



# ÉTUDE DU NICKEL HYDROGÉNÉ

J. Leteurtre

► **To cite this version:**

J. Leteurtre. ÉTUDE DU NICKEL HYDROGÉNÉ. Journal de Physique Colloques, 1966, 27 (C3), pp.C3-109-C3-113. <10.1051/jphyscol:1966314>. <jpa-00213124>

**HAL Id: jpa-00213124**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00213124>**

Submitted on 1 Jan 1966

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## ÉTUDE DU NICKEL HYDROGÉNÉ

par J. LETEURTRE

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses.

**Résumé.** — Alors que le nickel pur a une très grande énergie de faute d'empilement ( $\sim 450$  erg/cm<sup>2</sup>), très peu d'hydrogène introduit par trempe après chauffage à 1 200 °C dans de l'argon hydrogéné (la quantité d'hydrogène introduite ne dépasse pas 10 ppm), abaisse cette énergie de faute à moins de 20 erg/cm<sup>2</sup>. Le nickel déformé par cyclage thermique en présence d'hydrogène montre de nombreuses macles et fautes d'empilement. On a aussi observé fréquemment des croisements de fautes d'empilement.

**Abstract.** — The stacking fault energy of pure nickel is very high, since it is estimated to be between 200 and 500 erg/cm<sup>2</sup>. If very small quantities of hydrogen are introduced in nickel by quenching experiments, the stacking fault energy is greatly reduced. Then, dislocations become widely extended and crossing of faults are often observed.

1. **Introduction.** — Nous présentons les résultats préliminaires d'une étude par microscopie électronique du comportement de l'hydrogène en solution solide dans le nickel, et de son interaction avec les dislocations.

Le nickel peut absorber beaucoup d'hydrogène : pour une pression d'hydrogène de 1 atm., l'énergie de dissolution est 0,13 eV [1] ; selon Sieverts [2], à 1 450 °C la solubilité atteint  $9 \times 10^{-4}$  atomique, c'est-à-dire environ 10 protons pour 1 lacune, à l'équilibre, près du point de fusion, sous une pression d'hydrogène de 1 atm.

Comme les lacunes, l'hydrogène peut s'introduire en sursaturation par trempe [1]. On sait [3] qu'une fois dissous, l'hydrogène cède son électron au nickel. Le proton est très petit : il ne cause pas d'effet de taille ; de plus il est très mobile, beaucoup plus mobile qu'une lacune (les énergies d'activation pour la migration sont respectivement 0,39 eV ou 0,44 eV selon les auteurs [1], [4] pour le proton et 1,5 eV pour la lacune dans le nickel [5]. En plus de la solution solide, il existe aussi un hydrure de composition variable jusqu'à NiH<sub>0,7</sub> mais ce dernier n'est observé que dans le nickel chargé électrolytiquement : il n'est en équilibre, à température ambiante que sous une pression d'hydrogène de  $2 \times 10^4$  atmosphères [6].

2. **Description des expériences.** — L'énergie d'activation pour la migration des protons nous avait fait penser qu'une vitesse de trempe assez forte était nécessaire pour tremper l'hydrogène dissous à haute température. Aussi avons-nous monté l'appareil représenté sur la figure 1, dans l'intention d'étudier l'effet de l'hydrogène dissous sur la nucléation des

