



GROUPEMENT NATIONAL DE
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE
ET DE MICROANALYSES

En convention de coopération avec la Société Française de Physique



L'utilisation du MEB-EDS-EBSD pour les caractérisations métallurgiques et l'analyse des modes de rupture assistée par l'hydrogène d'alliages métalliques

A. Oudriss (*), A. Metsue, J. Bouhattate, C. Savall, J. Creus, X. Feugas

*Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement
LaSIE CNRS UMR 7356, La Rochelle Université
Avenue Michel Crépeau, 17042 La Rochelle*

* abdelali.oudriss@univ-lr.fr



DMSR TEAM: Durability, Metallurgical states/surface reactivity

Researchers (6) : J. Bouhattate , J. Creus, X. Feugas, A. Metsue, A. Oudriss, C. Savall

Technical staff (4): C. Berziou (tech.), R. Milet (IE), S. Cohendoz (IE)

Microscopy platform : G. Lotte (tech.), E. Conforto (IR)

PhD students (8): E. Ghermaoui (2015-2019), C. Rousseau (2018-2021), A Polini (2017-2020), L. Cupertino (2017-2020), M. Duportal (2017-2021), C. Traisnel (2018-2021), A. Ventura Castilho (2018-2022), M. El Sayed (2019-2022)

Durability Metallurgy and Surface Reactivity DMSR

Energy – Environment – Durability

Solute – nanostructured defects – damage

Diffusion, trapping, adsorption, absorption
In solids or at the interface between solid/media



Surface Reactivity/Metallurgy

Hydrogen adsorption, dissolution, passivation, passivity, coating



Plasticity

Dislocation patterns, slip localisation/irreversibility, vacancy



Hydrogen Embrittlement

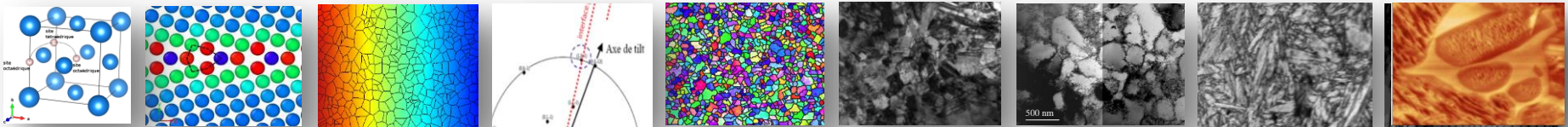
Local approach of fracture, dynamic processes, hydride phases



Diffusion/trapping and GB Engineering

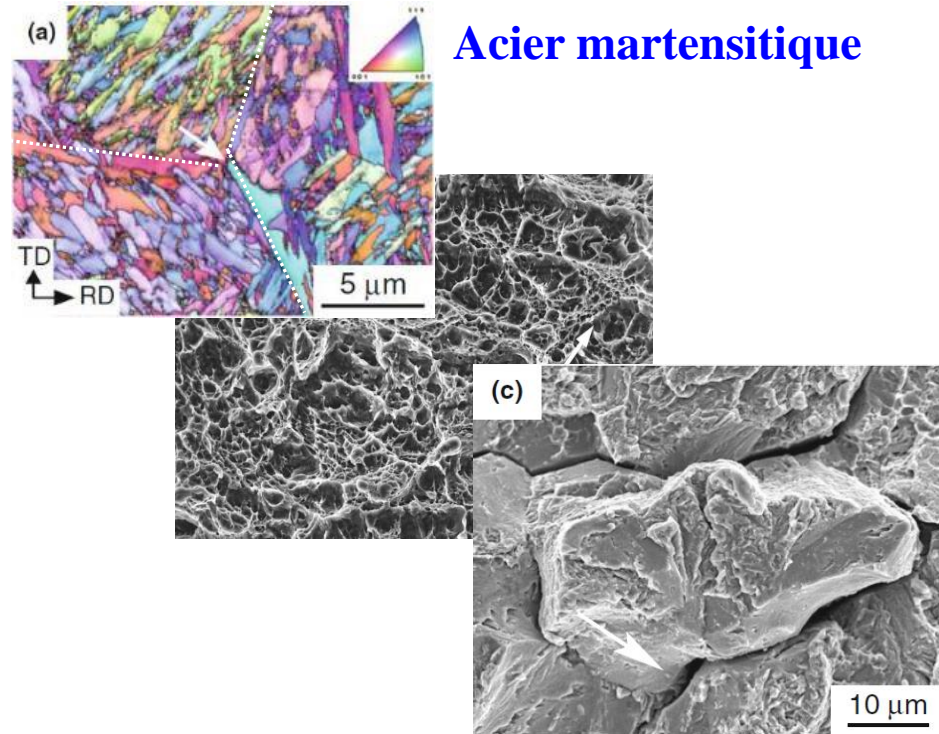
GBs properties, energy states, diffusion paths

Nickel, nickel alloys, austenitic stainless steels, martensitic steels, ferritic steels, titanium and zirconium alloys, ...



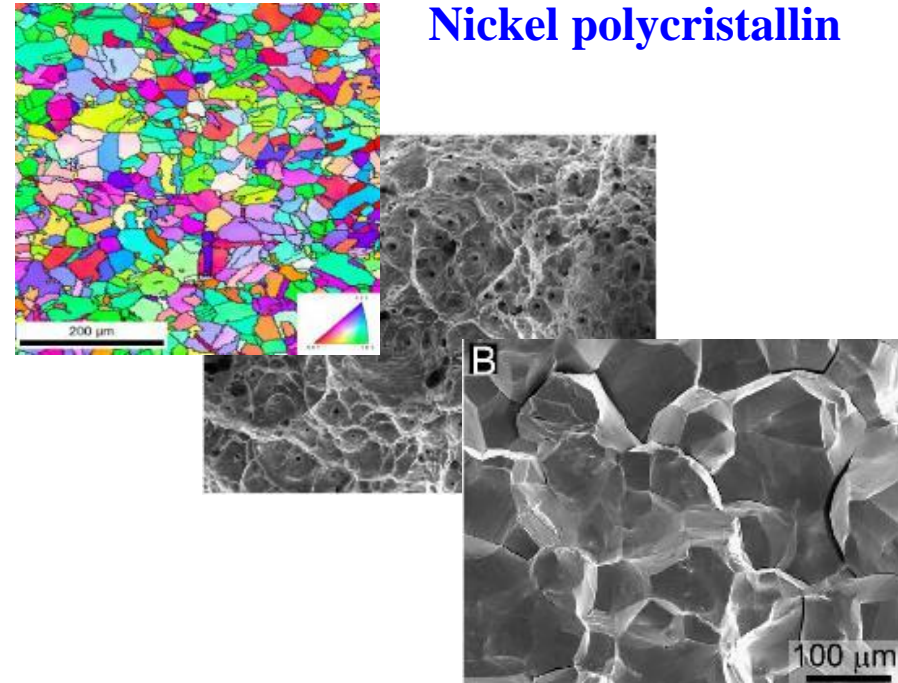
Les conséquences de l'hydrogène

Acier martensitique



QT AISI 4135 (1500 MPa) éprouvette entaillée de $K_t=4.9$
(b) 0 wppm, **(c) 0.99 wppm**. [Nie et al. 2012].

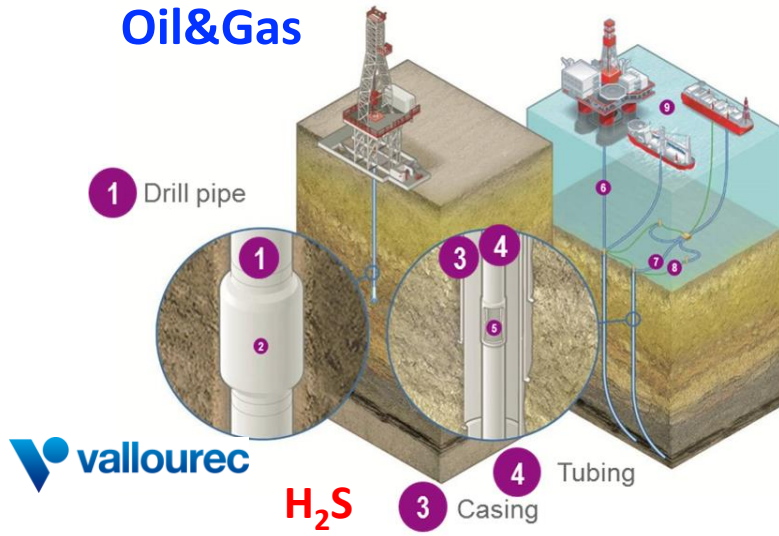
Nickel polycristallin



Ni-201, impuretés (in wt.%)
of 0.11 Mn, 0.08 Fe, 0.02 Si, 0.01 Cu, 0.01 C and
0.002 S., $d=30 \mu\text{m}$: (a) **0 ppm at.**, (b) **3400 ppm at.**
[Bechtle 2009]

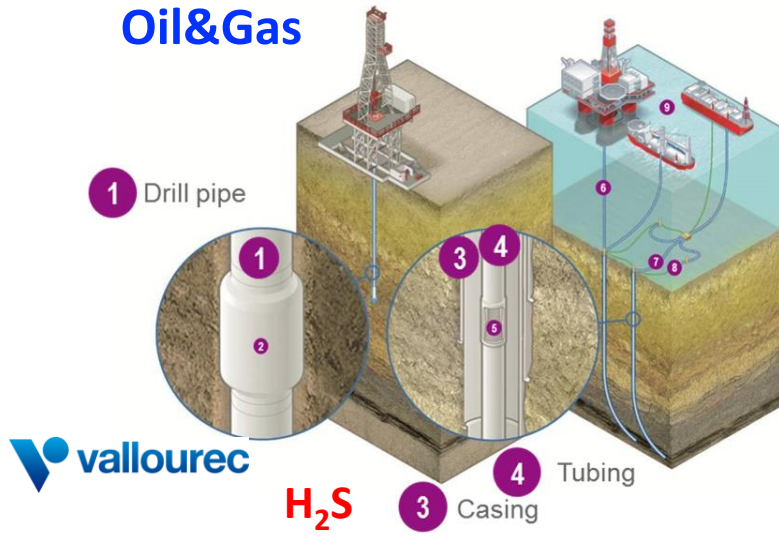
LES INDUSTRIELS QUI S'INTÉRESSENT À LA FPH

Oil&Gas

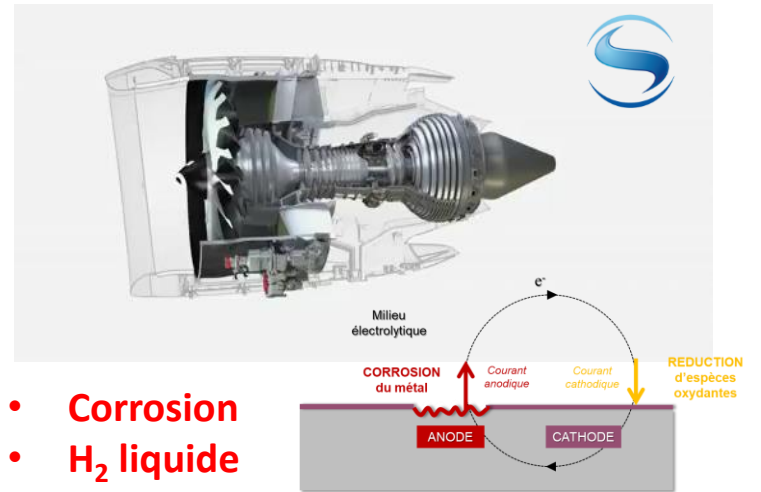


LES INDUSTRIELS QUI S'INTÉRESSENT À LA FPH

Oil&Gas

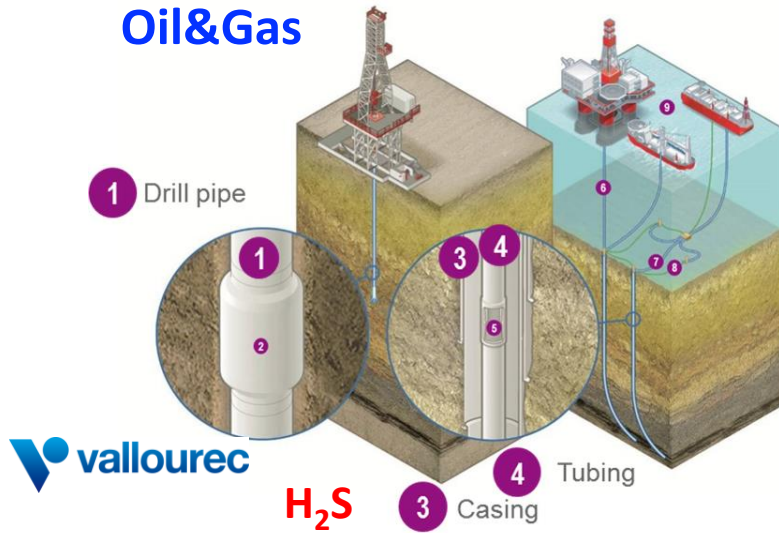


Aéronautique & Aérospatiale

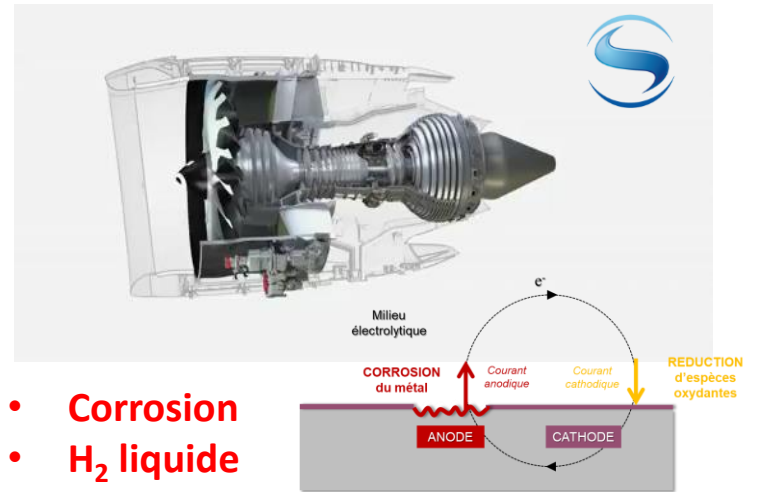


LES INDUSTRIELS QUI S'INTÉRESSENT À LA FPH

Oil&Gas



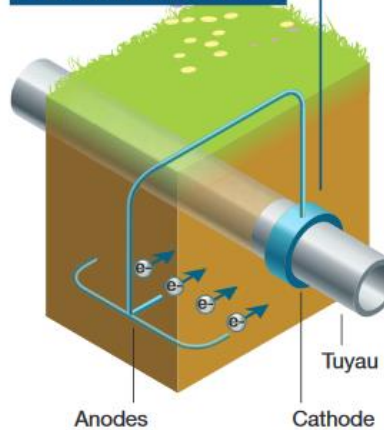
Aéronautique & Aérospatiale



RICE GRTgaz Transport de H₂

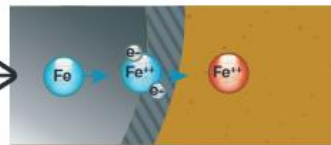
Research & Innovation Center for Energy

Protection cathodique



Le principe de la corrosion

Dans un milieu conducteur, les électrons du fer sont absorbés par le sol et provoquent une perte de matière.



Le principe de la protection

La protection cathodique permet de ralentir ou de stopper ce phénomène en stoppant les ions Fe²⁺.

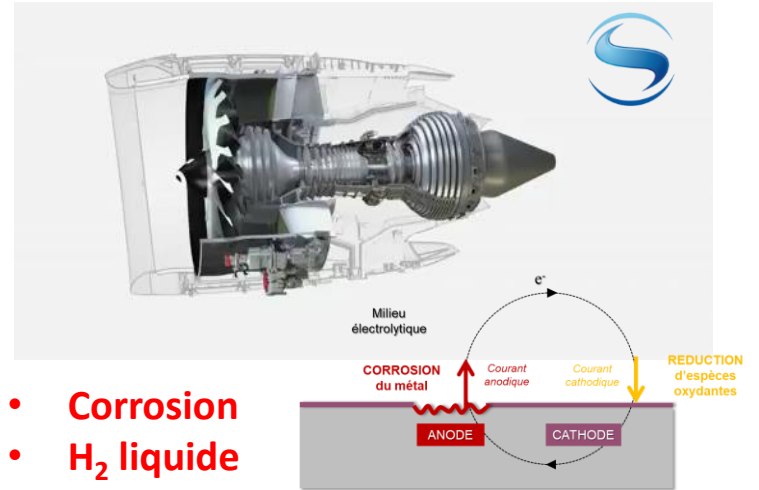
PC → H

LES INDUSTRIELS QUI S'INTÉRESSENT À LA FPH

Oil&Gas



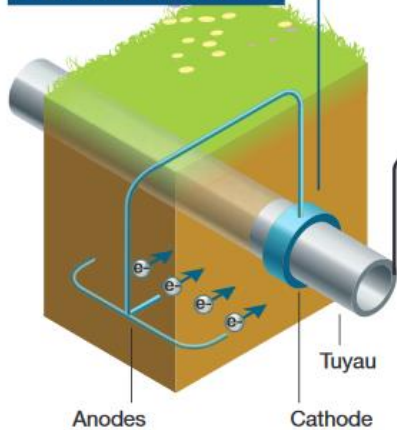
Aéronautique & Aérospatiale



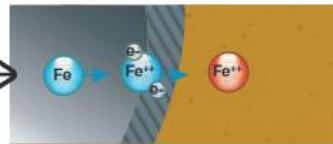
RICE GRTgaz
Research & Innovation
Center for Energy

Transport de H₂

Protection cathodique



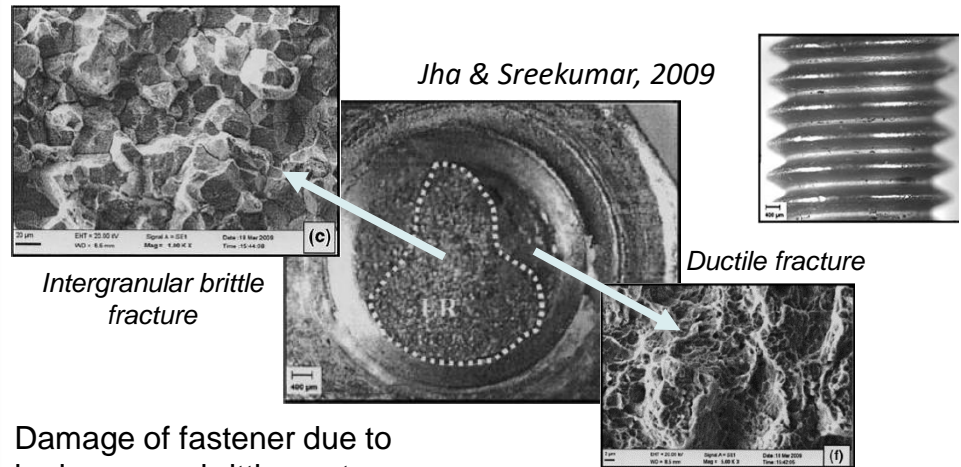
Le principe de la corrosion
Dans un milieu conducteur, les électrons du fer sont absorbés par le sol et provoquent une perte de matière.



