\rho b_{\langle a \rangle} dl) = b_{\langle c+a \rangle}/b_{\langle a \rangle} \approx 1,9$. Ce résultat, bien qu'issu de calculs simples, démontre le rôle non négligeable du glissement $\langle c + a \rangle$ dans le processus de croissance et la forme des cavités. Le modèle de croissance des cavités hexagonales développé par Crépin *et al.* [142] ne prend pas en compte cet aspect et ne décrit pas l'influence de la contrainte hydrostatique. Dans le titane comme dans le zirconium, il a donc été choisi, par certains auteurs, une description plus phénoménologique pour décrire les cinétiques de croissance expérimentales dans le cadre d'un modèle de type Gurson-Tvergaard modifié [59, 137, 147]. Notons que la présence d'hydrures n'affecte pas la cinétique de croissance, seules les cinétiques de germination sont plus importantes dans le cas du titane en présence d'hydrogène [59]. En effet la présence d'hydrures au sein de l'alliage augmente le nombre de sites potentiels d'endommagement et en conséquence la cinétique de germination. Plus récemment, ce fait a été relaté dans le zircaloy-4 [137]. Dans le cas du Ti- α hydruré, un modèle de germination associé à une multi-fragmentation des hydrures a été développé en utilisant le principe de l'inclusion d'Eshelby, en prenant en compte la distribution des élancements des hydrures et le critère de germination macroscopique $\Sigma_m - \epsilon_{peq}$ déterminé expérimentalement [59]. La fraction critique d'endommagement à rupture f_c obtenue en couplant le modèle de croissance au modèle décrivant les cinétiques de germination est de l'ordre 0.6%. Cette faible fraction ne dépend pas de la présence d'hydrogène. Ceci semble être uniquement vrai pour de faibles teneurs en hydrogène C_H (moins de 400 ppm en masse dans le cas du Ti40), par contre M. Grange démontre une dépendance de f_c en fonction de C_H dans le zircaloy-4 dès 600 ppm [137].

4. QUELQUES INTERROGATIONS

Malgré le très grand nombre de travaux sur le rôle de l'hydrogène dans les processus de déformation et d'endommagement des alliages de titane et de zirconium, il est clair que de multiples interrogations persistent. Dans le cadre des processus de déformation de ces alliages les couplages oxygène-hydrogène sont établis mais les mécanismes mis en jeu sont loin d'être compris. Les glissements secondaires étant encore très mal connus, le rôle de l'hydrogène sur la mobilité des dislocations dans ces systèmes reste

un sujet ouvert. Divers phases hydrures ont été très précisément étudiées en microscopie électronique en transmission dans les alliages de titane, ce qui n'est pas le cas dans les alliages de zirconium. Ainsi, un nombre de points restent obscurs dans ces derniers, en particulier la caractérisation des plans d'habitat des hydrures est insuffisante. Ce dernier aspect est important lorsque l'on veut aborder la transmission du glissement au sein de l'hydrure. Si les processus d'endommagement ductile associés aux hydrures sont relativement bien compris il n'en est pas de même pour la propagation de fissure fragile lorsque le plan d'habitat des hydrures est perpendiculaire à la sollicitation. Enfin, lors de sollicitations mécaniques à hautes températures, les hydrures peuvent être amenés à se dissoudre et à reprécipiter dans des zones de forte concentration de contrainte (en pointe de fissure) [148]. Ainsi les couplages diffusion-contrainte sont plus que jamais d'actualité dans le domaine de la déformation et l'endommagement de matériaux présentant des hydrures.

Remerciements

Les auteurs tiennent à exprimer leurs sincères remerciements à I. Guillot du CECM de Vitry et J. Huez du CIRIMAT de Toulouse pour leurs commentaires et discussions fructueuses.

