

PROPOSITION DE SUJET POUR UN CONTRAT DOCTORAL

<p>Laboratoire LaSIE</p>
<p>Titre de la thèse Étude multiéchelle des interactions de l'hydrogène avec les hétérogénéités métallurgiques et leurs conséquences sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans les aciers carbone</p>
<p>Direction de la thèse <i>directeur-trice-s (grade, HDR) et éventuels co-directeur-trice-s</i> Directeur (50%) : <i>Abdelali Oudriss - MCF - Date de soutenance de l'HDR : 13/03/2024</i> Co-directeur (50%) : <i>Xavier Feaugas – Prof.</i></p>
<p>Adéquation scientifique avec les priorités de l'établissement Ce projet s'inscrit pleinement dans les priorités scientifiques de l'établissement. En effet, l'environnement littoral génère de sérieuses contraintes sur les structures métalliques. Celles-ci subissent fortement les phénomènes d'oxydo-réduction (corrosion). Lors de ce couplage, une quantité non négligeable d'hydrogène pénètre dans les matériaux. Cet hydrogène est délétère pour le métal qui subit une perte de propriétés. De plus, ce projet s'inscrit dans la politique de transition énergétique et réduction de l'emprunte carbone par l'utilisation de nouvelles énergies alternatives et décarbonées telles que l'hydrogène (H₂).</p>
<p>Descriptif du sujet <i>(enjeux scientifiques, applicatifs, sociétaux...)</i> La durabilité des matériaux représente un enjeu majeur à la fois dans la capacité pour notre industrie à être compétitive dans un climat de plus en plus concurrentiel et également dans le choix stratégique de la politique nationale vers les transitions énergétique et environnementale. Dans cet objectif, il est primordial d'apporter des éléments de compréhension sur les problématiques liées à la corrosion sous contrainte et plus particulièrement au phénomène de fragilisation par l'hydrogène (FPH). La FPH est principalement associée aux interactions du soluté avec les hétérogénéités métallurgiques ce qui peut conduire à des ruptures prématurées des pièces en service selon différents mécanismes. Cette problématique concerne plusieurs secteurs industriels de transport, de l'énergie, ... etc. Elle peut également constituer un facteur limitant au développement des structures de transport et de stockage de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique. En effet, la production, le stockage et l'utilisation de l'hydrogène H₂ constituent une voie très prometteuse pour réduire notre empreinte carbone via la production massive d'énergie renouvelable. L'hydrogène doit être stocké et transporté dans des canalisations/réservoirs en acier. Les aciers martensitiques et bainitiques à haute résistance avec une résistance à la traction supérieure à 1000 MPa sont des candidats intéressants mais ils doivent conserver une ténacité élevée pour certaines applications à basses températures (transport cryogénique de gaz naturel liquéfié ou d'hydrogène), cela rend donc la résistance à la fragilisation par l'hydrogène un enjeu clé. En outre, la fissuration retardée par l'hydrogène après l'élaboration et le soudage constitue également un problème clé pour la plupart des aciers utilisés dans les secteurs de l'énergie et du transport. Ce phénomène dépend principalement de l'état métallurgique en raison des interactions de l'atome d'hydrogène avec les différents défauts de la microstructure et différentes échelles (principalement atomique et microscopique). Ainsi, comprendre l'interaction des atomes d'hydrogène avec ces défauts métallurgiques (carbone, dislocations, joints de grains, phases, lacunes, précipités et carbures) est donc de la plus haute importance pour mieux appréhender ce phénomène, et proposer des alternatives pour une meilleure durabilité et sécurisation des structures métalliques. L'objectif principal des travaux de thèse est d'approfondir les connaissances sur les interactions à différentes échelles entre l'hydrogène et les défauts cristallins et carbures/précipités dans l'acier martensitique à haute résistance pressenti pour le stockage et transport d'hydrogène (H₂). C'est dans cet objectif que s'inscrit le projet ANR Hy-Style 2023-2027 (Hydrogen in Steels – A transition scales problem) porté par l'université de Rouen (par X. Sauvage) et dont La Rochelle Université et le LaSIE sont partenaires avec l'Université de Lorraine (IJL), INSA de Lyon (Mateis) et</p>