Le principe de la protection
La protection cathodique permet de ralentir ou de stopper ce phénomène en stoppant les ions Fe²⁺.

PC → H

Le secteur de la visserie



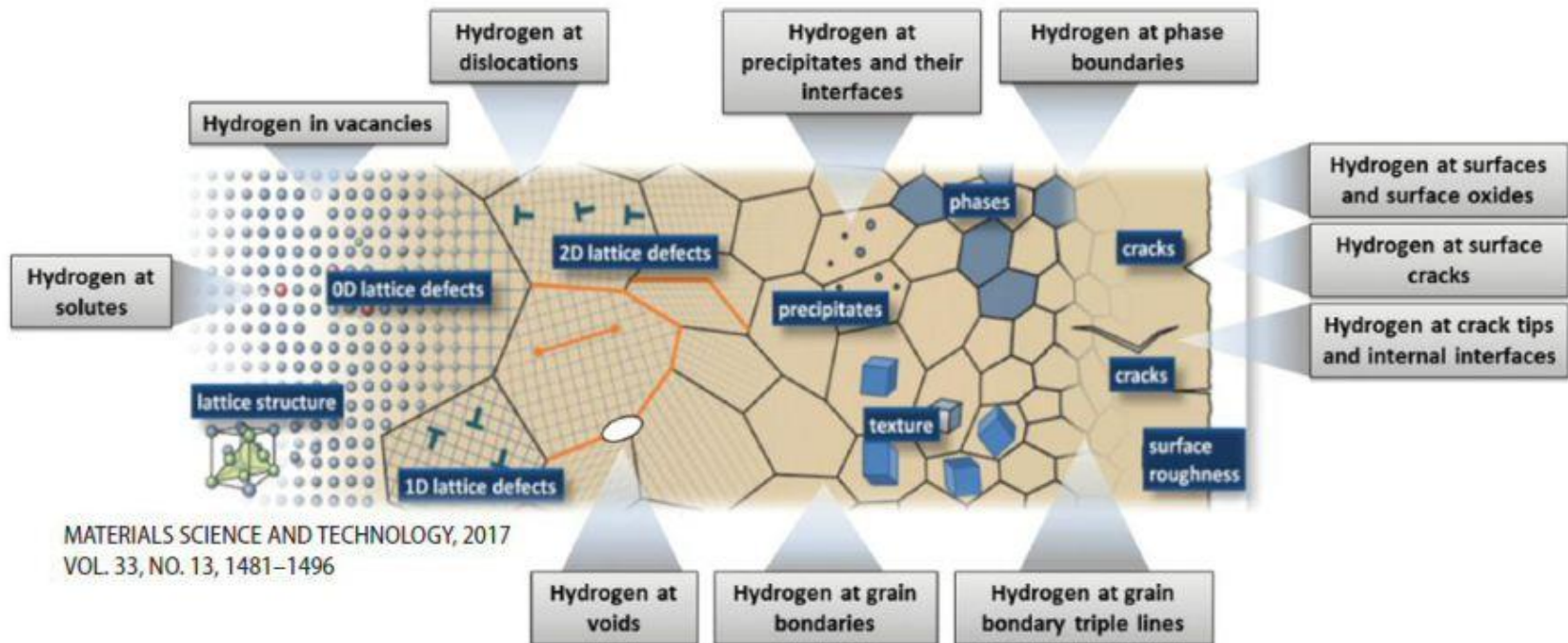
Damage of fastener due to hydrogen embrittlement

Traitements de surface → H

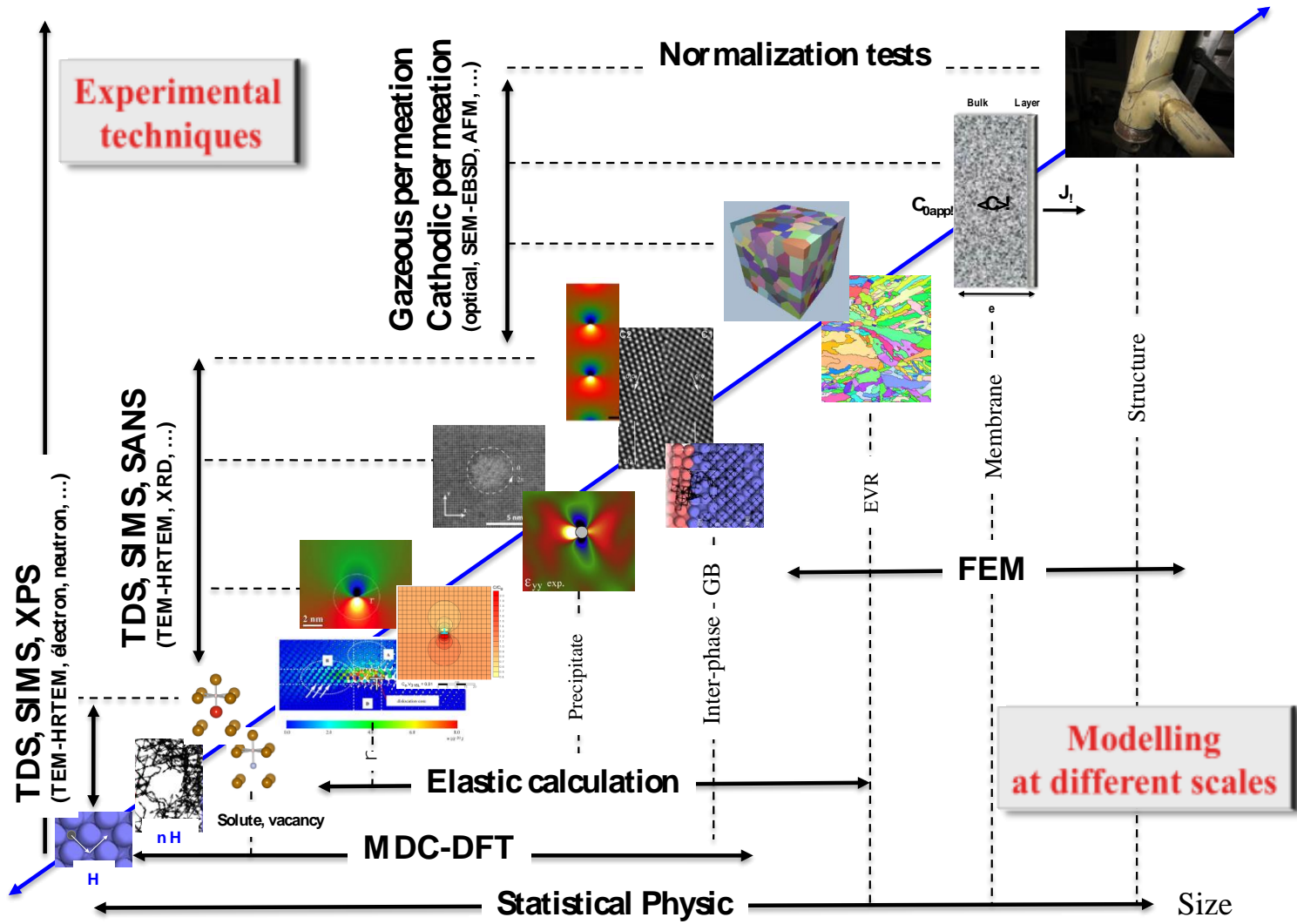
Quelques modèles associés à la FPH

- Hydrogen-enhanced decohesion (HEDE): lowering of the cohesive energy of interfaces due to hydrogen segregation [Oriani, Corrosion 1987; Gerberich *et al.* Hydrogen effects in Materials 1996]
- Hydrogen-enhanced localized plasticity (HELP): reduction of the interaction energy between dislocations and obstacles promoting slip localization [Robertston *et al.* Dislocations in Solids 2009; Nagao *et al.* Encyclopedia of iron, steel and their alloys 2016]
- Super-abundant vacancies (SAV): enhancement of vacancies formation by hydrogen [Nagumo M., Mater Sci technol 2004]
- Hydride formation (Ti, Zr)

L'implication des interactions Hydrogène-Défauts



HYDROGÈNE/METALLURGIE: APPROCHES MULTI-ÉCHELLES



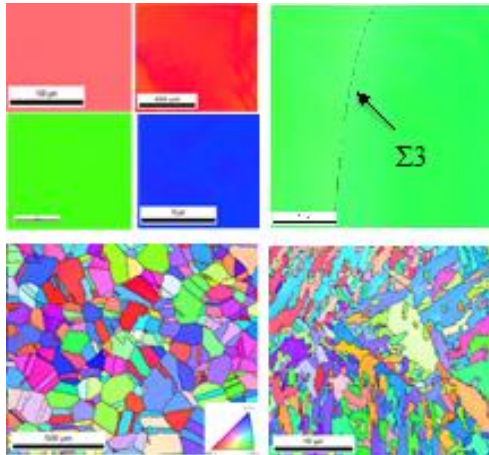
Les matériaux

Modèles: Fe- α , Nickel (monocristallin, bi-cristallin, nanocristallin, polycristallin)...

Industriels: Alliages base nickel, aciers martensitiques, alliages de titane, ...

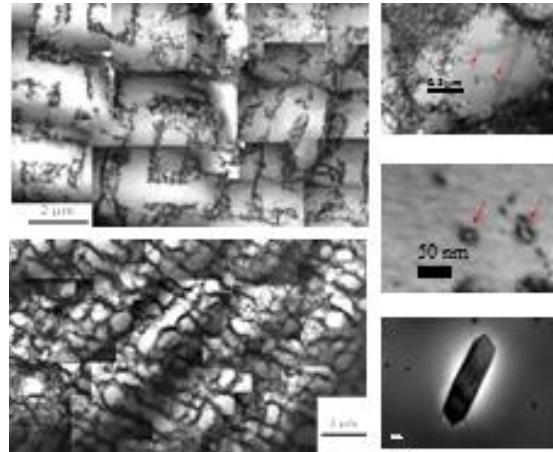
Caractérisations métallurgiques

SEM-EBSD



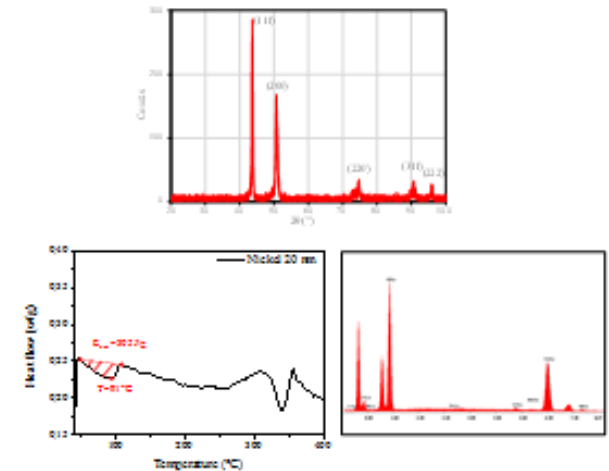
Caractérisation des orientations cristallographiques, nature des joints de grains, textures, taille de grain et lattes, dislocations intrinsèques ...

TEM



Caractérisation des structures de dislocations, JdG, états de précipitation: densités, distributions, cohérence ...

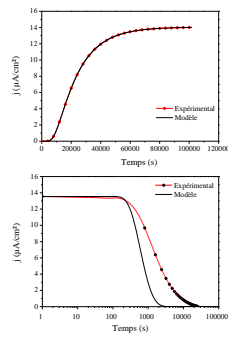
XRD, DSC, XRF, EDS...



Caractérisation des contraintes internes, composition chimique, mesure de la concentration des lacunes ...

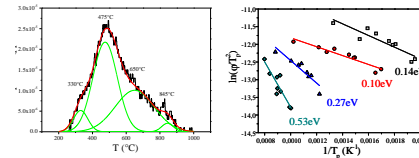
Etude de l'hydrogène : Approches expérimentales

Perméation électrochimique (PE)



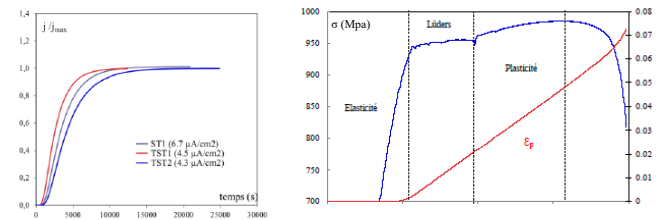
Evaluation des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans une membrane, des concentrations d'hydrogène diffusible et piégé ...

Désorption Thermique (TDS)



Mesure des concentrations d'hydrogène, identification des états d'hydrogène ...

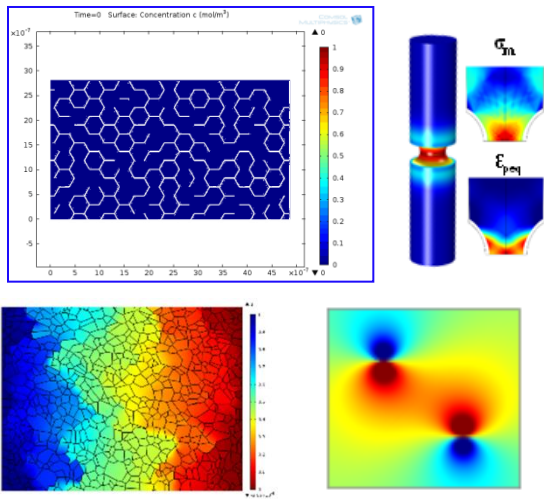
Perméation sous contrainte (PSC)



Evaluation des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans une membrane, des concentrations d'hydrogène diffusible et piégé lors d'un essai de traction... jusqu'à la rupture

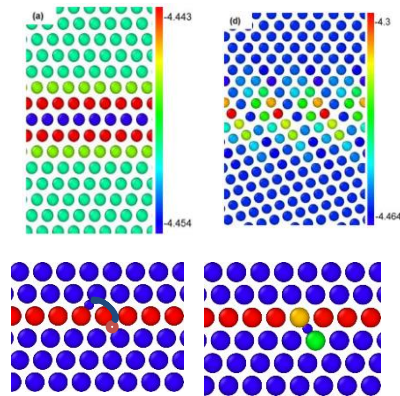
Etude de l'hydrogène : Approches numériques

Calculs par Elements Finis (FEM)



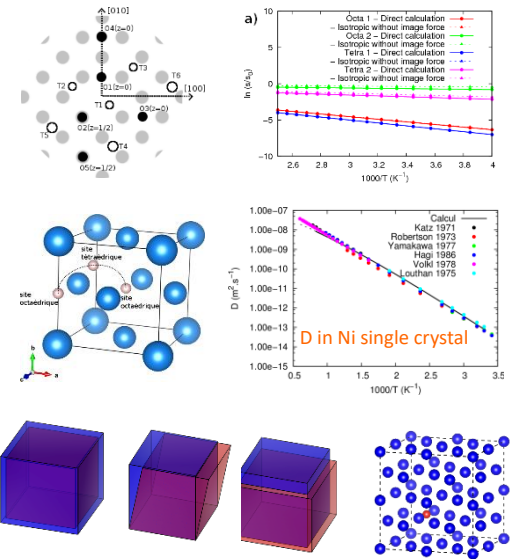
Modélisation des phénomènes de diffusion de l'hydrogène, approche locale de la rupture...

Calculs atomistiques (LAMMPS)



Modélisation des structures des joints de grains et évaluation des mécanismes de diffusion de l'hydrogène dans ces interfaces ...

Calculs par Density Functional Theory (DFT) et *ab initio*



Modélisation à l'échelle atomique des phénomènes de diffusion et de ségrégation de l'hydrogène, en présence de défauts tels que des lacunes. Evaluation des constantes d'élasticité avec et sans hydrogène ...