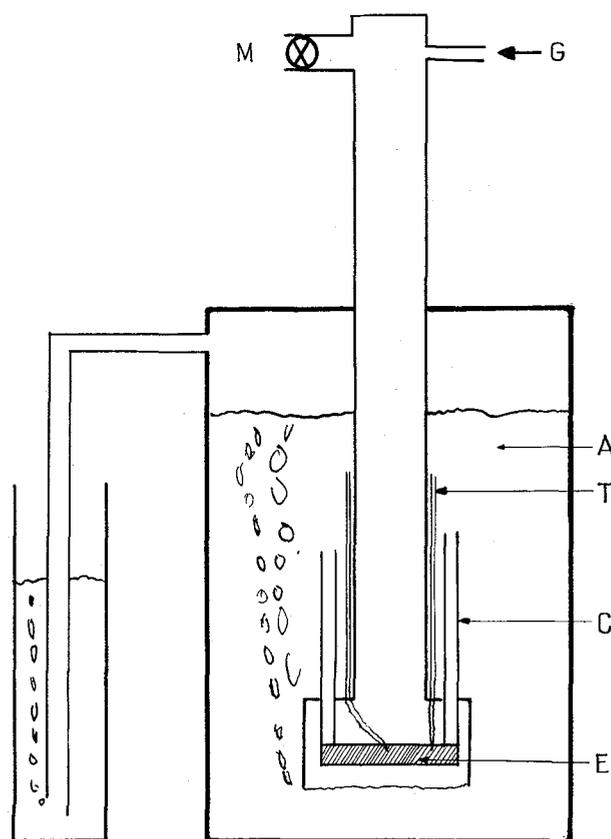


FIG. 1. — Schéma de l'appareil pour étudier l'interaction de l'hydrogène en solution solide et des dislocations dans le nickel.

A, argon liquide. — T, thermocouples. — C, amenées de courant de chauffage. — E, échantillon. — M, échappement, mise à l'air. — G, gaz (voir le texte, § 2).

boucles de dislocations formées par le rassemblement des lacunes lors d'un revenu après trempe.

Des rubans de nickel très pur (nickel d'origine Mapren, ayant subi trois passes de fusion de zone, dont la teneur en impuretés est : C < 15 ppm, Fe < 10 ppm, Si = 5 ppm, H non détectable, O = 0,5 ppm, N = 0,3 ppm) de 0,08 mm d'épaisseur ont été chauffés au-dessus d'un bain d'argon liquide. L'atmosphère gazeuse dans laquelle l'échantillon est chauffé est soigneusement contrôlée : il s'agit soit d'argon purifié par passage dans un four contenant du magnésium, soit d'argon hydrogéné (10 % d'hydrogène ; 5 ppm d'oxygène et 5 ppm d'eau au maximum), soit encore d'hydrogène purifié par passage dans un piège refroidi par l'azote liquide. Ce gaz qui circule avec un faible débit, refoule l'argon liquide jusqu'au bas de la cloche où se trouve l'échantillon ; celui-ci est donc en légère surpression, de l'ordre de 50 g/cm<sup>2</sup> ; il est chauffé par effet Joule avec du courant alternatif, ce qui permet la mesure de sa température par des thermocouples directement soudés sur lui. Pour tremper, il suffit de mettre l'arrivée de gaz en communication avec l'atmosphère et de couper simultanément le courant de chauffage. L'argon liquide se précipite sur l'échantillon. Cependant, la faible chaleur latente de vaporisation de l'argon provoque une caléfaction importante malgré la grande vitesse du liquide par rapport à l'échantillon ; aussi la vitesse maximum de trempe, mesurée par un thermocouple, est 1 500°/s dans ces conditions.

Cette vitesse de trempe est probablement insuffisante pour retenir les lacunes qui étaient en équilibre thermodynamique à haute température ; cependant si les lacunes ont eu le temps de s'annihiler sur les différents puits, par contre l'hydrogène a été retenu dans le réseau comme l'ont montré deux analyses concordantes faites sur deux échantillons ayant subi des trempes identiques. Outre ces analyses, l'aspect micrographique du nickel ainsi trempé après avoir été chauffé en présence d'hydrogène, est très inhabituel et montre que l'hydrogène est piégé : sur la figure 3, le nickel trempé de 1 200° en atm. d'hydrogène, exhibe des dislocations dissociées et une micro-macle sur la macle. Deux nœuds de dislocations sont étalés et permettent d'estimer l'énergie de faute, selon la formule

$$\gamma = \frac{\mu b^2}{8\pi\sqrt{3}} \cdot \frac{\lambda}{y} \approx \frac{0,3 \mu b^2}{y}$$

[7] où y est le rayon du cercle inscrit dans le nœud étalé ; on trouve  $\gamma \approx 30 \text{ erg/cm}^2$ .

Au contraire les échantillons chauffés en l'absence

d'hydrogène, puis plongés dans l'argon liquide, ne présentent rien de caractéristique, si ce n'est quelques dislocations.