Références

- [1] Domizzi G., Luppò M.I. and Vigna G., *J. Alloys and Comp.* **424** (2006) 193.
- [2] Conforto E. et al., *Mat. Sci. and Eng. C* **24** (2004) 611.
- [3] Lustmann B. and Kerze F., *The metallurgy of zirconium*, Mac Graw-Hill, book compagny inc, 1955.
- [4] Miyake M., Uno M. and Yamanaka S., *J. Nuclear Mater.* **270** (1999) 233.
- [5] Liu Z. and Welsch G., *Met. Trans. A* **19** (1988) 527.
- [6] Treco R.M., *Trans. ASM* **45** (1953) 872.
- [7] Tyson W.R., *Canadian Met. Quarterly* 6: n°4, 1968.
- [8] Mills D. and Craig G.B., *Trans. Metall. Society AIME* **242** (1968) 1881.
- [9] Soo P. and Higgins G.T., *Acta Met.* **16** (1968) 177.
- [10] Sastry D.H., Prasad Y.V.R.K. and Vasu K.I., *J. Mater. Sci.* **6** (1971) 332.
- [11] Conrad H., *Progress in Material Science* **26** (1981) 123.
- [12] Geyer P., Thèse ENSMP, 1999.
- [13] Naka S. Thèse d'état, Université d'Orsay, 1983.
- [14] Biget M.P. and Saada G., *Phil. Mag. A* (1989) 59.
- [15] Farenc S., Caillard D. and Couret A., *Acta Metall. Mater.* **41** (1993) 2701.
- [16] Fisher E.S. and Renken G.J., *Phys. Rev. A* **135** (1964) 482.
- [17] Edington J.W. and Pract. Elect. Micro. in Mat. Sci., Macmilan-Philips Technical Library, 1974.
- [18] Lee C.S. and Welsch G., *Mat. Sc. Eng. A* **128** (1990) 77.
- [19] Khoda-Bakhsh R. and Ross D.K., *J. Phys. F: Met. Phys.* **12** (1982) 15.
- [20] Domain C., Besson R., and Legris A., *Acta Mat. part I*, **50** (2002) 3513.
- [21] Mueller W.M., Blackledge J.P. and Libowitz G.C., *Metal Hydrides*, Academic Press 1968.
- [22] Khatamian D. and Ling V.C., *J. Alloys Compounds* **253-254** (1997) 162.
- [23] Khatamian D., *J. Alloys Compounds* **293-295** (1999) 893.
- [24] [Yamanaka93] Yamanaka S., et al. *J. Nuclear Mater.* **167** (1989) 231 et **201** (1993) 134.
- [25] Setoyama D. et al., *J. Nuclear Mater.* **344** (2005) 291.
- [26] Ito M., Ko K., Muta H., Uno M. and Yamanaka S., *J. Alloys Compounds* 2007; to be published.
- [27] Margolin H. and Portisch H., *Trans. Metall. Society of AIME* **242** (1968) 1901.
- [28] Paton N.E., Backofen W.A., *Met. Trans. A* **1** (1970) 2839.
- [29] de Gelas L., Séraphin L., Tricot R., Cong. Int.: Hydrogène dans les métaux, Tome 2, (1972) 433.
- [30] MacEwen S.R., Coleman C.E. and Ells C.E., *Acta Metall.* **33** (1985) 753.