Les MEBS au LaSIE

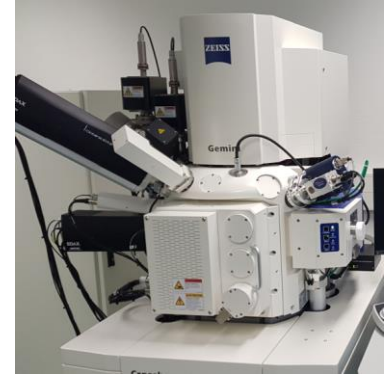
JEOL JSM 5410 LV



FEI Quanta 200



Zeiss CrossBeam 340



Les MEBS au LaSIE

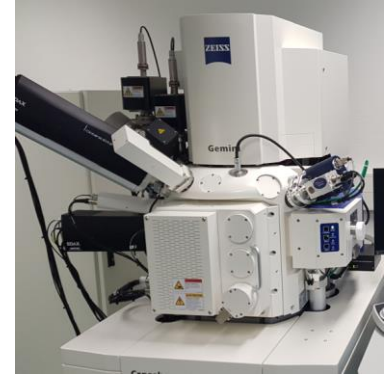
JEOL JSM 5410 LV



FEI Quanta 200



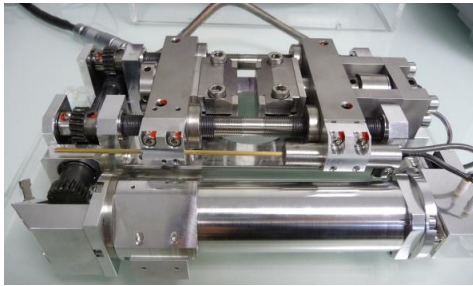
Zeiss CrossBeam 340



Essais mécaniques in situ

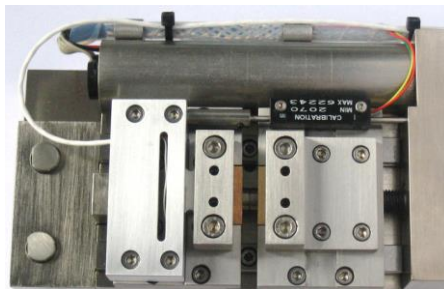
Kammrath&Weiss 5kN

Traction/compression, Fatigue



Deben (Gatan), 5kN

Traction



Les MEBS au LaSIE

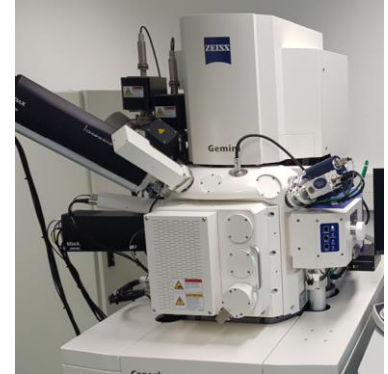
JEOL JSM 5410 LV



FEI Quanta 200



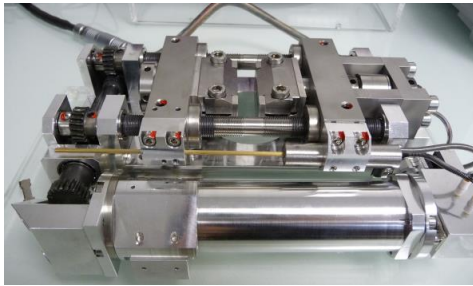
Zeiss CrossBeam 340



Essais mécaniques in situ

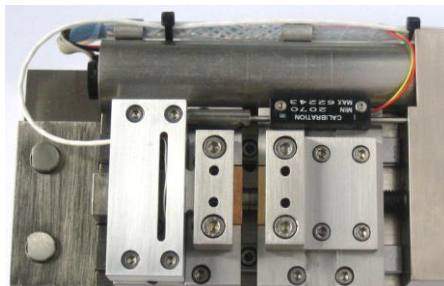
Kammrath&Weiss 5kN

Traction/compression, Fatigue



Deben (Gatan), 5kN

Traction



Préparation de surface

Polissage électrolytique



Lames TEM
Echantillons EBSD (monophasé)

Polissage vibrant



- ❖ **Caractérisation des états inclusionnaires**
 - *Conséquence sur la concentration en H et l'initiation/rupture*

- ❖ **Caractérisation de la nature des joints de grains**
 - *Nature des joints de grains et diffusion de H*

- ❖ **Caractérisation des structures martensitiques**
 - *Implication de la mobilité de H dans l'endommagement des QTM*

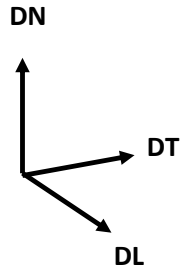
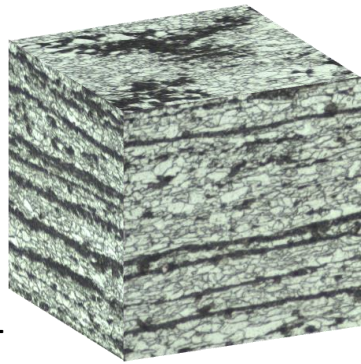
- ❖ **Identification des modes de rupture assistée par H**
 - *Relation entre les conditions mécaniques et la cinétique de dégazage H*

- ❖ **Quelques travaux en cours (ECCI, FIB)**

Etats inclusionnaires

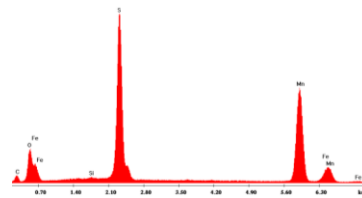
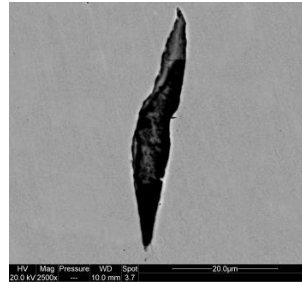
CARACTÉRISATION DE L'ÉTAT INCLUSIONNAIRE

Ferrito-perlitique

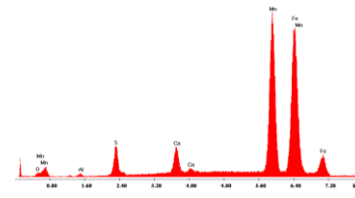
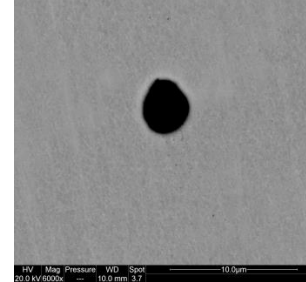


DN : Direction Normale
DT : Direction Transverse
DL : Direction Laminage

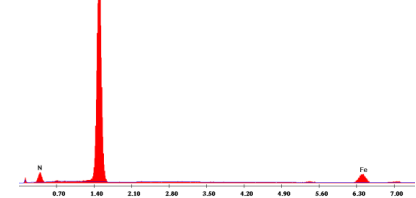
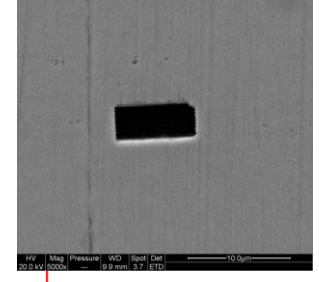
MnS



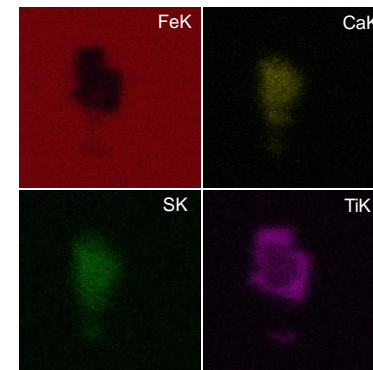
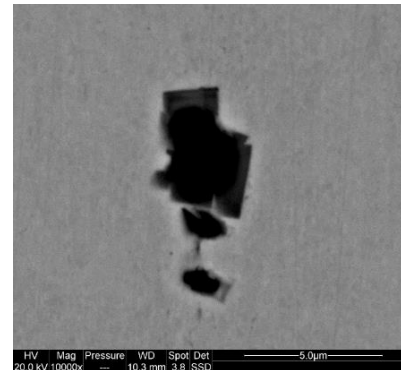
MnS/CaS



AlN



Exotique !!



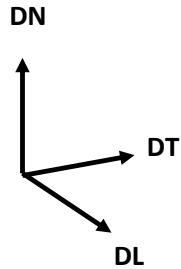
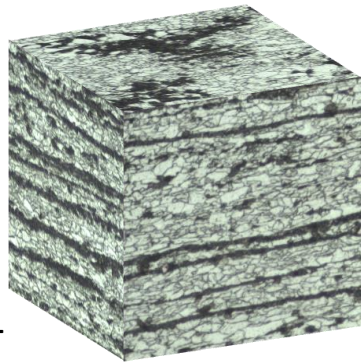
Etat de surface : Polissage mécanique $1/4\mu\text{m}$



Statistiques

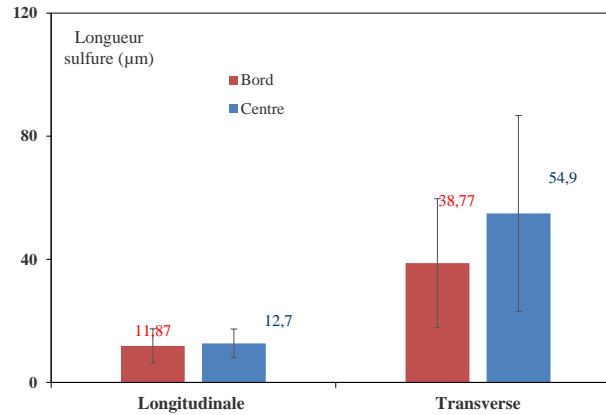
CARACTÉRISATION DE L'ÉTAT INCLUSIONNAIRE

Ferrito-perlitique

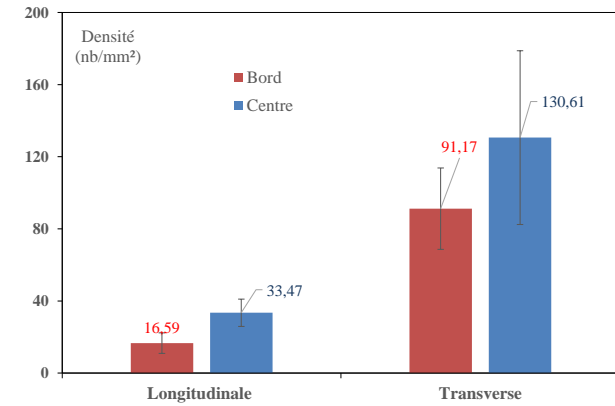


DN : Direction Normale
DT : Direction Transverse
DL : Direction Laminage

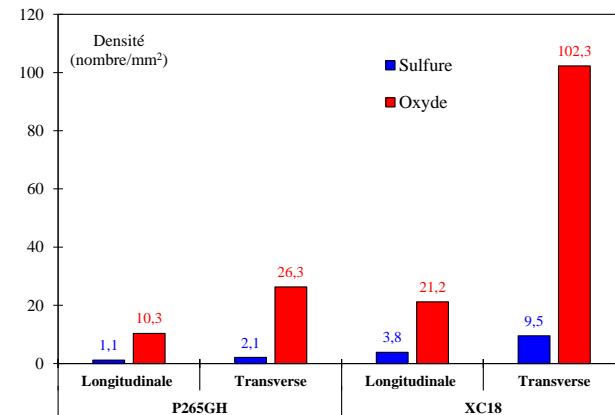
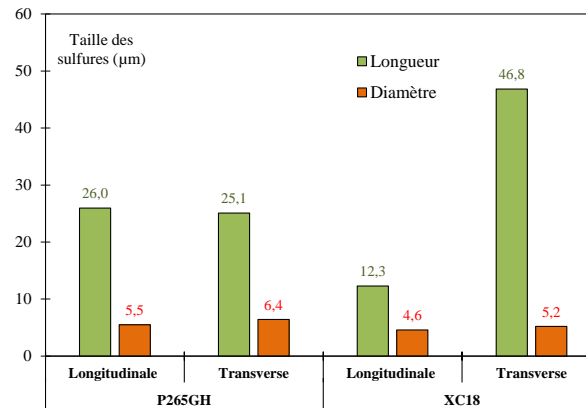
Tailles



Densités



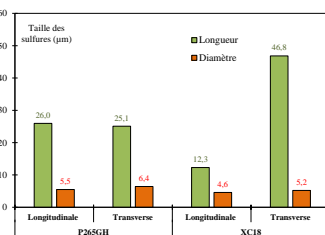
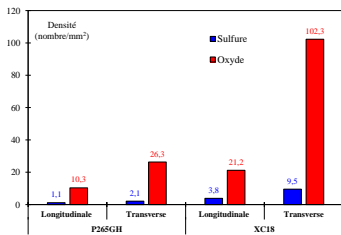
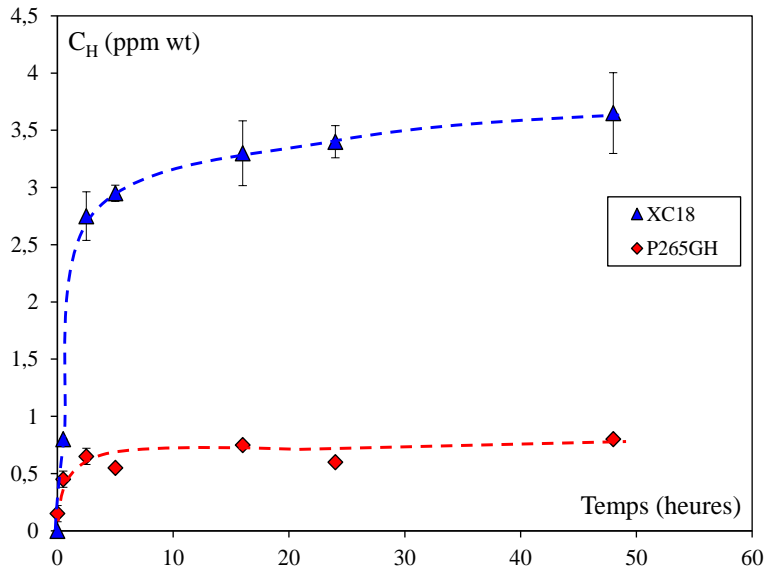
Comparaison entre deux aciers



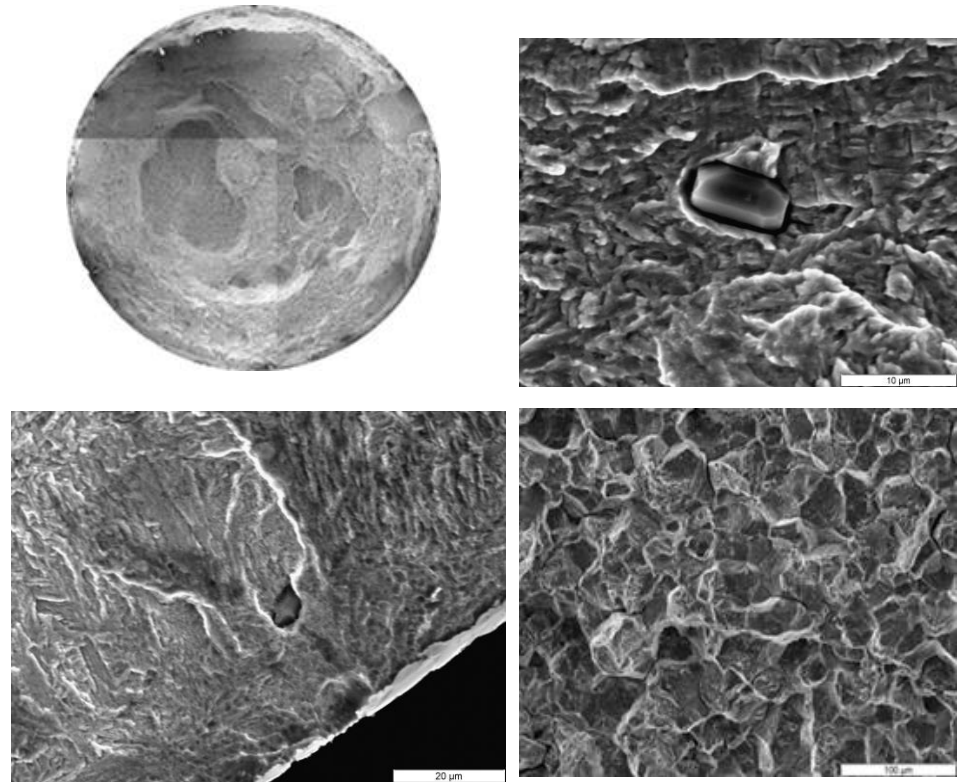
Conséquences

L'IMPLICATION DE L'ÉTAT INCLUSIONNAIRE SUR LA SENSIBILITÉ À H

Concentrations d'hydrogène



Endommagement

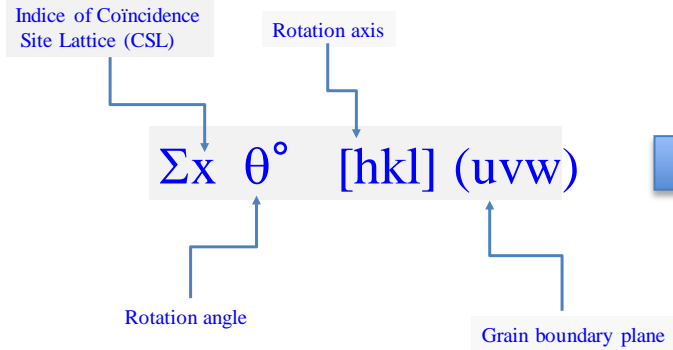


Rupture fragile

Nature des joints de grains

LA NATURE DES JOINTS DE GRAINS ET SES CONSÉQUENCES

Définition



Classification

Homophase

Désorientation

Coincidence atomique

Cas Ni

Low angle ($\theta < 15^\circ$) *LAGB*

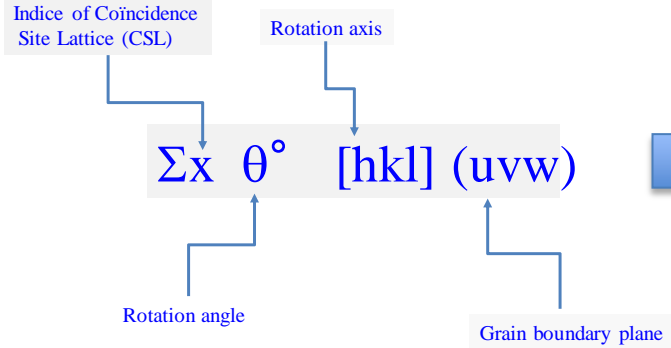
High angle ($\theta > 15^\circ$) *HAGB*

Spéciaux ($\Sigma < 29$) *CSL*

Généraux ($\Sigma > 29$) *Random*

LA NATURE DES JOINTS DE GRAINS ET SES CONSÉQUENCES

Définition



Classification

Cas Ni

Homophase

Désorientation

Coincidence atomique

Low angle ($\theta < 15^\circ$)

LAGB

High angle ($\theta > 15^\circ$)

HAGB

Spéciaux ($\Sigma < 29$)

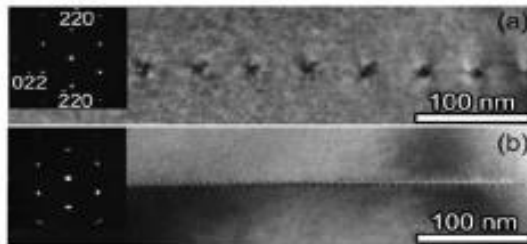
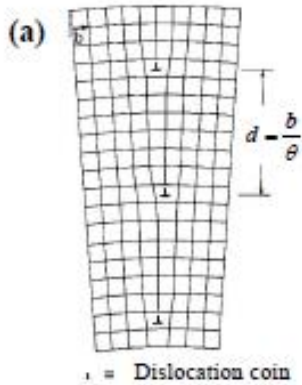
CSL