En effet le jet de l'argon liquide est assez violent pour écrouir un peu l'échantillon qui n'est qu'un ruban mince.

Devant cette situation, nous avons décidé de forcer l'écrouissage en multipliant les « trempes » : des échantillons ont été cyclés 10 fois ou 30 fois entre 1 250 °C et l'argon liquide. Après ce traitement, ils sont amincis et examinés par transmission dans un microscope électronique Siemens.

**3. Résultats des expériences.** — 1) Si l'atmosphère gazeuse pendant le chauffage à 1 250° est constituée d'argon pur, après traitement, le nickel apparaît bien polygonisé. Les figures 2 montrent des sous-

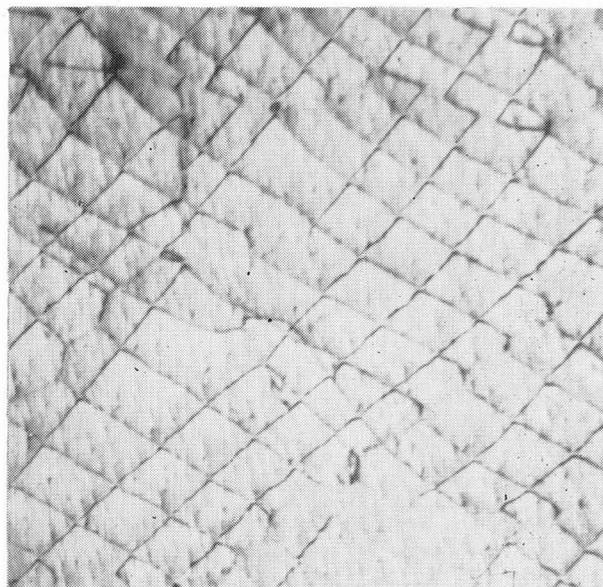


FIG. 2 — Nickel chauffé à 1 250° dans l'argon pur et trempé dans l'argon liquide : 30 cycles chauffage + trempe. L'échantillon est très polygonisé ; les nœuds de dislocations ne sont pas étalés.

joints bien développés ; les nœuds des dislocations ne sont pas dissociés. Ceci s'explique tout à fait : l'énergie de faute du nickel est connue pour être très élevée : Thornton et al [8] avaient calculé d'après la texture de déformation du nickel une énergie de faute voisine de 225 erg/cm<sup>2</sup>. Eddington et Smallman [9] ont confirmé cette estimation en corrélant l'énergie de faute à la contrainte d'apparition du stade 3 de l'écrouissage des monocristaux : ils ont proposé pour le nickel  $\gamma = 450 \mp 90 \text{ erg/cm}^2$ .

2) Au contraire, si l'atmosphère gazeuse qui baigne l'échantillon pendant son chauffage contient de l'hy-

drogène, après 10 cycles entre 1 250° et l'argon liquide, l'allure micrographique du nickel est totalement transformée (Fig. 4 et suivantes). Le métal est considérablement maclé et les dislocations sont en général fortement dissociées dans les divers plans (111). Aussi

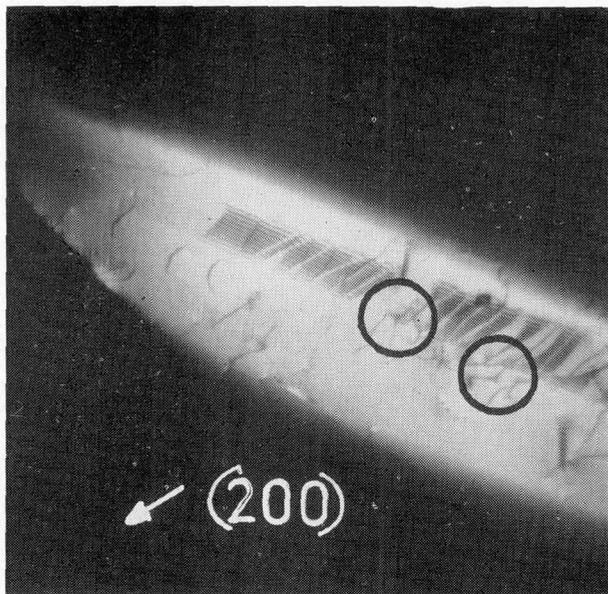


FIG. 3 — Nickel chauffé à 1 250° dans l'argon hydrogéné puis trempé dans l'argon liquide  
Image fond noir.  $g = (200)$