- [31] Yamanaka S. *et al.*, *J. Alloys Compounds* **293-295** (1999) 23.
- [32] Yamanaka S., Fujita Y., Uno M. and Katsura M., *J. Alloys Compounds* **293-295** (1999) 42.
- [33] Rupa N., Thèse de l'Université de Compiègne, 2000.
- [34] Setoyama D. *et al.*, *J. Alloys Compounds* **385** (2004) 156., et **381** (2004) 215.
- [35] Douglass D.L., The metallurgy of zirconium. Atomic Energy Review, suppl., 1971.
- [36] Kearns J.J., *J. Nuclear Mater.* **43** (1973) 330.
- [37] Zhang C.S., Li B. and Norton P.R., *J. Alloys Compounds* **231** (1995) 354.
- [38] Papazoglou T.P. and Hepworth M.T., *Trans. Met. Soc. AIME* **242** (1968) 682.
- [39] Phillips I.I., Poole P. and Shreir L.L., *Corrosion Science* **14** (1974) 533.
- [40] Legrand B., *Phil. Mag. A*, **52** (1984) 83.
- [41] Feaugas X., Thèse de l'UTC, France, 1994.
- [42] Pelissié C., Thèse de doctorat de l'INPG, Grenoble, 1996.
- [43] Guillot I., Feaugas X. and Clavel M., Proc. of 8 int. conf. of titanium alloys, Titanium99, 1999.
- [44] Naka S., Lasalmonie A., Costa P. and Kubin L.P., *Phil. Mag. A* **57** (1988) 717.
- [45] Farenc S., Caillard D. and Couret A., *Acta Metall. Mater.* **43** (1995).
- [46] De Crecy A., Bourret A., Naka S. and Lasalmonie A. *Phil. Mag. A*, **47** (1983) 245.
- [47] Viteck V., *Cryst. Lattice Defects* **5** (1974) 1.
- [48] Ferrer F., Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique, 1999.
- [49] Churchman A.T., *Proc. Roy. Soc. A* **226** (1954) 226.
- [50] Levine E.D., *Trans. Met. Soc. AIME* **236** (1966) 1558.
- [51] Williams J.C., Sommer A.W. and Tung P.P., *Met. Trans. A* **3** (1968) 2979.
- [52] Aktar A., *Met. Trans. A* **6A** (1975) 1105.
- [53] Paton N.E., Williams J.C. and Rauscher G.P., Pub. Of The Met. Soc. Of AIME 1973;2.
- [54] Jones I.P. and Hutchinson, *Acta. Met.* **29** (1981) 951.
- [55] Chan K.S., Wojcik C.C. and Koss A., *Metall. Trans. A* **12** (1981) 1899.
- [56] Lecomte J.S., Philippe M.J. and Klimanek P., *Mat. Sci. Eng. A* **234** (1997) 869.
- [57] Bridier F., Villechaise P. and Mendez J., *Acta Mater.* **53** (2005) 555.
- [58] Aktar A., *J. Nuclear Mat.* **47** (1973) 79.
- [59] Huez J., Feaugas X., Helbert A.L., Guillot I., Clavel M., *Met. Mat. Trans. A* **29A** (1998) 1615.
- [60] Yoo M.H., *Met. Trans. A* **12** (1981) 409.
- [61] Yoo M.H. and Lee J.K., *Phil. Mag. A* **63** (1991) 987.
- [62] Bacon D.J. and Liang M.H., Part. I, II, III, *Phil. Mag. A*, **53** (1986) 181.
- [63] Minonishi Y. and Morozumi S., *Scripta Met.*, **16** (1982) 427.
- [64] Numakura H., Minonishi Y. and Koiwa M., *Scripta Met.*, **20** (1986) 1581.
- [65] Numakura H., Minonishi Y. and Koiwa M., *Phil. Mag. A.*, **63** (1991) 1077.
- [66] Guillot I., Feaugas X. and Clavel, *Scripta Met.* **44** (2001) 1011.
- [67] Monnet G., Devincere B., Kubin L.P., *Acta Mater.* **52** (2004) 4317.
- [68] Caillard D., Martin J.L., Thermally activated mechanisms in crystal plasticity, Perg. Press, 2003.
- [69] Guillot I., Feaugas X. and Clavel, note EDF D5595, 2000.
- [70] Sofronis P. and Birnbaum H.K., *J. Mech. Phys. Solids* **43** (1995) 49.
- [71] Chateau J.P., Delafosse D. and Magnin T., *Acta Mat.* 2002, Part I, **6** (2002) 1507, Part II, **6** (2002) 1523.
- [72] Shih D.S. and Robertson I.M., *Acta Metall.* **36** (1988) 111.
- [73] Domain C., Besson R. and Legris A., *Acta Mat. Part 2* **52** (2004) 1495.
- [74] Domain C., note EDF-DRD HT-41/054/A, 1999.
- [75] Perovic V., Weatherly G.C., MacEwen S.R. and Leger M., *Acta Metall.* **40** (1992) 363.
- [76] Guillot I., Influence des contraintes et de la vitesse de refroidissement sur la précipitation des hydrures dans le zircaloy-4 recristallisé, rapport UTC-ECP-EDF 2003.
- [77] Bai J., Ji N., Gilbon D., Prioul C. and François D., *Met. Mat Trans. A* **25A** (1994) 1199.
- [78] Bai J., Prioul C. and François D., *Met. Mat Trans. A* **25A** (1994) 1185.