Généraux ($\Sigma > 29$)

Random

$\theta < 15^\circ : \Sigma 1$

Dislocation géométriquement nécessaires (GNDs)



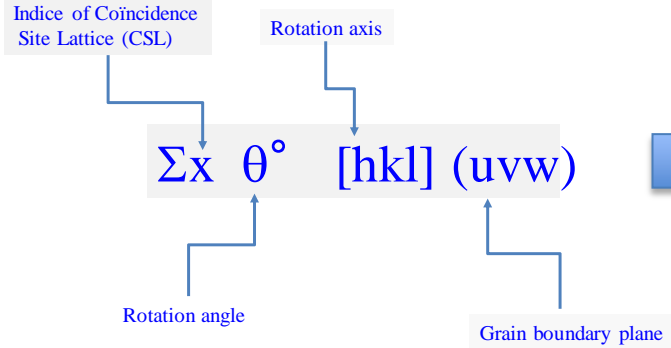
Nohara et al. 2010

$$\rho_M = s_i \cdot f_i \cdot r_{AV}$$

Pesicka et al. 2004

LA NATURE DES JOINTS DE GRAINS ET SES CONSÉQUENCES

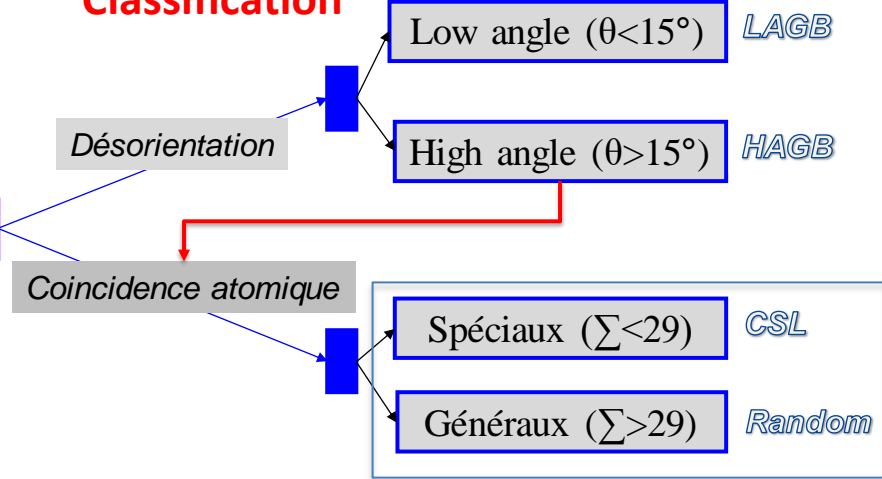
Définition



Homophase

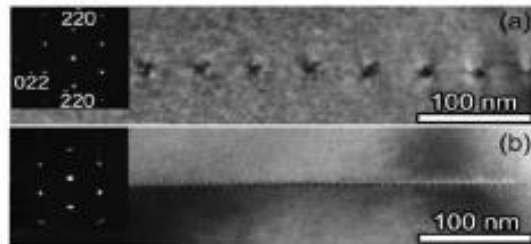
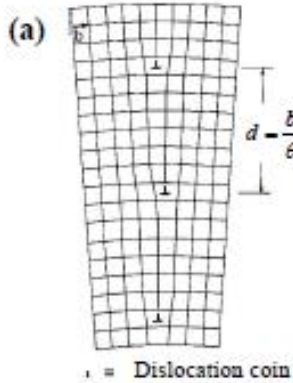
Classification

Cas Ni



$\theta < 15^\circ : \Sigma 1$

Dislocation géométriquement nécessaires (GNDs)

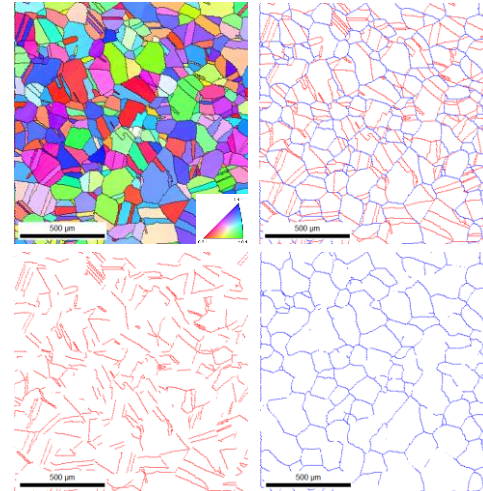


Nohara et al. 2010

$$\rho_M = s_i \cdot f_i \cdot r_{AV}$$

Pesicka et al. 2004

Identification par EBSD



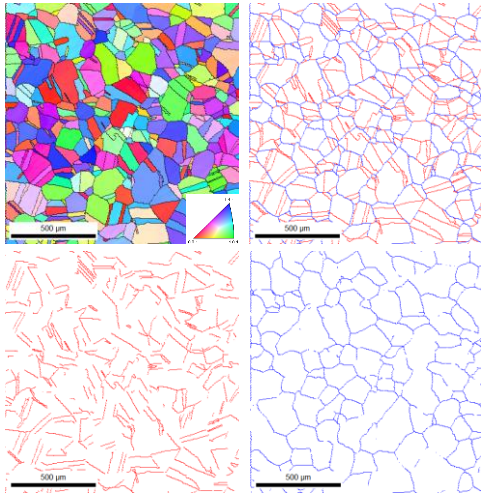
Sépéciaux GBs
($\Sigma 1, \Sigma < 29$)

Généraux GBs
($\Sigma > 29$)

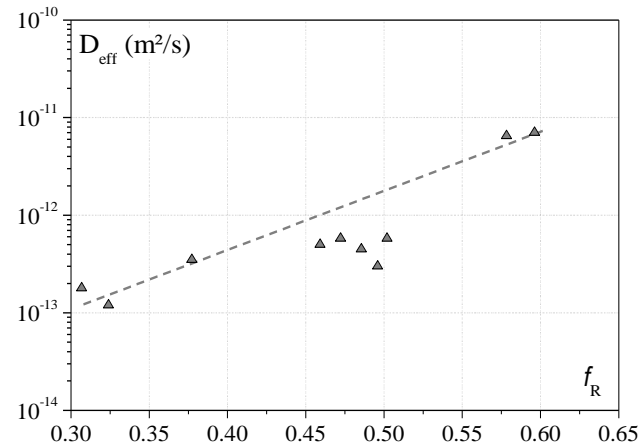
IMPACT DES GBs SUR LA DIFFUSION & PIÉGEAGE DE H

Nickel polycristallin

Taille de grains de 50 nm à 168 μm



Diffusion vs GBs Généraux

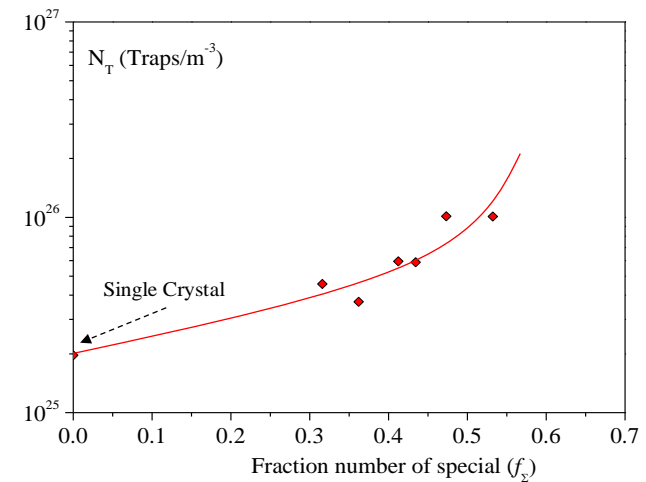


Accélération de la diffusion →
Court-circuit de diffusion le long
GBs généraux ?

Sépciaux GBs ($\Sigma < 29$)

Généraux GBs ($\Sigma > 29$)

Densité de pièges vs GBs Spéciaux



Augmentation de la densité de
pièges → GBs spéciaux sont des
zones preferentielle à la
ségregation de H ?



**Approche locale
EBSD + ToF-SIMS**

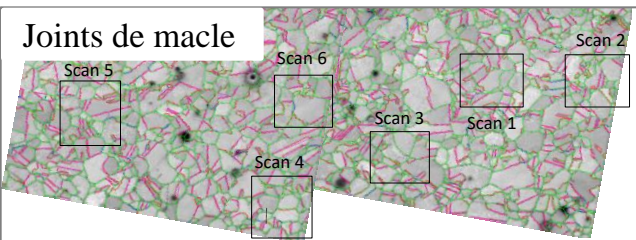
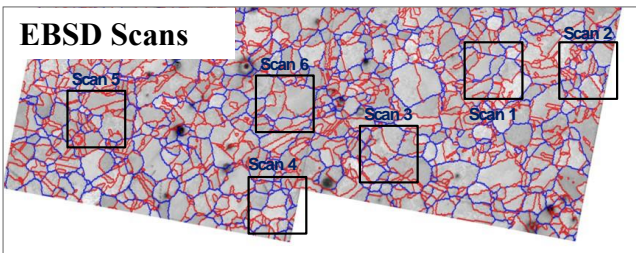
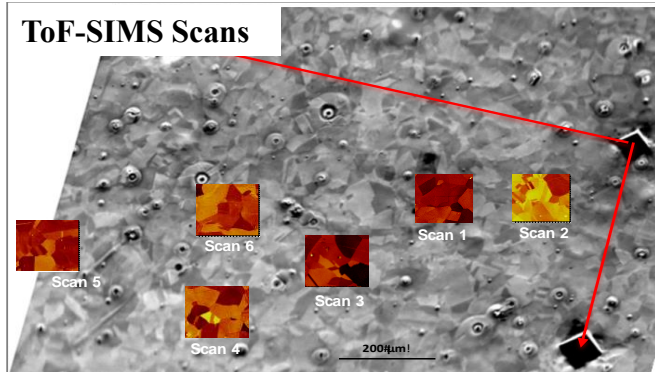
IMPACT DES GBS SUR LA DIFFUSION & PIÉGEAGE DE H

Analyses ToF-SIMS et EBSD sur des échantillons de Ni polycristallins pré-chargés en H

Echantillons de nickel polycristallins

(18 μm / 45 μm , $C_{\text{H}}=15$ wppm, aged 2 -3 weeks)

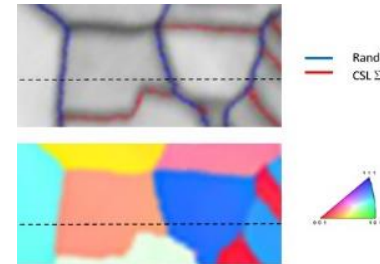
Number of grains boundaries analyzed : 100/character



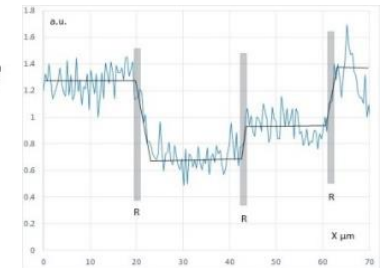
- $\Sigma 3$ CTB (macles cohérentes)
- $\Sigma 3$ OTB (autres macles)

Nature des joints de grains

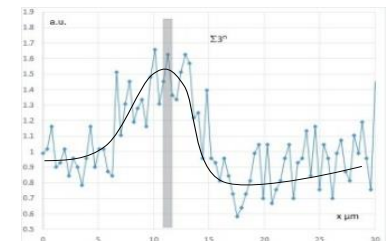
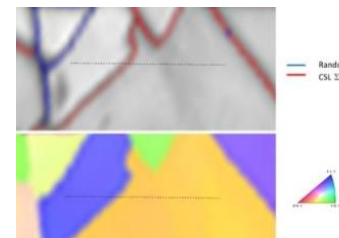
GBs Généraux ($\Sigma > 29$)



Profil de concentration de H



GBs Sépciaux ($\Sigma < 29$)



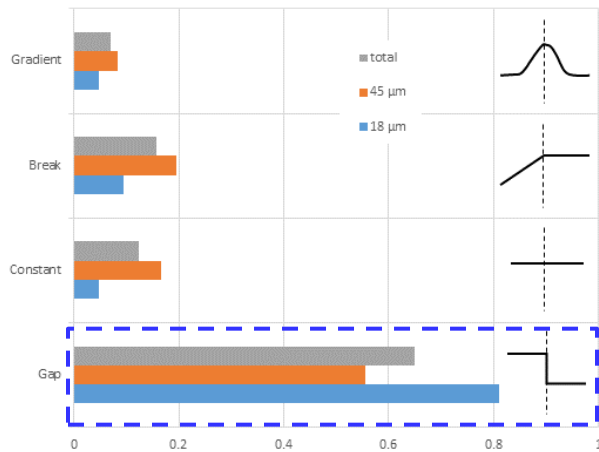
En collaboration avec EMSL
Team Z. Zu and Z. Wang

IMPACT DES GBs SUR LA DIFFUSION & PIÉGEAGE DE H

Analyses ToF-SIMS et EBSD sur des échantillons de Ni polycristallins pré-chargés en H

Approche statistique

GBs Généraux ($\Sigma > 29$)



Gap de concentration de H

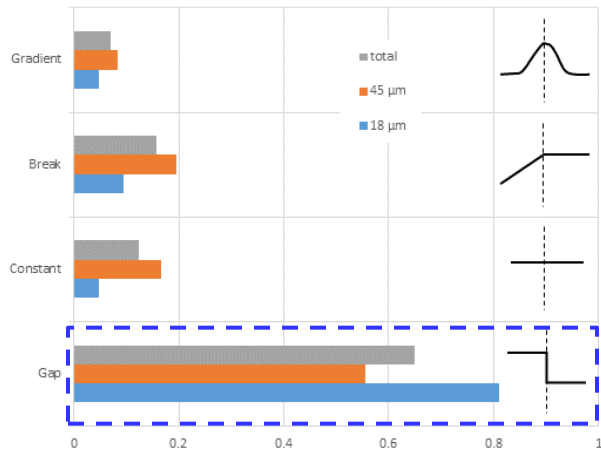
→ Diffusion le long des Généraux ?

IMPACT DES GBs SUR LA DIFFUSION & PIÉGEAGE DE H

Analyses ToF-SIMS et EBSD sur des échantillons de Ni polycristallins pré-chargés en H

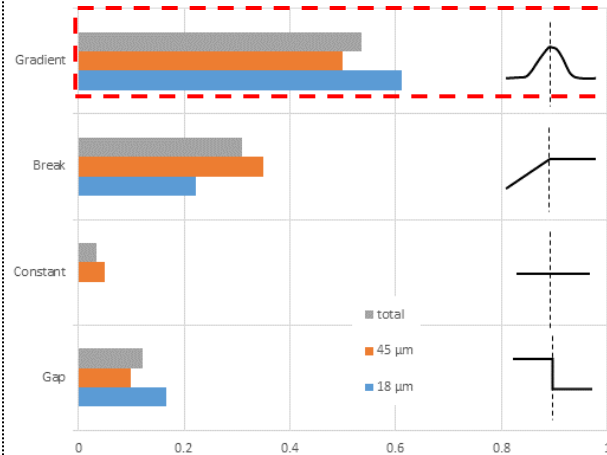
Approche statistique

GBs Généraux ($\Sigma > 29$)



Gap de concentration de H
→ Diffusion le long des Généraux ?

GBs Spéciaux ($\Sigma < 29$)



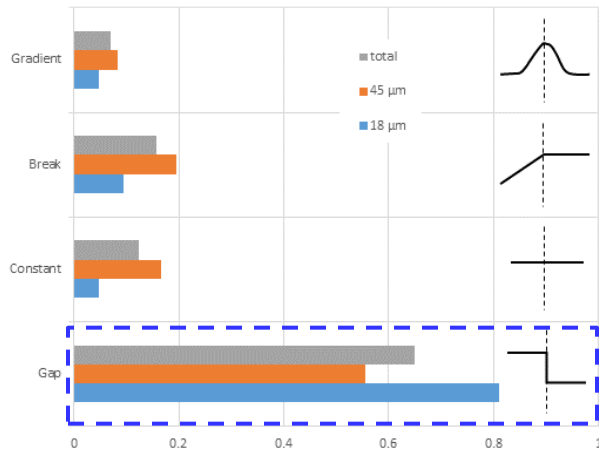
Gradient de concentration de H
→ Piégeage par les GBs Spéciaux ?

IMPACT DES GBs SUR LA DIFFUSION & PIÉGEAGE DE H

Analyses ToF-SIMS et EBSD sur des échantillons de Ni polycristallins pré-chargés en H

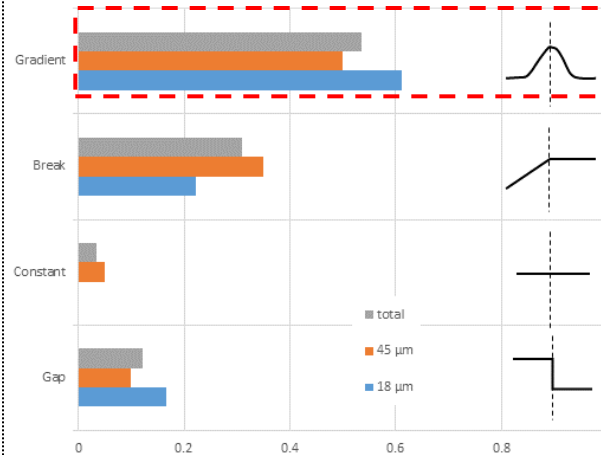
Approche statistique

GBs Généraux ($\Sigma > 29$)



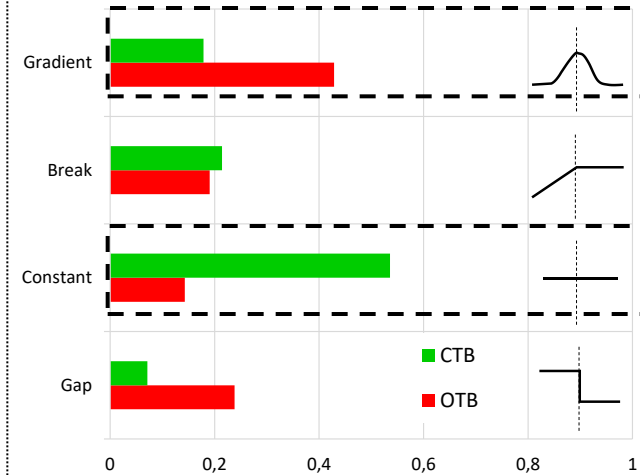
Gap de concentration de H
 → Diffusion le long des Généraux ?