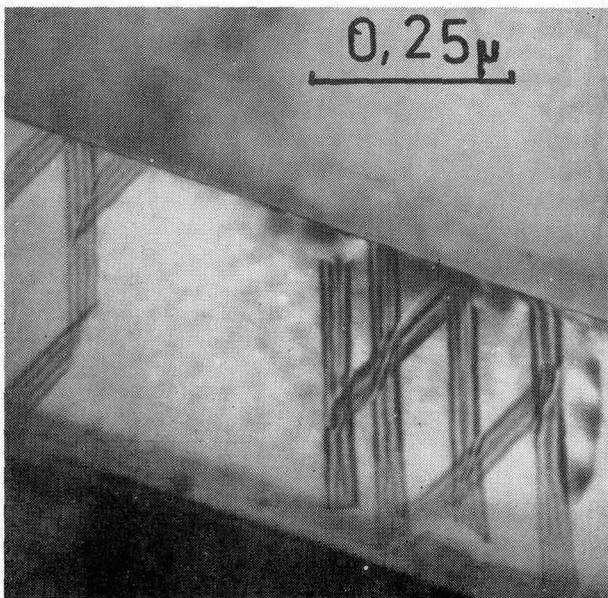


FIG. 4. — L'opération chauffage en atmosphère d'hydrogène, puis trempé dans l'argon liquide a été répétée 10 fois. Les défauts plans se sont considérablement développés.

observe-t-on souvent des croisements de fautes. Un précipité plan d'hydrure donne le même type de contraste : de toute façon, il s'agit bien d'un hydrure, mais celui-ci est stabilisé par la faute d'empilement.

Les figures 5 et 6 montrent la même zone en fond

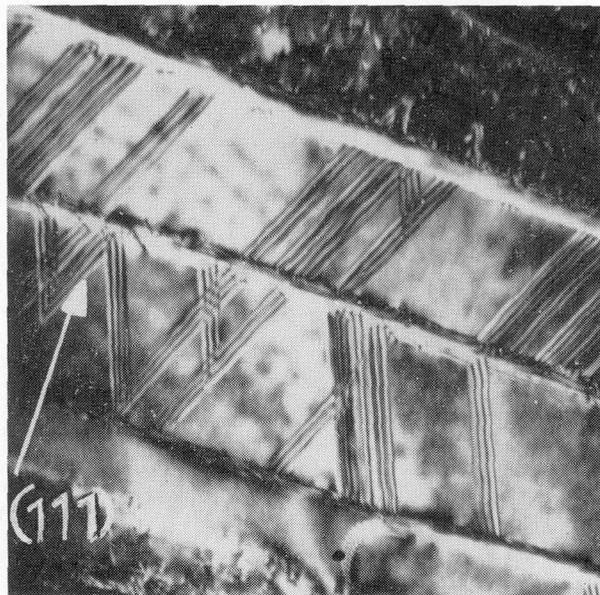


FIG. 5 : Fond noir (111)

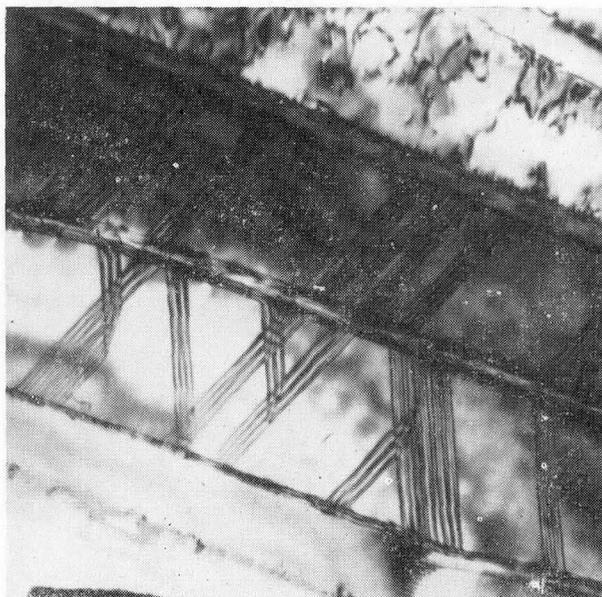


FIG. 6 : Fond clair correspondant. L'échantillon présente de nombreuses macles et ses dislocations sont largement dissociées dans les divers plans (111).