l'Université Aix-Marseille (IM2NP). Les objectifs de ce projet ANR est de questionner les interactions H-défauts cristallins, carbures et précipités et leurs conséquences sur la résistance mécanique d'un acier martensitique à l'aide de plusieurs approches numériques et expérimentales de l'échelle atomique jusqu'à l'échelle mésoscopique voire macroscopique.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous tenterons de varier les états métallurgiques et la distribution des défauts cristallins (solutés, dislocations, lacunes et joints de grains austénitiques) ainsi que les carbures et précipités par des traitements thermiques, ces états seront caractérisés par plusieurs techniques (DRX, Synchrotron, EBSD, MET, MEB-EDS), puis nous évaluerons l'influence de ces hétérogénéités métallurgiques sur la solubilité, la diffusion et le piégeage de l'hydrogène à l'aide de différentes approches expérimentales (Perméation, chargement, dosage TDS, SKPFM). Ensuite, nous questionnerons l'impact de ces interactions sur plusieurs propriétés mécaniques avec des essais micromécaniques in situ originaux (sous microscope électronique à balayage) tels que la cartographie par nanoindentation, microtraction, microflexion, et microcompression. Les résultats attendus seront des données d'entrées pour questionner les interactions H-défauts cristallins avec des approches théoriques et numériques à l'échelle atomique (ab initio, DFT, KMC), puis converger vers des échelles plus importantes à l'aide de simulation par éléments finis et Maching Learning.

Contexte partenarial (cotutelle internationale, EU-CONEXUS, partenariat avec un autre laboratoire, une entreprise...)

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR PRC Hy-Style qui regroupe plusieurs partenaires : Université de Rouen (GPM), Université de Lorraine, INSA de Lyon et Université Aix-Marseille. Dans le cadre de la thèse, les caractérisations à l'échelle atomique par Atom Prob seront réalisées au laboratoire GPM (Groupe de Physique des Matériaux - UMR CNRS 6634), alors que les caractérisations métallurgiques par des techniques HR-XRD et synchrotron seront réalisées à l'Institut Jean Lamour à l'Université de Lorraine (Nancy).

Impacts (scientifiques, technologiques, socio-économiques, environnementaux, sociétaux...)

Impact scientifique :

- Compréhension des interactions H-défauts métallurgiques
- Apporter des éléments de compréhension aux processus d'endommagement assisté par l'hydrogène
- Transposer les approches théoriques vers des échelles plus représentatives à l'aide du Machine learning

Impacts technologiques :

- Développement de nouvelles approches expérimentales pour l'étude de la fragilisation par l'hydrogène (nanoindentation in situ / ex situ)
- Compréhension des mécanismes de fragilisation par l'hydrogène dans les aciers destinés pour le transport et stockage de H₂

Impacts socio-économiques :

La thèse permettra d'apporter des éléments de réponses aux problématiques de corrosion sous contrainte et plus particulièrement à la fragilisation par l'hydrogène, et ainsi ouvrir des perspectives vers le développement de nouveaux états métallurgiques tolérants aux effets de l'environnement. Cette problématique est majeure dans de nombreuses activités industrielles, telles que l'industrie nucléaire, aéronautique ou encore dans la production et le transport de l'énergie. Nos différents collaborations avec des industriels (GRTgaz, Vallourec, NavalGroup, SafranGroup, ArcelorMittal, Airbus) ont fait surgir cette problématique associant les états métallurgiques, les conditions de service (H₂S, H₂, eau de mer, gaz naturel,...), et les chargements mécaniques, ce qui conduit systématiquement à des ruptures prématurées de structures en service. D'un point de vue économique, ces problématiques représentent de nos jours un poids financier non négligeable. Donc, il est important d'apporter des éléments de réponses à ses problématiques avec des approches qui peuvent être considérées comme fondamentales.

Impacts sociétaux et environnementaux :

Augmenter la durabilité et la sécurité des structures métalliques et réduire ainsi les coûts liés à la maintenance de certains systèmes et structures. De plus, l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique « propre » constitue un défi sociétal d'importance capitale pour une transition énergétique et environnementale. Par conséquent, les résultats de ce travail de thèse apporteront des éléments de réponses dans le choix des alliages nécessaires au transport et au stockage de l'hydrogène avec une meilleure gestion du risque de fragilisation par l'hydrogène. Le succès de ce projet peut également ouvrir la voie vers de nouvelles approches dans le choix des matériaux par Machine learning.

Programme de travail du doctorant (tâches confiées au doctorant)

Pour le projet ANR et ces travaux de thèse, deux aciers martensitiques ont été choisis, il s'agit d'un matériau modèle alliage FeNiC (25wt.%Ni, 0.4wt.%C), ainsi qu'un matériau pressenti pour les applications H2, l'alliage FeMnSiC (2wt.% Mn, 0.5wt.%Si, 0.4wt.%C).

Les travaux de thèse seront réalisés suivant plusieurs work packages (WPs) :

WP0 : Etat de l'art et maîtrise des méthodologies expérimentales

L'étude de la fragilisation par l'hydrogène traverse un pic de publications et de travaux, ce qui nécessite de mettre à jour l'état de l'art des connaissances antérieurs et nouvelles afin de valider ou/et améliorer les choix des axes d'études pour ce projet. De plus, ce travail de thèse nécessite l'utilisation de plusieurs techniques expérimentales de pointes, ce qui nécessitera le ou la doctorant.e à suivre plusieurs formations pour maîtriser ces outils.