GBs Spéciaux ($\Sigma < 29$)



Gradient de concentration de H
 → Piégeage par les GBs Spéciaux ?

Les macles ($\Sigma 3$)



CTB → Pas d'effet ?

OTB → Piégeage

Quelle est la contribution des macles dans les Spéciaux ?



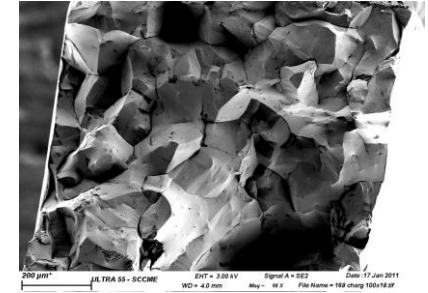
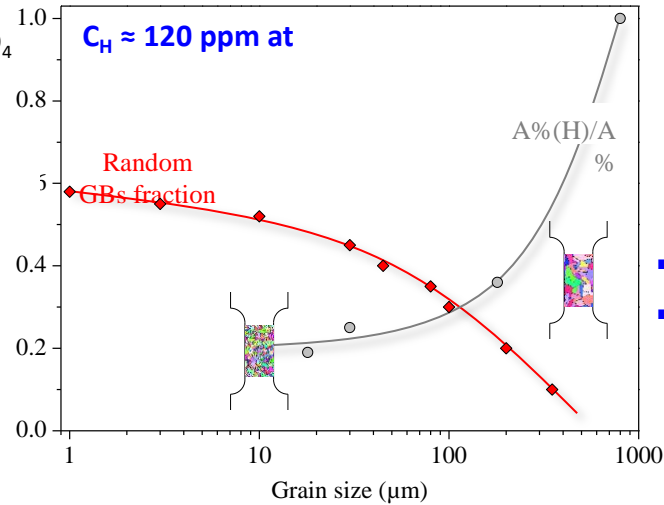
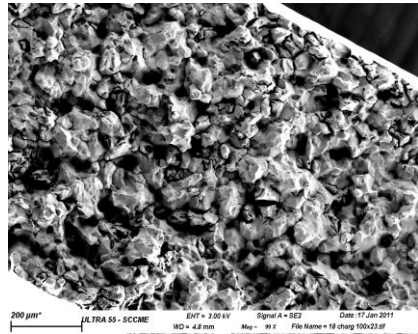
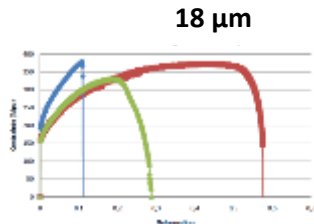
Calculs Atomistiques
 (LAMMPS) par A. Hallil

IMPACT DES GBs SUR L'ENDOMMAGEMENT ASSISTÉ PAR H

Essais de traction sur des éprouvettes de nickel polycristallin pré-chargées en H



eutectic $\{NaHSO_4, H_2O\}$: $KHSO_4$
 $E = -600mV/SSH$
 $T = 423 K$
 Time : 3 heures



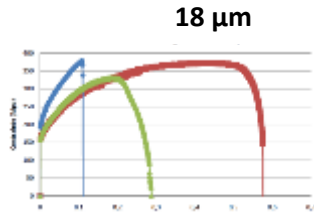
- ++ GBs Généraux → -- du ratio de ductilité
- La rupture est fragile et purement intergranulaire

IMPACT DES GBs SUR L'ENDOMMAGEMENT ASSISTÉ PAR H

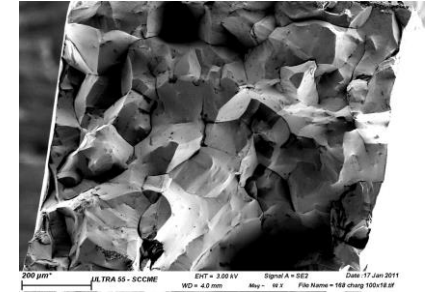
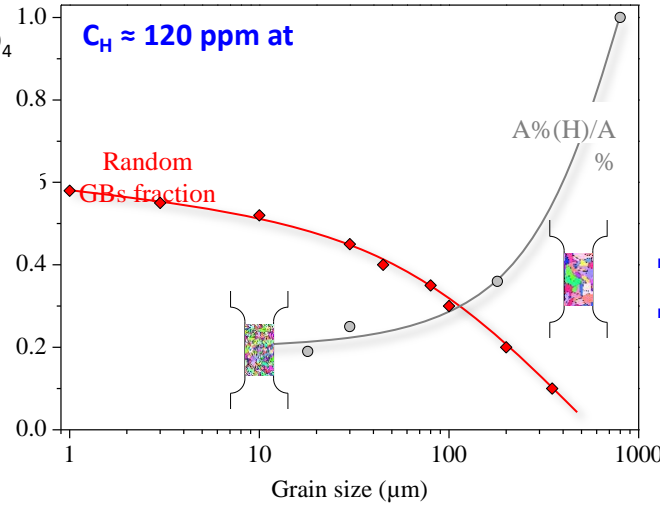
Essais de traction sur des éprouvettes de nickel polycristallin pré-chargées en H



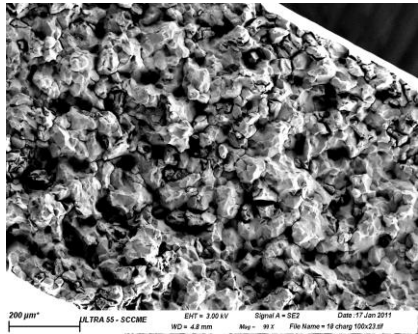
eutectic $\{NaHSO_4, H_2O\}$: $KHSO_4$
 $E = -600mV/SSH$
 $T = 423 K$
 Time : 3 heures



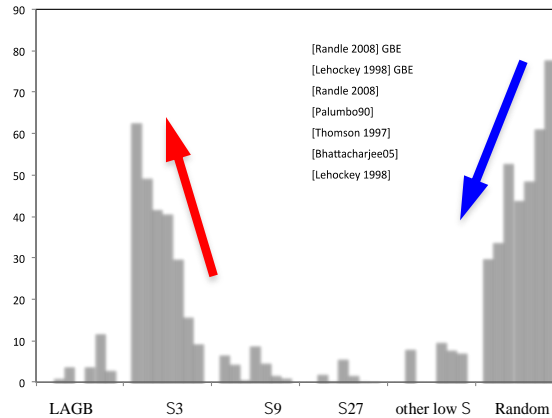
18 μm



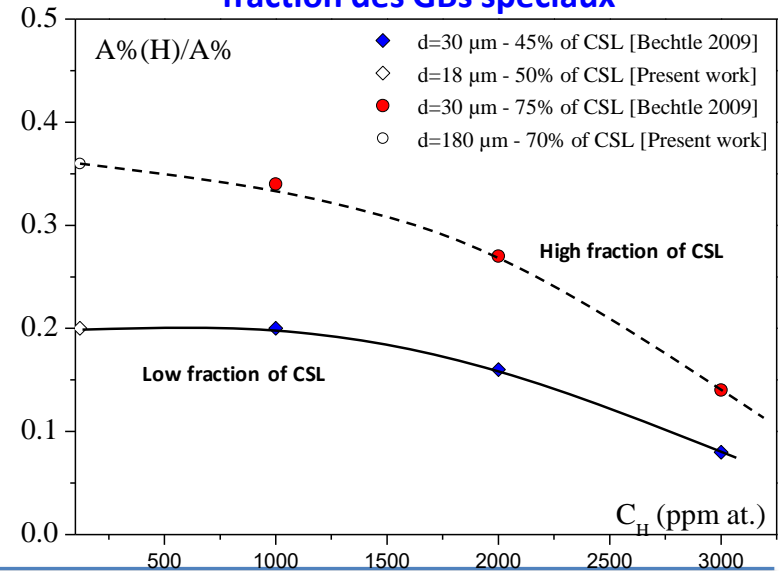
- ++ GBs Généraux \rightarrow -- du ratio de ductilité
- La rupture est fragile et purement intergranulaire



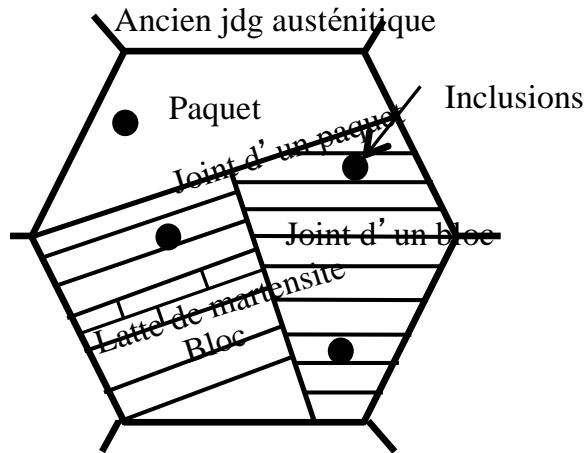
GBE pour réduire la fraction des GBs Généraux



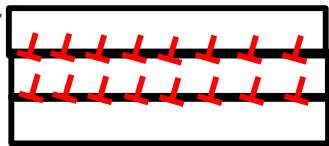
L'impact de la concentration de H et la fraction des GBs spéciaux



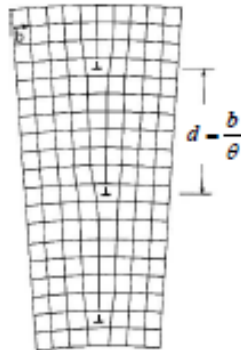
Caractérisation des structures martensitiques



GND

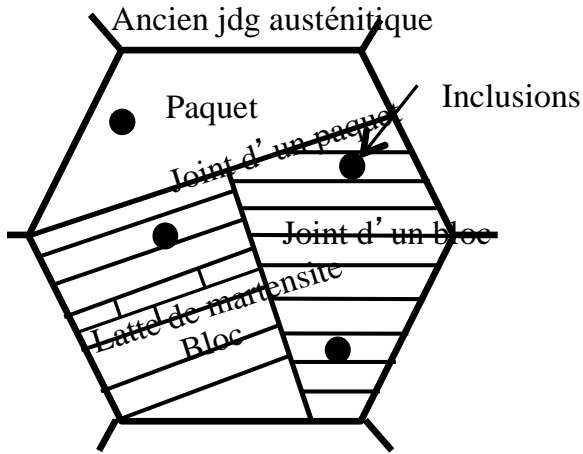


dislocations nécessaires pour accommoder les désorientations entre lattes



• = Dislocation coin

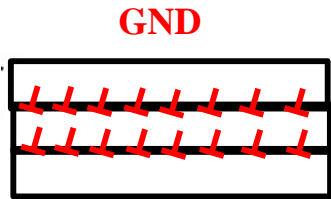
$\theta < 5^\circ$ pour les martensitiques



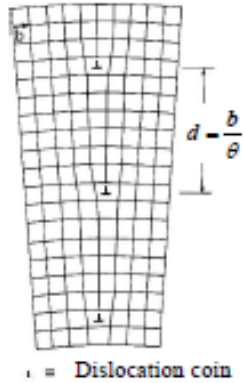
QTM Phase :
Ferrite



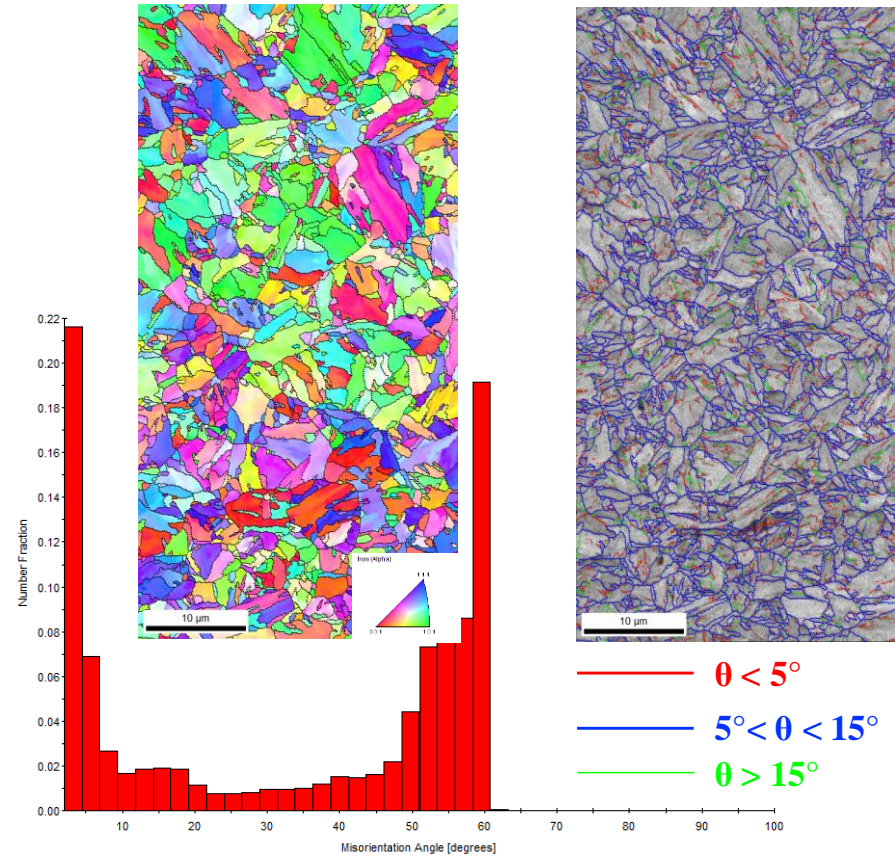
utilisée dans la littérature pour les QTM



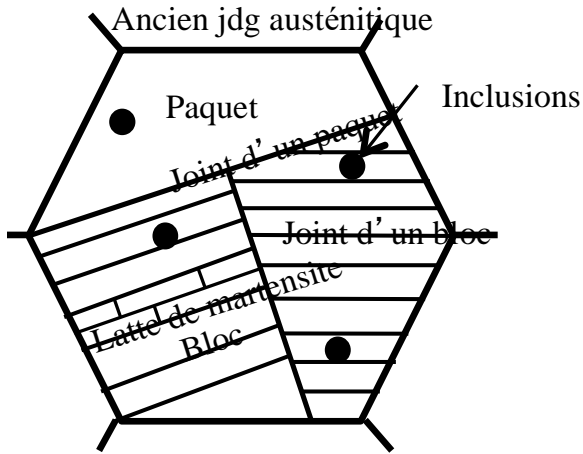
dislocations nécessaires pour accommoder les désorientations entre lattes



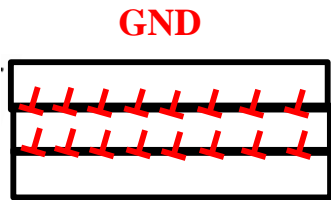
$\theta < 5^\circ$ pour les martensitiques



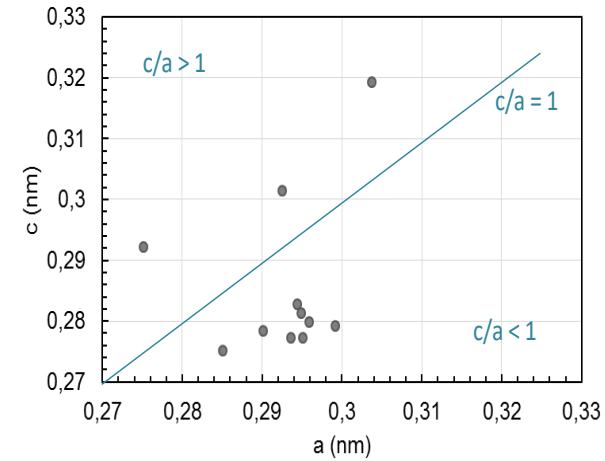
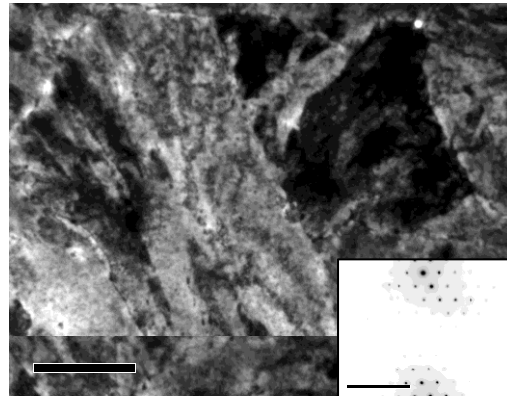
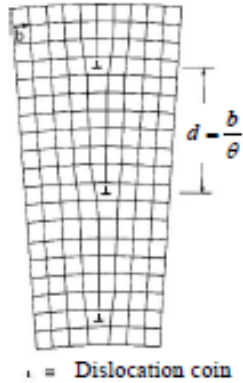
Faible fraction des joints de lattes → faible densité de GND ?