- [79] Luppo M.I., *Acta Mater.* **53** (2005) 4987.
- [80] Can C.D., Puls M.P., Sexton E.E. and Hutchings W.G., *J. Nucl. Mat.* **126** (1984) 197.
- [81] Conforto E. and Caillard D., *Acta Mater.* **55** (2007) 785.
- [82] Elson J., *Hydrure, génie atomique Tome IV, volume II*, ed. F. Perrin (INSTN-Puf) 1965 :249.
- [83] Moore K.E. and Young W.A., *J. Nucl. Mater.* **27** (1968) 316.
- [84] Barraclough K.G. and Beevers C.J., *J. Nuclear Mat.* **34** (1970) 125.
- [85] Irving P.E. and Beevers C.J., *Metall. Trans. A* **2** (1971) 613.
- [86] Crane et al., *J. Less-common Met.* **25** (1971) 225.
- [87] Bradbook J.S., Lorimer G.W., Ridley N., *J. Nucl. Mat.* **42** (1972) 142.
- [88] Carpenter G.J.C., Watters J.F. and Gilbert R.W., *J. Nucl. Mat.* **48** (1973) 267.
- [89] Carpenter G.J.C., *Acta Metall.* **26** (1978) 1225.
- [90] Weatherly G.C., *Acta Met.* **29** (1981) 501.
- [91] Millenbach P., Givon M., *J. Less-Common Met.* **87** (1982) 179.
- [92] Numakura h., Koiwa M., *Acta Metall.* **32** (1984) 1799.
- [93] Puls M.P., *Acta Metall.* **32** (1984) 1259.
- [94] Woo O.T. et al., *Acta Metal.* **33** (1985) 1897; *Scripta Met.* **19** (1985) 931.
- [95] Zhang C.B., Kang Q., Lai Z.H., *Acta Metall Mater.* **42** (1994) 2555.
- [96] Huez J., thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne, 1996.
- [97] Aladjem A., *Solid State Phen.* **49-50** (1996) 281.
- [98] Manchester F.D., Phases diagrams of binary hydrogen, ASM inter. (2000) 238.
- [99] Wu T.I. and Wu J.K., *Mater Chem. Phys.* **74**(2002) 5.
- [100] Conforto E. et al., *Phil. Mag.* **84** (2004) 631.
- [101] Root J.H., Small W.M., Khatamian D. and Woo O.T., *Acta Mater.* **51** (2003) 2041.
- [102] Zuzek E., H-Zr binary alloy phase diagram. Ed. T.B. Massalski (ASTM Inter.) **2** (1990) 2070.
- [103] Northwood D.O. and Kosasih U., *Int. Metall. Rev.* **28** (1983) 92.
- [104] Liu T.S., Steinberg M.A., *Trans. Am. Soc. Metals* **50** (1958) 455.
- [105] Ells C.E., *J. Nucl. Mat.* **28** (1968) 129.
- [106] Paton N.E. and Spurling R.A., *Metall. Trans.* **7A** (1976) 1769.
- [107] Chen C.Q. and Li S.X., *Mat. Sci. Eng. A* **387-389** (2004) 470.
- [108] Chen C.Q., Li S.X. and Lu K. *Acta Mater.* **51** (2003) 931.
- [109] Chen C.Q., Li S.X., Zheng H., Wang L.B. and Lu K., *Acta Mater.* **52** (2004) 3697.
- [110] Westlake D.G., *J. Nucl. Mat.* **26** (1969) 208.
- [111] Mankowski G., *Corrosion Sous Contrainte*, Bombannes, ed. de Physiques 1990 :645.
- [112] Hall I.W., *Metall. Trans.* **9A** (1978) 815.
- [113] Irving P.E. and Beevers C.J., *J. Mater. Sci.* **7** (1972) 23.
- [114] Hammond C., Spurling R.A. and Paton N.E., *Metall. Trans.* **15A** (1984) 813.
- [115] Shingh R.N., Stahle P., Massih A.R. and Shmakov A.A., *J. Alloys and Comp.* 2007 to be published.
- [116] Guillot I., HDR – UTC, 2002.
- [117] Veleva M., Arsen S., Record M.C., Bechade J.L. and Bai J., *Met. Mat Trans. A* **34A** (2003) 567.
- [118] Puls M.P., Shi S.Q. and Rabier J., *J. Nucl. Mat.* **336** (2005) 73.
- [119] Setoyama D. et al., *J. Alloys Compounds* **385** (2004) 156 et **381** (2004) 215.
- [120] Chan K .S., *Acta Metall. Mater.* **43** (1995) 4325.
- [121] Choubey R. and Puls M.P., *Metall. Trans. A* **25A** (1994) 993.
- [122] Feaugas X., HDR Université de Technologie de Compiègne, 1999.
- [123] Feaugas, X., in *Recent Research Developments in Materials Science*, Research Signpost, 2003;4:35.
- [124] Guillot I., Feaugas X. and Clavel, *Scripta Met.* **44** (2001) 1011.
- [125] Brown L.M. and Clarke D.R., *Acta Met.* **23** (1975) 821.
- [126] Barraclough K.G. and Beevers C.J., *J. Mater. Sci.* **4** (1969) 518.