Noter que la faute d'empilement indiquée par la flèche est disparue sur la figure 6, qui a été prise postérieurement.

Sur toutes les figures, la longueur des vecteurs  $g$  représente  $0,25 \mu$ .

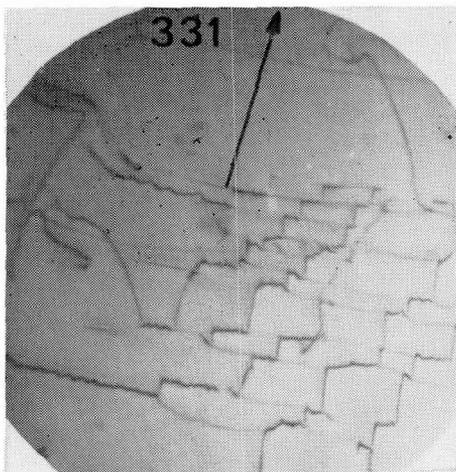
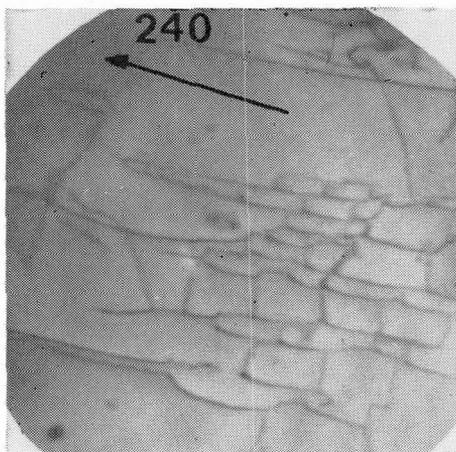
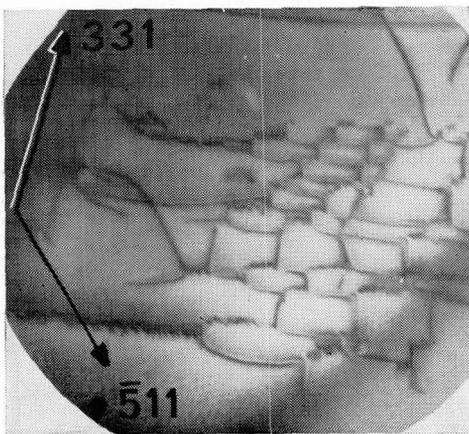
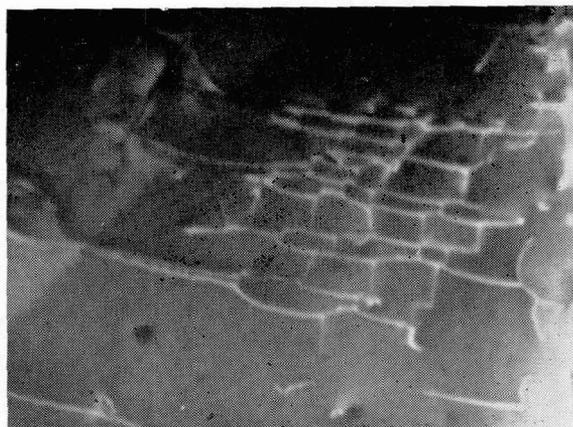
FIG. 7a.  $g = 331$ FIG. 7b. —  $g = \bar{2}40$ FIG. 7c.  $g = \bar{5}11$ 

FIG. 7d.

FIG. 7. — Toutes les dislocations d'un échantillon trempé en présence d'hydrogène ne sont pas dissociées : un réseau est vu ici trois fois en fond clair (7 a, 7 b, 7 c) avec des plans réflecteurs différents et aussi en fond noir et en longue focale (7 d) pour visualiser les parois de domaines magnétiques.

noir et en fond clair. L'application du critère de Art et al. [10] permet d'affirmer que ces fautes sont de nature *intrinsèque*.