TEM → Diffraction → a, c



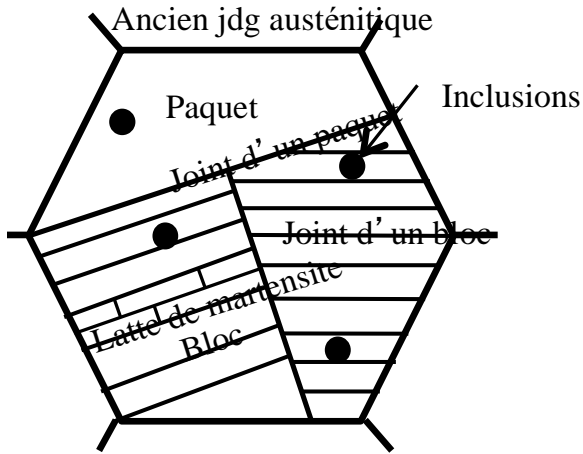
dislocations nécessaires pour accommoder les désorientations entre lattes



$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{1}{c^2} l^2$$

$\theta < 5^\circ$ pour les martensitiques

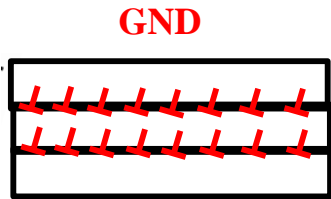
Structure quadratique → bien martensite



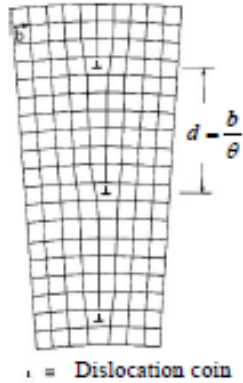
QTM Phase :
Ferrite



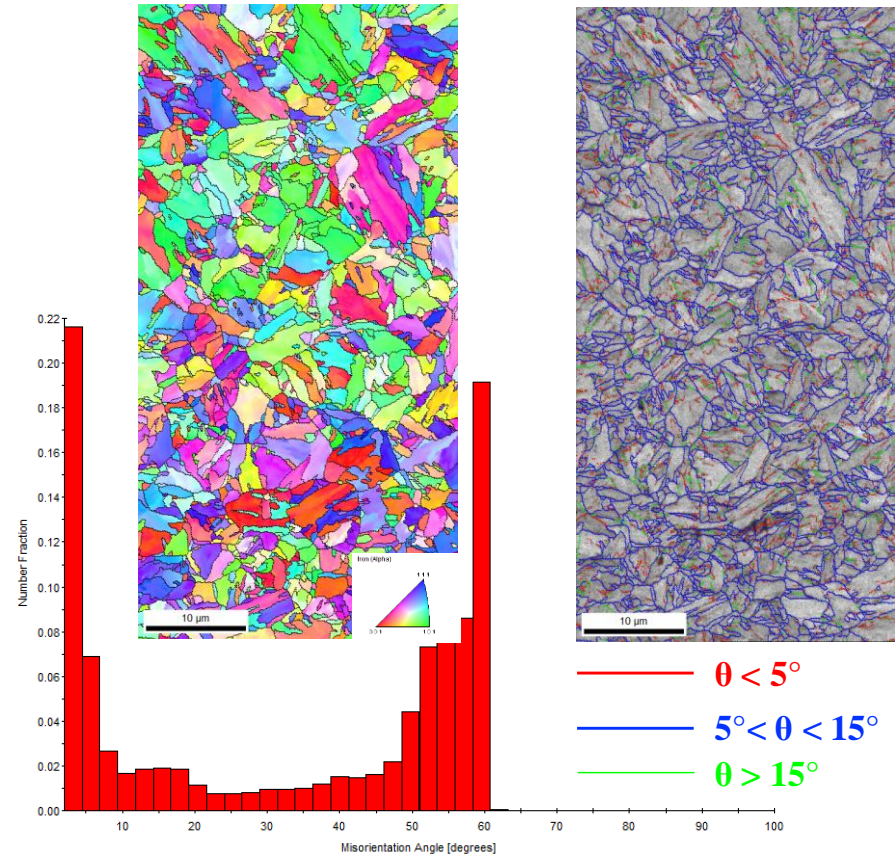
utilisée dans la littérature pour les QTM



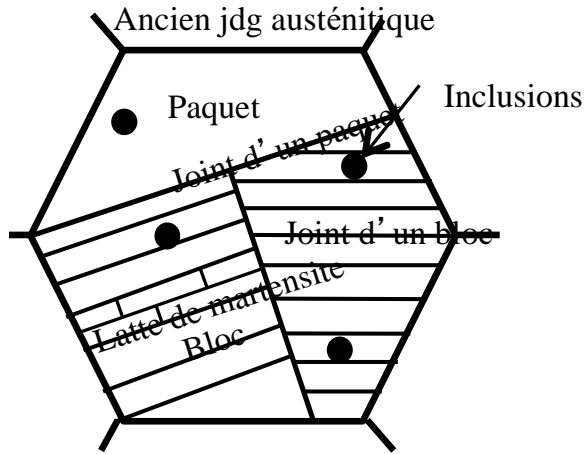
dislocations nécessaires pour accommoder les désorientations entre lattes



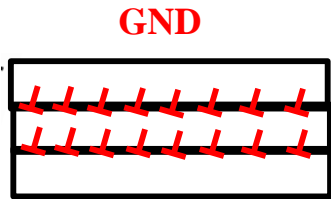
$\theta < 5^\circ$ pour les martensitiques



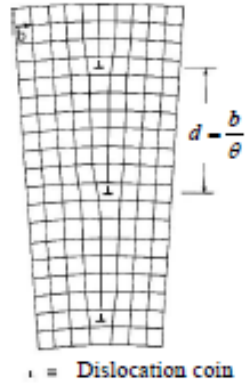
Faible fraction des joints de lattes → faible densité de GND ?



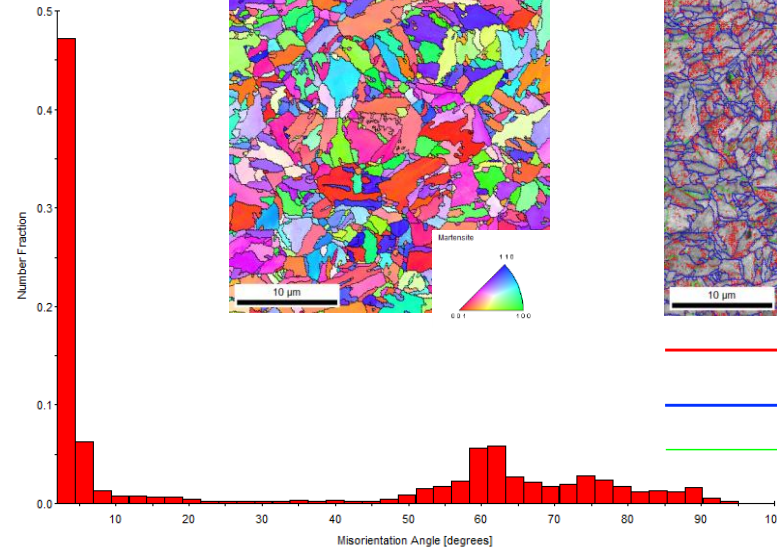
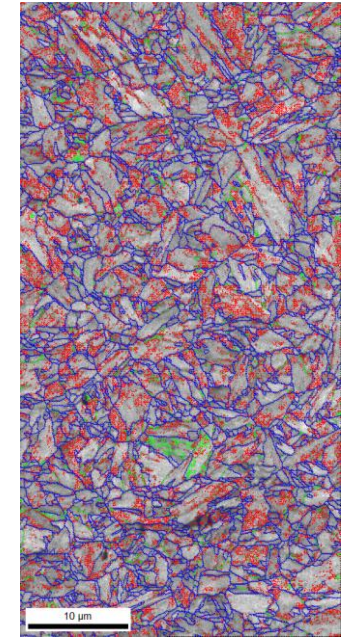
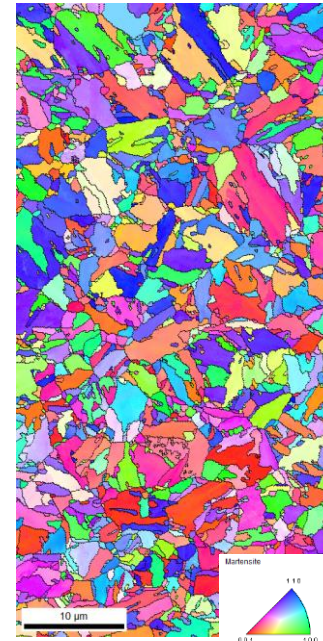
Phase : Martensite $c/a=1.03$



dislocations nécessaires pour accommoder les désorientations entre lattes

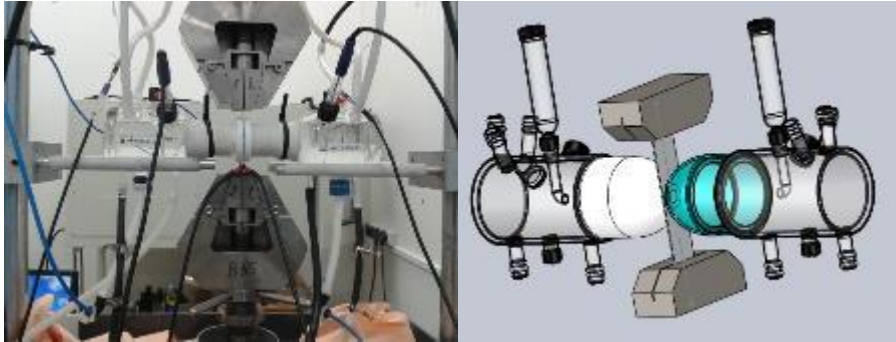


$\theta < 5^\circ$ pour les martensitiques

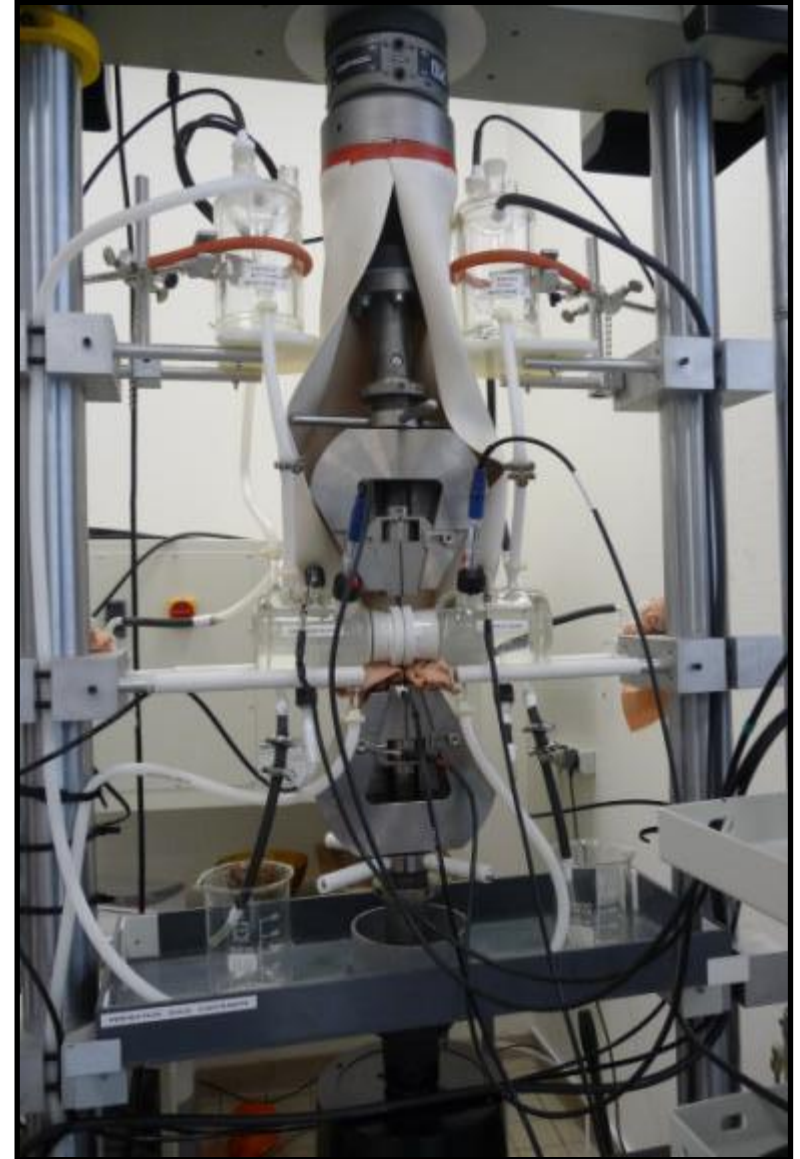
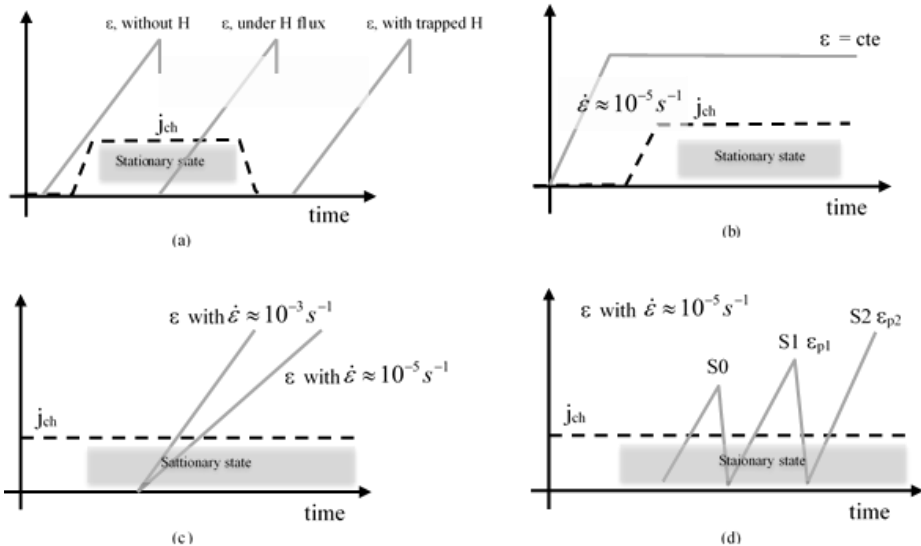


Conséquences

Design de la perméation sous contrainte



Different tests : (J , ϵ) vs temps

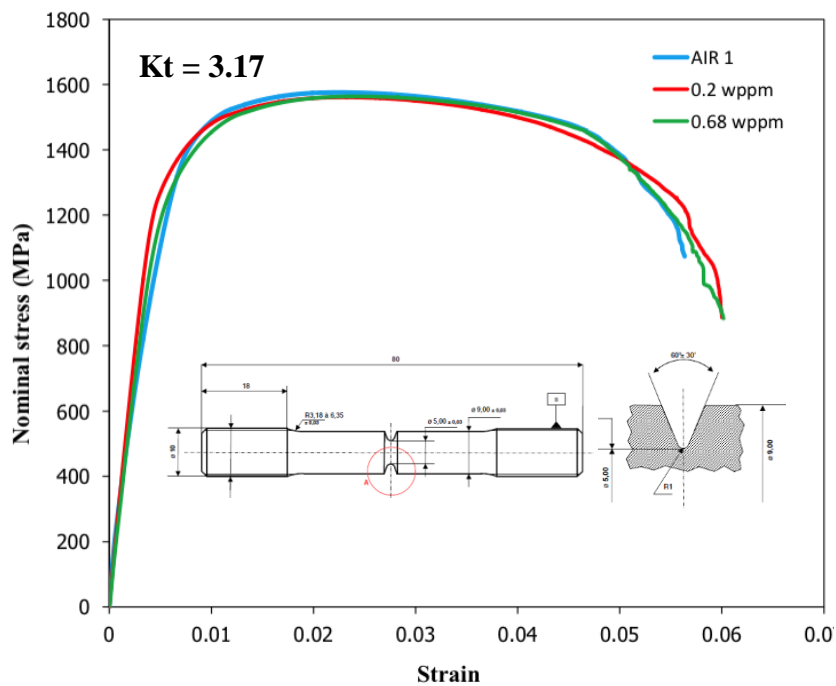


HYDROGÈNE/ÉTAT DE CONTRAINTE : L'IMPACT DES ÉTATS MÉCANIQUE ET DE H

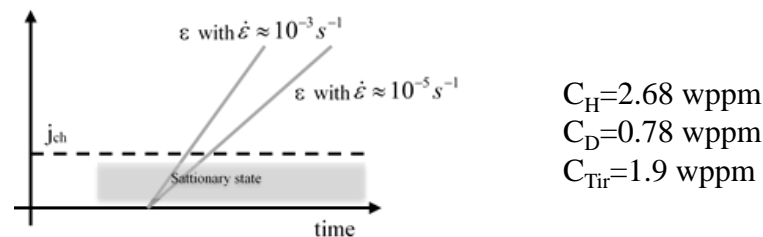
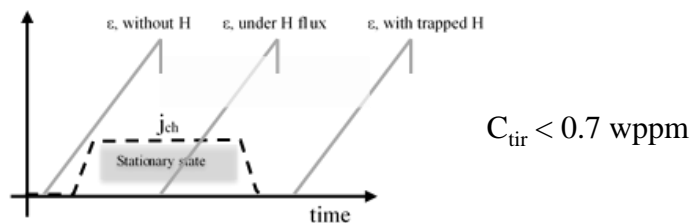
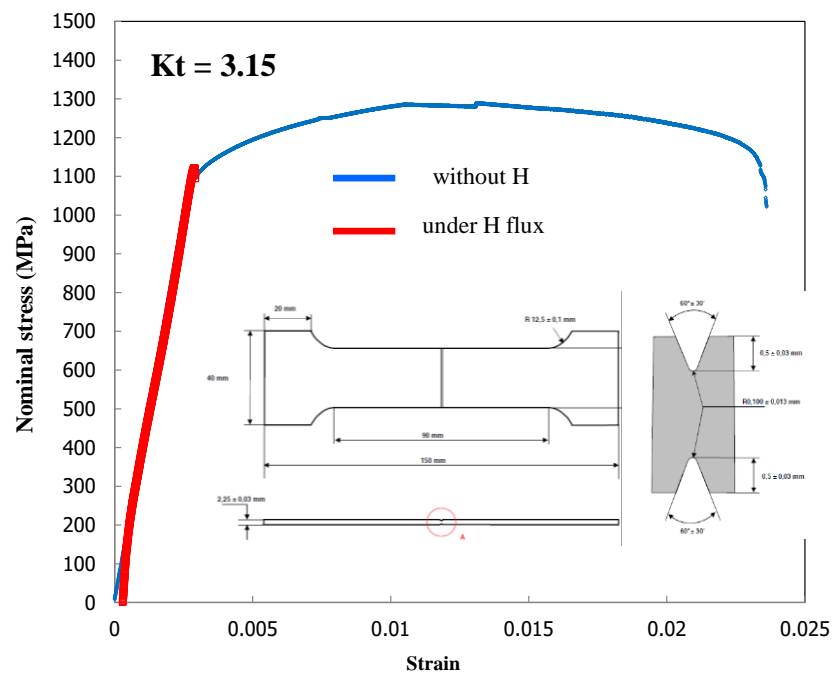
L. Cupertino, PhD (2017-2020)