- [127] Bourcier R.J. and Koss D.A., *Acta Metall.* **32** (1984) 2091.
- [128] Grange M., Besson J. and Andrieu E., *Metall. Mater. Trans. A* **31** (2000) 679.
- [129] Arsen S., Bai J. and Bompard P., *Met. Mat. Trans. A* **34A** (2003) 579.
- [130] Langlade C., Guillemer-Neel C., Guillot I., Bouffieux P., Clavel M., ECF16, 2006.
- [131] Evans W. and Parry G.W., *Electrochem. Technol.* **4** (1966) 225.
- [132] Lin S.C., Hamasaki M. and Chuang Y.D., *Nucl. Sci.* **71** (1979) 251.
- [133] Davies P.H. and Stearns C.P., *Fracture Mechanics*, ASTM STP 905 **7** (1986) 379.
- [134] Beevers C.J., *Trans. Metall. Society of AIME*, **233** (1965) 780.
- [135] Puls M.P., *Metall. Trans. A* **22A** (1999) 2327.
- [136] Arsène, Thèse de l'ECP, 1997.
- [137] Grange M., Thèse ENSMP, 1998.
- [138] Shi S.Q. and Puls M.P., *J. Nucl. Mat.* **275** (1999) 312.
- [139] Argon A.S., Im J. and Needleman A., *Met. Trans. A* **6A** (1975) 815 and **6A** (1975) 839.
- [140] Argon A.S., *J. Engng. Mater. Tech.*, ASME, **98** (1976) 60.
- [141] Beremin F.M., *Met. Trans. A*, **12A** (1981) 723.
- [142] Crépin J., Bretheau T. and Caldemaïson D., *Acta Metall.* **44** (1996) 4927.
- [143] Watson D., Warren M.R., and Beevers C.J., *Can. Met. Quarty* **11** (1972) 53-59.
- [144] Helbert A.L., Thèse de doctorat de l'UTC 1997.
- [145] Caré S., and Zaoui A., *Acta Mater.* **44** (1996) 1323.
- [146] Bourgeois M., Thèse de doctorat de l'UTC, 1997.
- [147] Helbert A.L., Feaugas X. and Clavel M., *Acta Met.* **46** (1998) 951.
- [148] Kim Y.S., Ahn S.B. and Cheong Y.M., *J. Alloys and Comp.* **429** (2007) 221.