WP1 : Traitements thermiques et caractérisations métallurgiques très fines

Cette partie sera consacrée à faire évoluer les états métallurgiques des deux matériaux de l'étude, afin de faire varier la ségrégation d'éléments en solution solide (principalement le carbone), la teneur en austénite résiduelle, la nature des ex-joints de grains austénitiques, densité de dislocations, et les états de précipitation et carbures. Cette étape nécessitera de réaliser plusieurs traitements thermiques d'austénisation et de revenu. Ensuite, chaque état doit être caractérisé finement à l'aide de plusieurs techniques multiéchelle.

WP2 : Hydrogène, carbone, dislocations et joints de grains

Dans cette partie, nous nous focaliserons sur l'influence de la ségrégation du carbone, la densité de dislocations et la nature des ex-joints de grains austénitiques sur la solubilité d'hydrogène, ainsi que sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. Ce travail sera réalisé à l'aide d'approches expérimentales (perméation électrochimique, chargement en hydrogène par voie électrochimique, dosage par thermodésorption TDS, et cartographie de H par SKPFM).

WP3 : Hydrogène, carbures et précipités

Dans cette partie, nous nous focaliserons sur l'influence des carbures et précipités (nature, taille, forme, cohérence) sur la solubilité d'hydrogène, ainsi que sur les processus de diffusion et de piégeage de l'hydrogène. Ce travail sera réalisé à l'aide d'approches expérimentales (perméation électrochimique, chargement en hydrogène par voie électrochimique, dosage par thermodésorption TDS, et cartographie de H par SKPFM).

WP4 : Influence sur les propriétés mécaniques locales (ex situ)

Nous questionnerons dans cette partie, l'effet de plusieurs interaction H-défauts métallurgiques sur les caractéristiques mécaniques locales. Ainsi, des essais de nanoindentation ex situ seront réalisés afin de cartographier la distribution des propriétés d'élasticité et de dureté, puis nous évaluerons l'influence de plusieurs hétérogénéités sur ces propriétés en présence d'hydrogène.

Les résultats attendus seront des données d'entrées qui seront utilisés avec d'autres données et résultats obtenus dans le cadre du projet ANR à d'autres échelles afin questionner l'influence des interactions H-défauts cristallins sur les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques des deux matériaux de l'étude avec des approches théoriques et numériques à l'échelle atomique (ab initio, DFT, KMC, MD), puis converger vers des échelles plus importantes à l'aide de simulations par éléments finis couplées à du Machine Learning et à l'intelligence artificielle.

Calendrier de réalisation

Tâches	Année 1		Année 2		Année 3	
WP 0	Bibliographie et méthodologies					
WP 1	TTh et caractérisations métallurgiques					
WP 2	Effet du carbone, dislocations et joints de grain sur H					
WP 3			Effet des carbures et précipités sur H			
WP 4			Impact des interactions sur les propriétés mécaniques			
Rapports			Rapport 1		Rapport 2	Rédaction manuscrit

En plus des rapports annuels, il est attendu du doctorant de rédiger 2 publications dans des journaux de haut rang, et une participation à une conférence internationale sur la thématique.

Accompagnement du doctorant / Fonctionnement de la thèse (*accompagnement humain, matériel, financier, en particulier pour la prise en charge du fonctionnement de la thèse et des dépenses associées*)

Financier : Ces travaux de thèse s'inscrivent en partie dans le cadre du projet ANR HY-Style

Humain : *Encadrement*, 3 MCF et 1 Prof. Au LaSIE et 1 Prof à l'IJL. *Technique* : 1 ingénieur de recherche sur les aspects DRX, 1 ingénieur de recherche sur les aspects microscopie électronique, 1 assistant ingénieur sur le FIB/EBSD, 1 ingénieur d'études (réactivité de surface), 1 ingénieur d'études sur les aspects mécaniques, 1 Assistant ingénieur en électrochimie (Hydrogène)

Matériel : L'équipe dispose de plusieurs équipements pour la réalisation de ces travaux : 2 montages de perméation électrochimique, 15 cellules de chargement en hydrogène, un doseur d'hydrogène, 3 MEB dont un avec FIB/EBSD/EDS, 1 MET, plusieurs machines d'essais mécaniques de différentes capacités (jusqu'à 100 kN): traction, fatigue, nanoindentation ex situ et in situ. De plus, des caractérisations par synchrotron seront envisagées en collaboration avec l'IJL.