Enfin il faut préciser que toutes les dislocations présentes dans la lame mince ne sont pas dissociées : soit qu'elles aient été introduites pendant la préparation de la lame mince, soit qu'elles ne puissent se dissocier comme sur la figure 7, où on voit un réseau de dislocations situé hors d'un plan (III). Une famille de dislocations de ce réseau présente un contraste curieux, que nous ne comprenons pas : peut-être ces dislocations sont décorées par une précipitation très fine. La figure 7d est un fond noir (242) en longue focale, l'échantillon étant sorti du champ magnétique de l'objectif. Une paroi de domaine magnétique traverse le réseau de dislocations sans réagir avec celles-ci. La paroi de domaine magnétique n'est pas révélée par la méthode de « Foucault » (le diaphragme qui sélectionne le faisceau formant l'image est centré) ; l'image est au point ; la paroi magnétique se voit ici par simple variation des conditions de diffraction dans les deux domaines magnétiques [11].

**4. Discussion.** — Les vitesses de trempé obtenues ( $\sim 1\,500^\circ/\text{s}$ ) sont insuffisantes pour retenir les lacunes. Par contre, la trempé de l'hydrogène dissous à haute température est effective. Bien que les concentrations d'hydrogène dissous soient très faibles, nos images montrent que l'effet sur les dislocations est considérable : l'énergie de défaut d'empilement s'effondre rapidement ; de  $450\text{ erg/cm}^2$  pour le nickel pur, elle tombe à  $30\text{ erg/cm}^2$  après une trempé et après dix trempes successives, elle est devenue pratiquement nulle.

L'hydrogène est entièrement ionisé dans le nickel,

mais le proton est écranté par les électrons du nickel à courte distance (de l'ordre de la distance interatomique) [12]. Si donc en se dissolvant dans le nickel, l'hydrogène lui cède un électron, la réaction de la matrice localise autour du proton le remplissage de sa bande de conduction.

Comme le proton, en insertion dans le réseau, est très mobile dès  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $E_m = 0,4\text{ eV}$ ), comme l'hydrogène est attiré par les dislocations avec une énergie d'interaction égale à  $0,08\text{ eV}$  [13], les dislocations drainent la matrice, concentrent les protons autour d'elles et se dissocient.

On comprend alors pourquoi  $500 \times 10^{-6}$  atomique d'hydrogène dissous exercent un effet si considérable sur les dislocations du nickel. Localement, dans le défaut d'empilement, la concentration en protons doit atteindre des valeurs élevées, supérieures aux pourcentages d'impuretés substitutionnelles nécessaires pour obtenir un effet marqué sur la structure électronique de la matrice, donc sur son énergie de faute. Ces concentrations sont typiquement de plusieurs % : par exemple le cuivre et l'argent sont connus pour voir leurs énergies de faute diminuées d'autant plus qu'ils sont alliés à des éléments situés à leur droite dans le tableau périodique [14] [15]. Mais si le cuivre pur a une énergie de faute située entre  $70$  et  $85\text{ erg/cm}^2$  [8] [9], il faut  $7\%$  d'aluminium pour la réduire de moitié ( $= 38\text{ erg/cm}^2$ ) et  $9,75\%$  de germanium pour abaisser cette énergie à  $10\text{ erg/cm}^2$  [14]. Incidemment, le cuivre et dans une moindre mesure l'argent peuvent absorber notablement l'hydrogène ; il faut donc s'attendre à ce que les énergies de faute de ces métaux diminuent au fur et à mesure que croît la concentration d'hydrogène dissous. Cet effet semble avoir été observé [16].

**5. Conclusion.** — Nous suggérons que le nickel hydrogéné par trempe de haute température, contenant donc un excès d'électrons, réduit son énergie de faute à une valeur d'autant plus faible que l'excès d'électrons est plus marqué. Mais cet effet, s'il est très fort, est localisé : la répartition de l'hydrogène dissous est probablement très hétérogène.