Two types of sample design: example of V - notch

Pre-charging (C_{Tr})



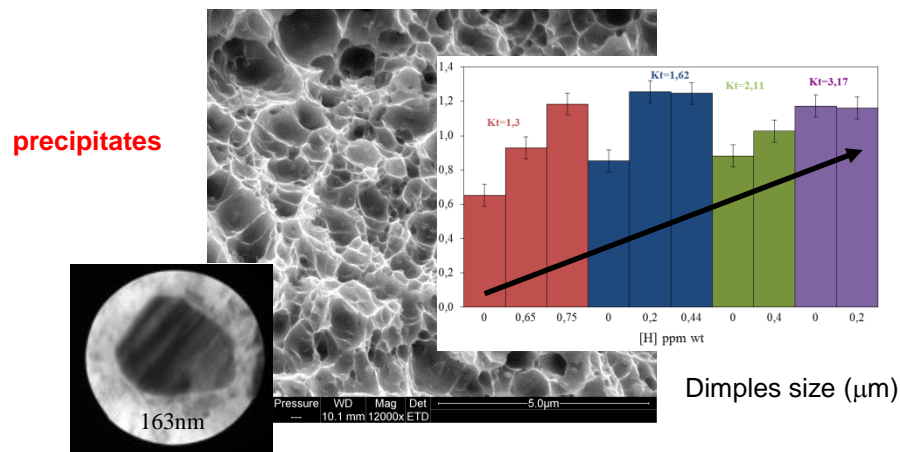
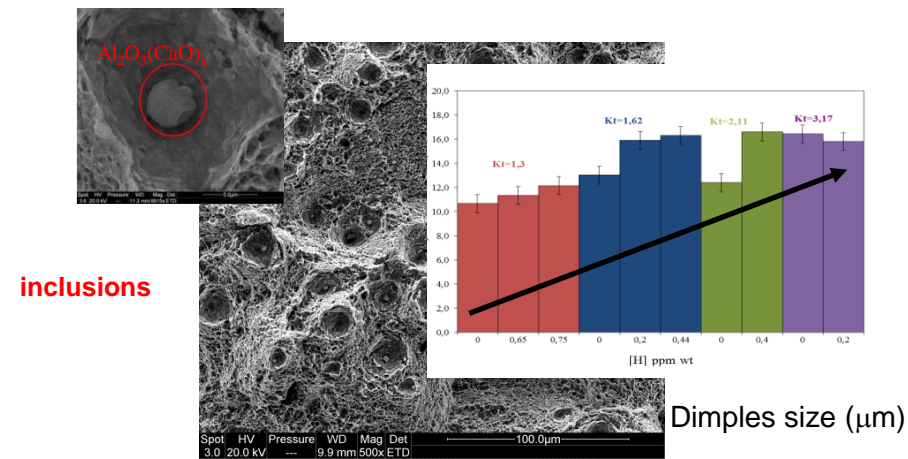
Under hydrogen flux (C_L, C_{Tr}, C_{Tir})



D. Guedes PhD 2015

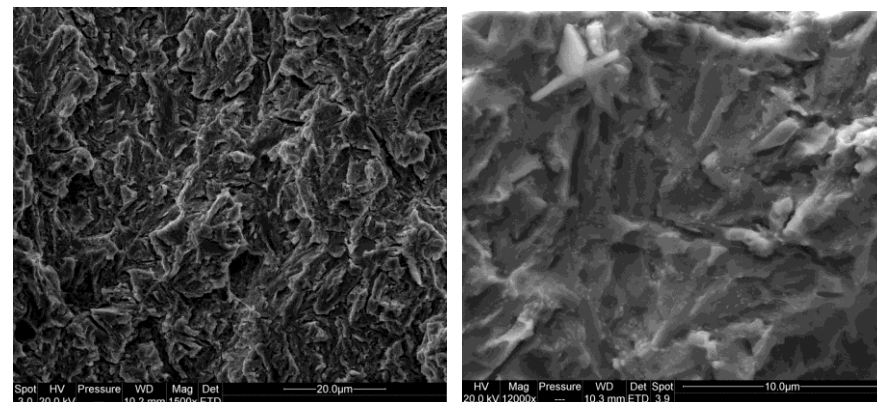
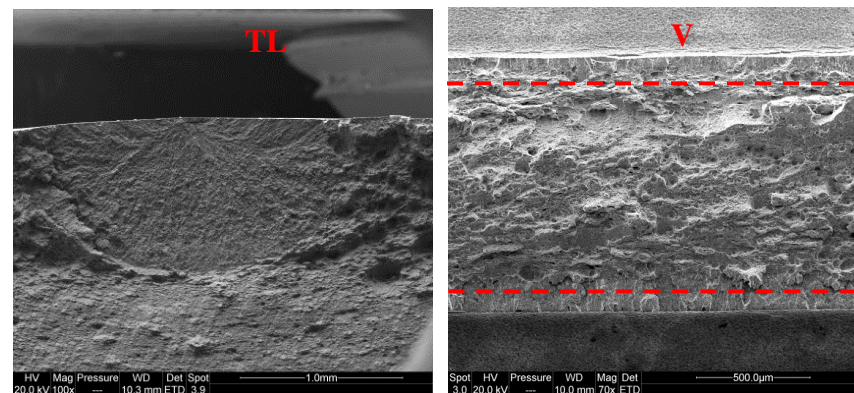
* C_D diffusive hydrogen = C_L+C_{Tr}

Rupture ductile (pre-chargé) en relation avec C_{Tir}

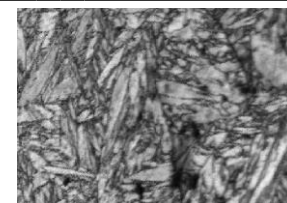


H favorise la croissance des cupules

Rupture fragile (sous flux de H) en relation avec C_D



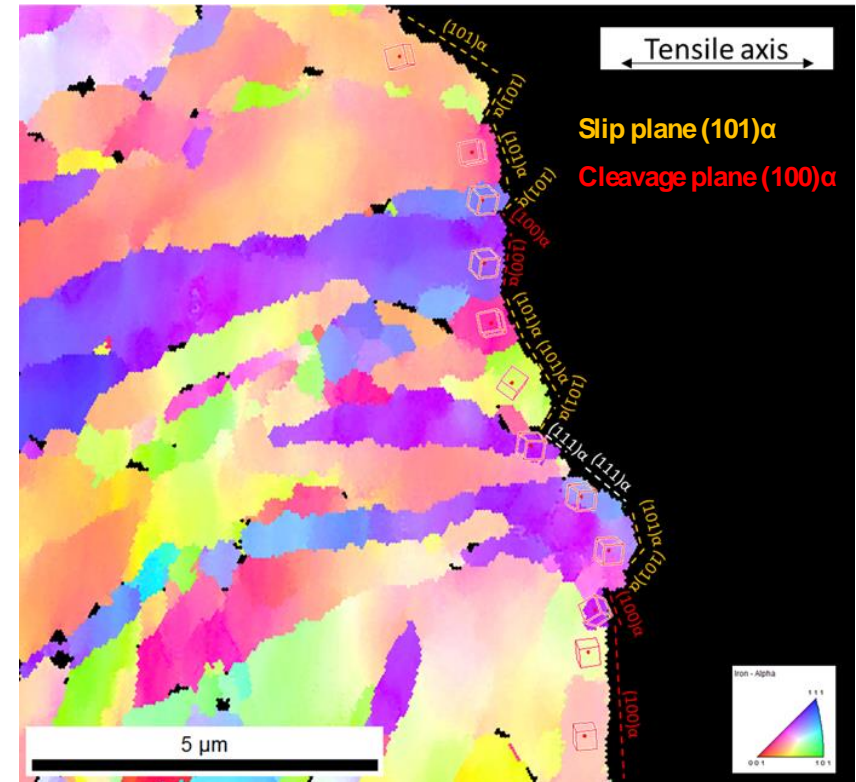
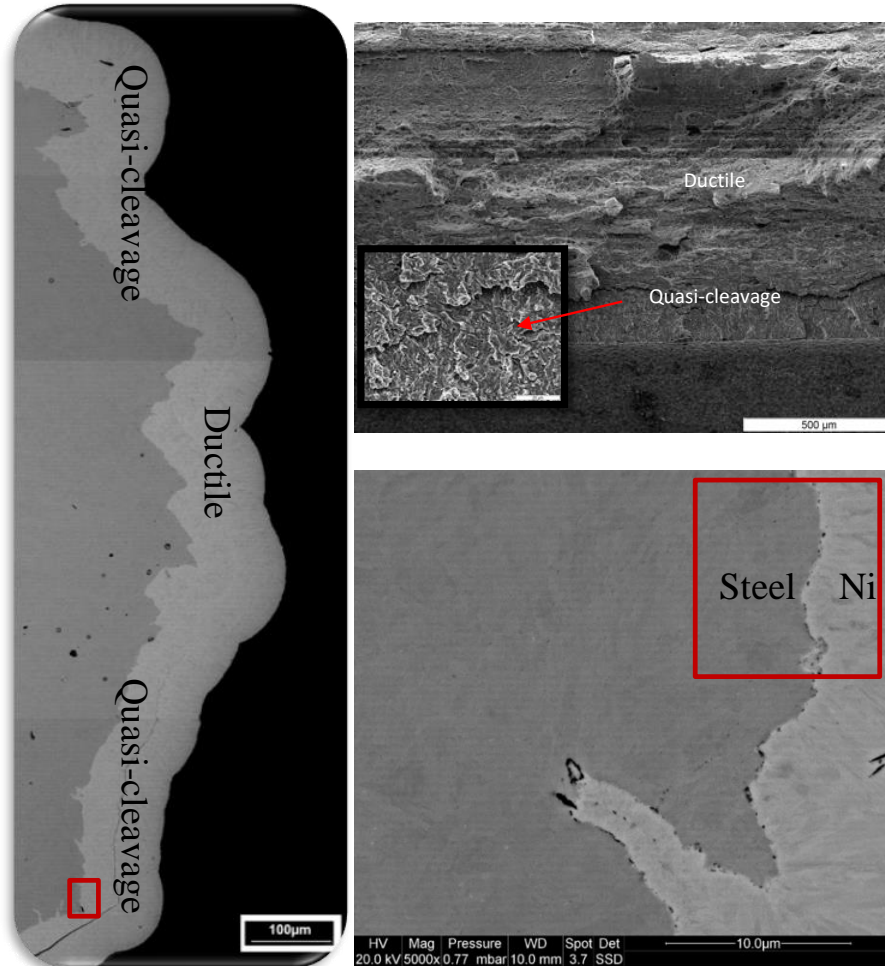
H favorise la décohesion aux interfaces



RUPTURE FRAGILE : LOCALISATION DE L'ENDOMMAGEMENT PAR EBSD

EBSD et la surface de rupture (VM110 V-entaille testé sous flux d'hydrogène à -20 mA/cm^2)

L. Cupertino, PhD (2017-2020)



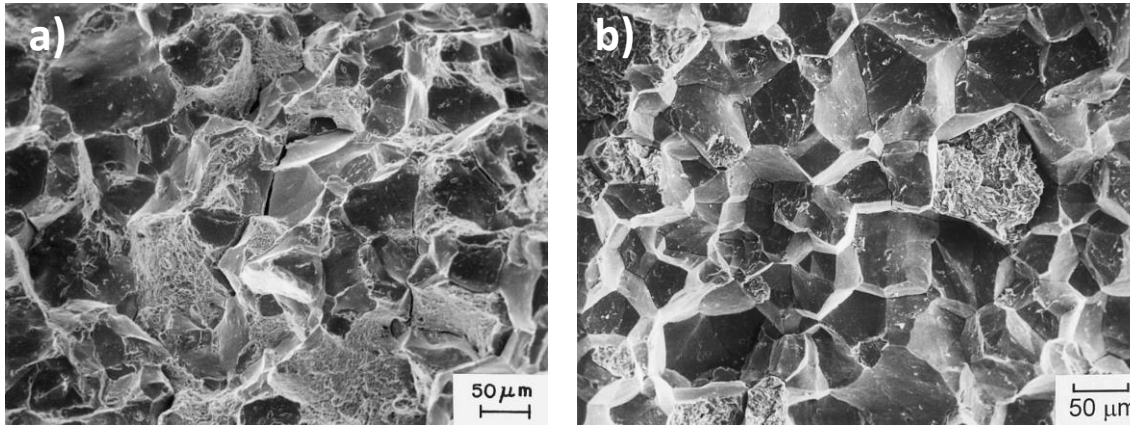
In the performed scans more than 60% of the blocks at the quasi-cleavage fracture region have their slip planes - family (101)α - parallel to the fracture surface.

→ La plasticité joue-t-elle un rôle important dans la fragilisation par l'hydrogène pour cet acier !?

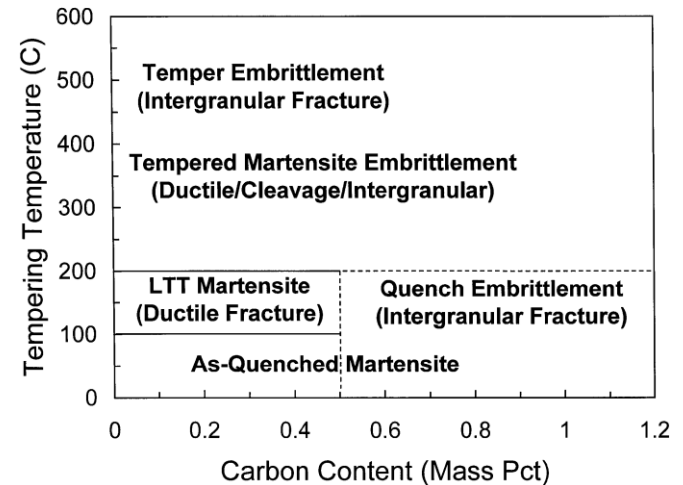
Caractérisation des modes de rupture assistée par H

H → rupture intergranulaire fragile ?

G. Krauss, Metall. Mater. Trans., B 32 (2001), 205



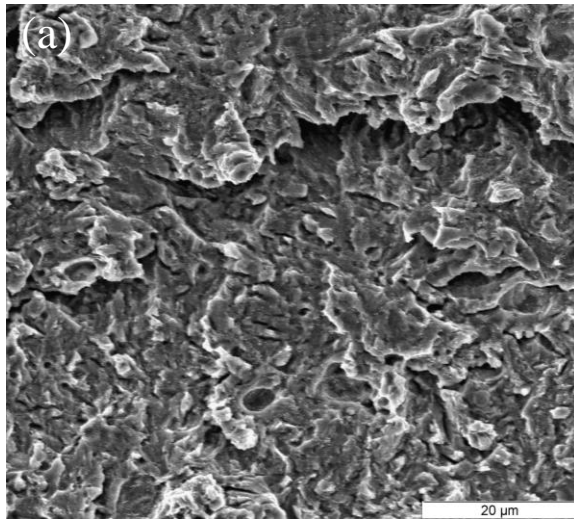
Rupture fragile intergranulaire observée pour de faible teneur en carbone en présence de phosphore (a) (QT AISI 4340, 0.03 ppm wt de phosphore) et pour de forte teneur en carbone (b) (QT 52100)



Types de rupture en traction simple, en fonction de la température de revenu et de %C dans les aciers faiblement alliés

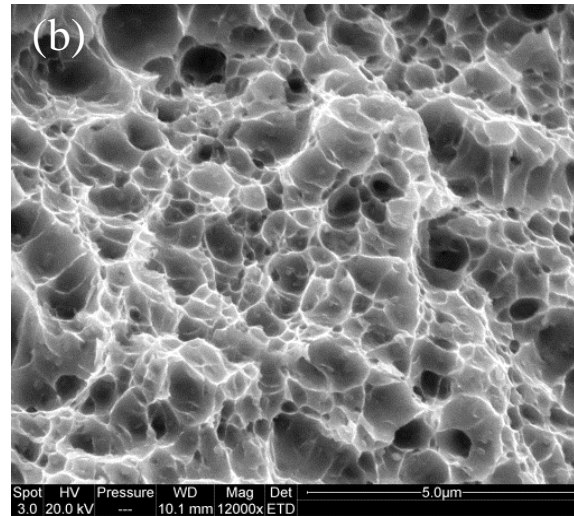
Les principaux modes d'endommagement associés à l'hydrogène

Quasi-clivage fragile



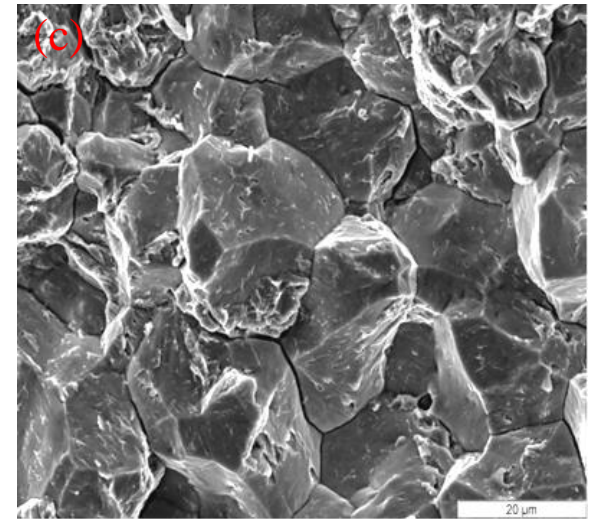
Acier martensitique
Chargement sous flux
Eprouvettes lisse