Par ailleurs la substitution de cobalt au nickel diminue régulièrement l'énergie de faute jusqu'à zéro pour l'alliage  $75\%$  Ni  $25\%$  Co. Le nickel présente donc cette particularité qu'un défaut comme un excès d'électrons par rapport au nombre normal, conduit à une diminution de l'énergie de faute, c'est-à-dire à une diminution de la stabilité de la phase C. F. C. par rapport à la structure H. C.

Une autre différence entre le cobalt et l'hydrogène dans le nickel tient à leurs mobilités respectives dans la matrice : les protons se déplacent dès  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tandis que le cobalt ne peut se déplacer — grâce à une lacune — qu'à la température de diffusion du nickel. Ceci explique que  $25\%$  de cobalt sont nécessaires pour annuler l'énergie de faute du nickel, et

que  $0,05\%$  d'hydrogène suffisent pour obtenir le même effet sur les dislocations présentes dans le métal au moment du chargement en hydrogène. Cependant l'effet de l'hydrogène est localisé sur ces dislocations préexistantes, tandis que celui du cobalt se fait sentir dans toute la matrice puisqu'il est homogènement réparti.

Dans le nickel, le défaut plan qui est observé doit être une plaquette d'hydrure. Mais celui-ci n'est pas stable à température ambiante [17]. Cependant associé à une dislocation, il peut être stabilisé par le gain d'énergie dû à la dissociation de cette dislocation si l'énergie de faute d'empilement est abaissée par la présence de l'hydrogène dissous. De même que des teneurs croissantes d'argent dans le palladium réduisent progressivement l'énergie de faute de ce dernier [18], de même pour l'hydrogène dissous dans le nickel, qui a une structure électronique très voisine de celle du palladium.

#### Bibliographie

- [1] MARCHAND (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1962, **254**, 25, p. 4284.
- [2] SIEVERTS (A.), *Z. Metal.*, 1929, **21**, p. 37.
- [3] MOTT (N. F.), JONES (H.), *The theory of the properties of metals and alloys*, p. 192 et 200. Ed. Clarendon, 1936.
- [4] EDWARDS (A. G.), *B.J.A.P.*, 1957, **8**, 406.
- [5a] SCHUMACHER (D.), SCHULE (W.), SEEGER (A.), *Z. Naturf.*, 1962, **17**, p. 228.
- [5b] MEHRER (H.) et al., *Phys. Stat. Sol.*, 1965, **10**, 725.
- [6] SZCZARSKA-SMIALOWSKA (Z.), SMIOLAWSKI (M.), *J. Electrochemical Soc.*, 1963, **110**, 444.
- [7] FRIEDEL (J.), *Dislocations*, p. 160, Ed. Pergamon, 1964.
- [8] THORNTON (P. R.), MITCHELL (T. E.), HIRSCH (P. B.), *Phil. Mag.*, 1962, **7**, 1349.
- [9] EDINGTON (J. W.), SMALLMAN (R. E.), *Phil. Mag.*, 1965, **11**, 1109.
- [10] ART (A.), GEVERS (R.), AMELINCKX (S.), *Phys. Stat. Sol.*, 1963, **3**, 1563.
- [11] HIRSCH (P. B.), HOWIE (A.), NICHOLSON (R. B.), PASHLEY (D. W.), WHELAN (M. J.), « *Electron microscopy of thin crystals* », p. 392 Ed. Butterworths, 1965.
- [12] FRIEDEL (J.), *Cours de Physique du Solide (Orsay)*.
- [13] BONISZEWSKI (T.), SMITH (G. C.), *Acta Met.*, 1963, **11**, 3, p. 165.
- [14] HOWIE (A.), VALDRÉ (U.), *Phil. Mag.*, 1963, **8**, p. 1981.
- [15] ART (A.), GEVERS (R.), AMELINCKX (S.), *Phys. Stat. Sol.*, 1963, **3**, 697.
- [16] CAZADE (M.), *Diplôme d'Etudes Supérieures (Paris)*, 1965.
- [17] MICHEL (P.), *5<sup>me</sup> Colloque de Métallurgie (1961)*, Les gaz dans les métaux, p. 163.
- [18] SMALLMAN (R. E.). *Ce colloque, J. Physique*, 1966, **27**, C3-86.