Ductile avec cupules



Acier martensitique
Pré-chargé en hydrogène
Dégazage → H piégé
Eprouvette lisse

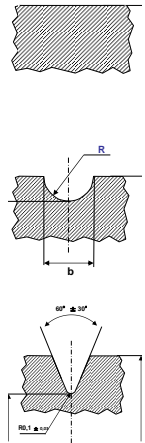
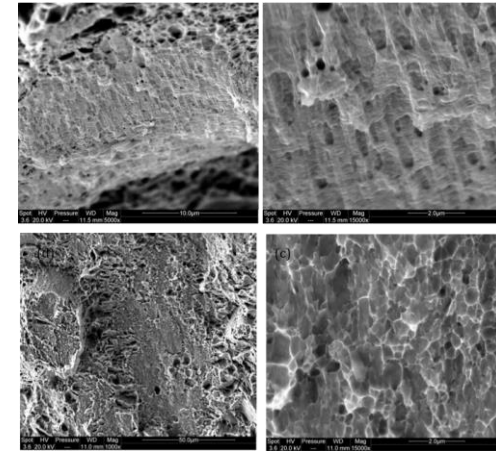
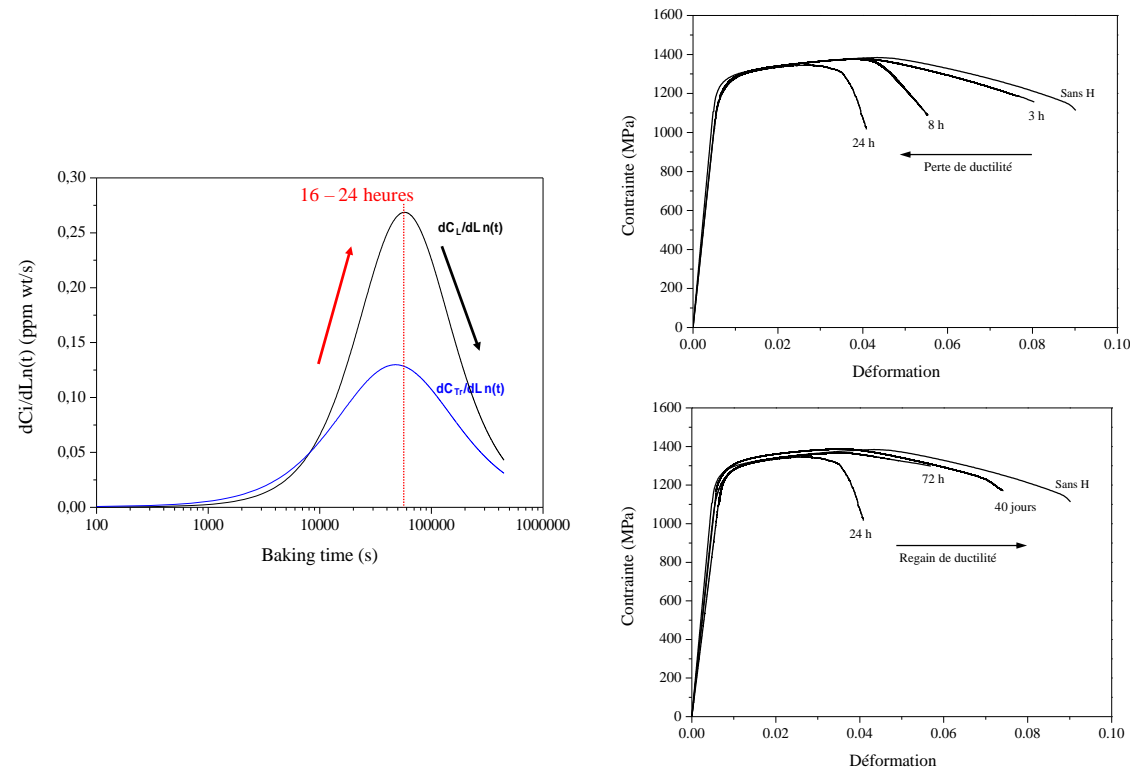
Intergranulaire fragile



Acier martensitique
Pré-chargé en hydrogène
Pas de dégazage
Eprouvette entaillée en V

Application :

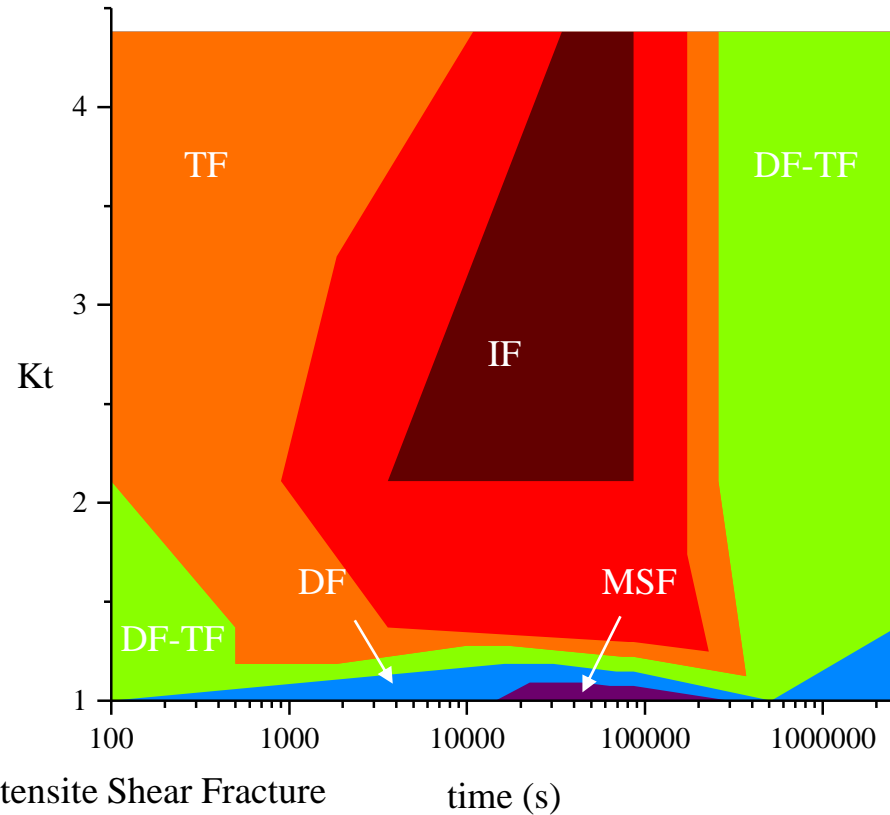
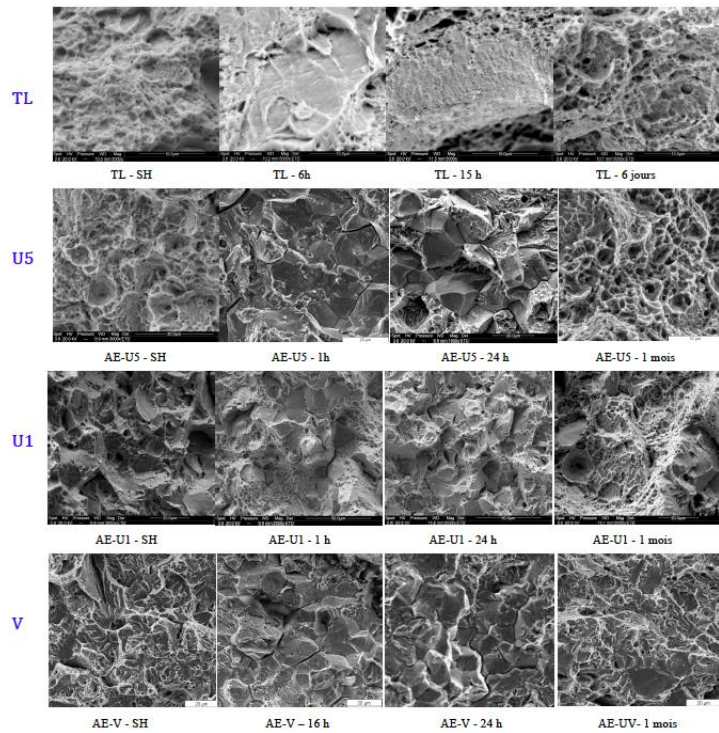
Impact du processus de dégazage sur le comportement mécanique d'un acier martensitique



Deux exemples de **rupture fragile intra-granulaire** (a,b) et (c,d). Dans chacun des cas les grandissements les plus importants (b et d) illustrent une rupture de **quasi-clivage à l'échelle des lattes de martensite (MSF)** (de l'ordre de 300 nm de large). (désorption de 15 heures)

Application :

Impact du processus de dégazage sur le comportement mécanique d'un acier martensitique



MSF Martensite Shear Fracture
DF Dimple Fracture
TF Transgranular Fracture
IF Intergranular Fracture

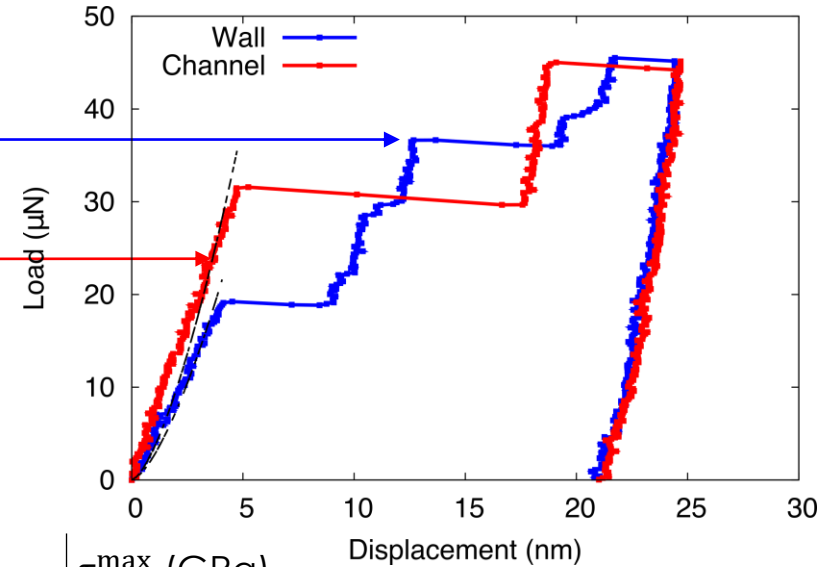
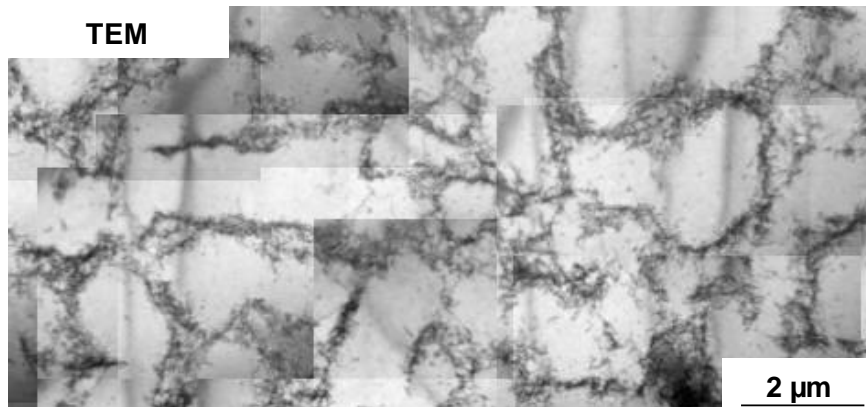
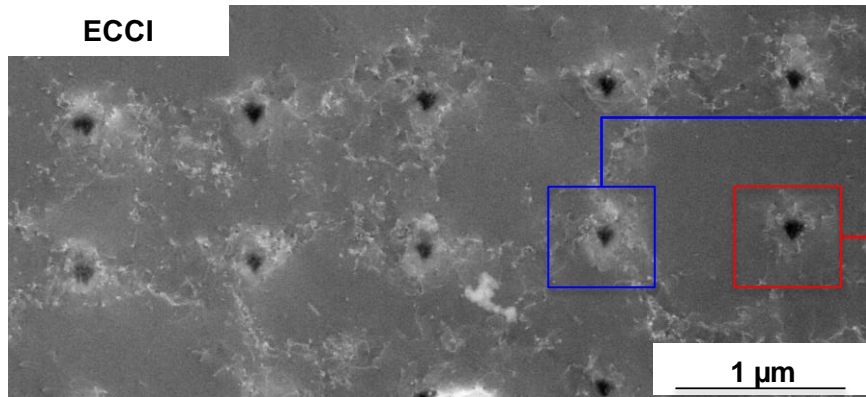
Les caractérisations MEB-EDS-EBSD nous ont apportées des informations concernant :

- La chimie, taille et distribution des inclusions
- La texture, taille de grain, phases
- Nature des joints de grains, lattes et blocs de martensite, ex- γ
- Estimer les densités de dislocations intrinsèques
- Identifier les modes de ruptures (fractographie)

Difficultés rencontrées :

- Préparation de surface : choix des méthodes (en fonction du matériau)
- Enrobage (cross-section)
- Identification d'un rapport c/a moyen pour les martensitiques
- Contamination des faciès de rupture : **solution trouvée !!!**

Nano-indentation tests linked with ECCI* observations on cyclically pre-strained sample



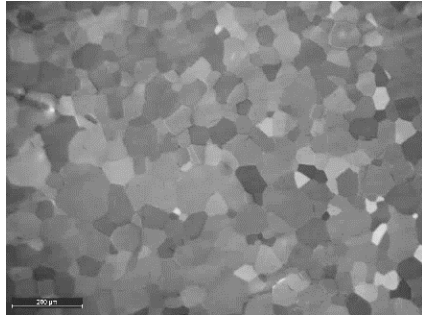
	τ_{rss}^{max} (GPa)	
Wall	3.50	} → gap > 20% observable on both indents
Channel	4.56	

$\tau_{rss_w}^{max}$ **smaller** due to more nucleation sources^[1]
 $\tau_{rss_c}^{max}$ **larger** because of the increase of the yield stress^[1]

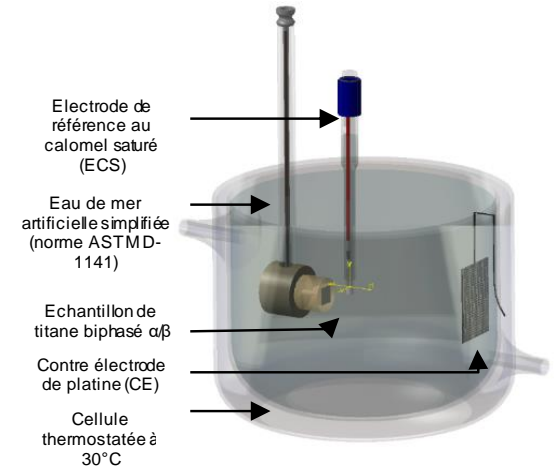
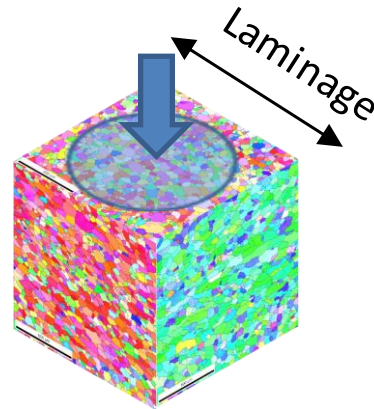
↳ **Statistical study on the other samples**

*Electron Contrast Channeling Imaging
 [1] H. Bei, Y. Z. Xia, R. I. Barabash, Y. F. Bei; Scripta Materialia 110; 2016

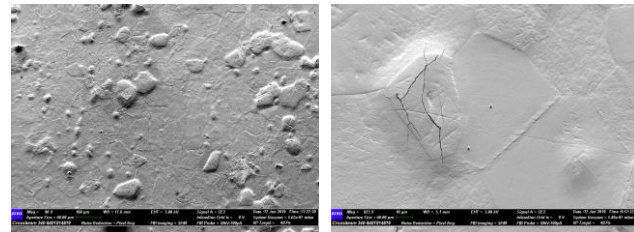
T40



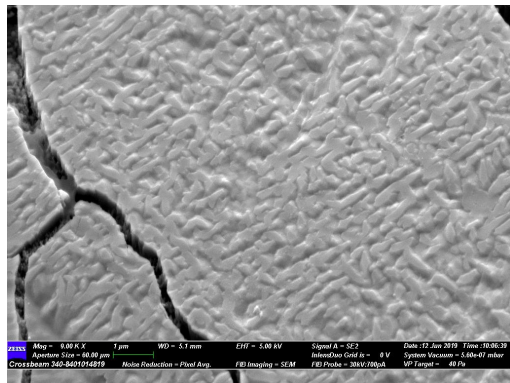
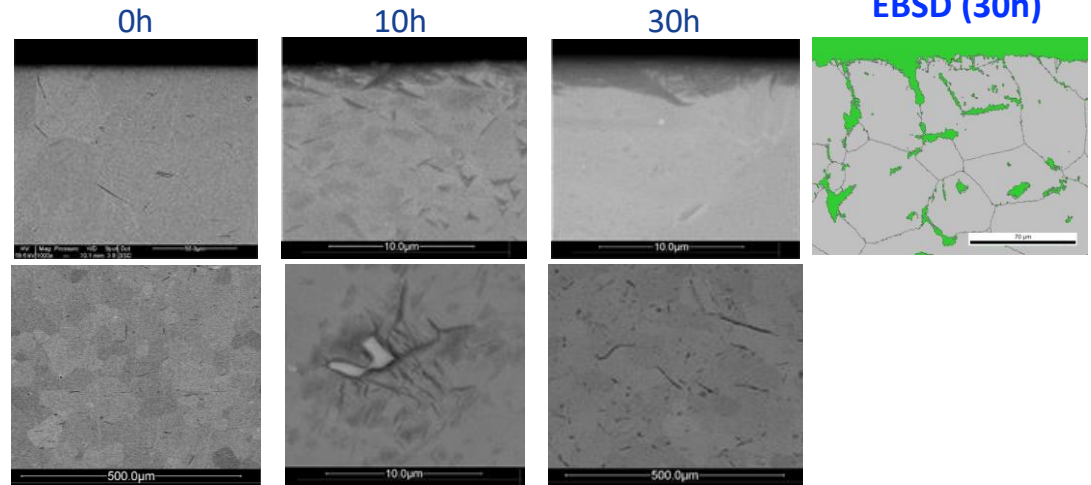
Chargement H sur la face laminée



Surface



Cross-section





***Merci beaucoup pour votre
attention !***