



**HAL**  
open science

# Approche thermodynamique d'un modèle de diffusion de l'hydrogène dans un métal reposant sur un couplage mécano-chimique

Steeve Dejardin, Nicolas Creton, Virgil Optasanu, Tony Montesin, Thierry Grunenwald

► **To cite this version:**

Steeve Dejardin, Nicolas Creton, Virgil Optasanu, Tony Montesin, Thierry Grunenwald. Approche thermodynamique d'un modèle de diffusion de l'hydrogène dans un métal reposant sur un couplage mécano-chimique. CFM 2013 - 21ème Congrès Français de Mécanique, Aug 2013, Bordeaux, France. hal-03439920

**HAL Id: hal-03439920**

**<https://hal.science/hal-03439920>**

Submitted on 22 Nov 2021

**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.

# Approche thermodynamique d'un modèle de diffusion de l'hydrogène dans un métal reposant sur un couplage mécano-chimique

S. DEJARDIN<sup>a</sup>, N. CRETON<sup>a</sup>, V. OPTASANU<sup>a</sup>, T. MONTESIN<sup>a</sup>

*a. ICB, UMR 6303 CNRS – Université de Bourgogne, 9 Av. A. Savary, BP 47870, F-21078 DIJON Cedex, France.*

## Résumé :

*La diffusion de l'hydrogène dans les métaux est actuellement au cœur des préoccupations scientifiques compte tenu de son fort potentiel applicatif (notamment dans le domaine énergétique) et des problématiques qui y sont associées (fragilisation par hydrogène, mécanismes de dégradation, ...). Bien que ces dernières aient été abordées par la communauté scientifique dans le passé, améliorant ainsi la compréhension de l'évolution de l'hydrogène dans le matériau constitutif, de nombreux verrous restent encore à lever.*

*Dans cet article est proposé un modèle de comportement de diffusion de l'hydrogène reposant sur les concepts de base de la thermodynamique couplés aux lois de la mécanique et de la chimie. Cette approche thermodynamique du couplage contrainte – diffusion a été implémentée dans un code de simulation par éléments finis (ABAQUS) afin de d'observer le comportement macroscopique de la diffusion de l'hydrogène au travers d'une structure mécanique soumise à un champ de contraintes.*

**Mots clefs :** diffusion, hydrogène, couplage, MEF

## 1 Introduction

L'hydrogène comme source d'énergie représente une solution potentielle aux préoccupations environnementales actuelles, auxquelles sont associées des problématiques de transport et de stockage sous pression de cette énergie. Dans de telles applications, deux aspects doivent être pris en compte en raison de la présence d'hydrogène dans le milieu considéré ; les caractéristiques mécaniques d'une part et physico-chimiques d'autre part. Le comportement mécanique est principalement associé aux problématiques de fragilisation par l'hydrogène des structures. En effet, la présence d'hydrogène dans des composants tels que les réservoirs, soumis à de fortes pressions internes, est à l'origine d'une chute des propriétés mécaniques, réduisant ainsi la sureté de ces structures [1]. Par ailleurs, il est bien connu que la présence d'un gradient de concentration en hydrogène dans les métaux provoque une modification de l'état de contraintes de la structure et, inversement, que les contraintes influencent les potentiels chimiques des constituants du solide. C'est pourquoi, l'étude de la diffusion de l'hydrogène dans un métal doit prendre en compte non seulement le flux de variables provoquant la migration de l'hydrogène mais doit également considérer la présence d'un champ de pression hydrostatique. La compréhension et la modélisation du couplage mécanique/diffusion devient donc nécessaire afin de développer des structures sûres de stockage et de transport d'hydrogène [2, 3]. Cependant, de telles structures présentent indubitablement des défauts métallurgiques, plus ou moins nocifs, représentant des sites de piégeages pour l'hydrogène et jouant ainsi un rôle majeur dans la fragilisation par l'hydrogène. De nombreuses études visant à obtenir la concentration en hydrogène au voisinage d'une fissure ont été menées. Les lecteurs pourront se référer au travaux de Takayama et al. [4] pour une bibliographie détaillée de ces analyses.

Dans cet article, un modèle de diffusion de l'hydrogène fondé sur une approche thermodynamique et prenant en compte le couplage mécano-chimique est présenté. Ce modèle a initialement été développé pour simuler l'oxydation d'un métal [5, 6]. Etant donné que les phénomènes de corrosion sous contraintes et de fatigue corrosion sont principalement dominés par une réaction de dissolution anodique, par les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène ou par les mécanismes de dislocations [7], le modèle a été adapté afin de simuler le comportement macroscopique de diffusion de l'hydrogène au sein d'une structure métallique soumis à un champ de contraintes. Les premiers résultats de simulation sont présentés et discutés.

## 2 Modélisation du couplage mécano-chimique de la diffusion d'espèces au sein d'un métal

Afin de construire un modèle prédictif original de la diffusion de l'hydrogène et de réaliser une analyse rigoureuse des phénomènes mécano-physiques influençant le déplacement de l'espèce diffusante, il est nécessaire de déterminer les lois d'évolution de celle-ci en incluant les aspects mécaniques et le transport de masse. La théorie de la thermodynamique irréversible est ici prise comme point de départ pour déterminer la dissipation intrinsèque de l'hydrogène dans le métal.

### 2.1 Dissipation du système

Le développement proposé dans cette partie repose sur l'expression classique de l'énergie libre de Helmholtz  $\Phi = E - TS$ , où  $E$  représente l'énergie interne,  $T$  la température et  $S$  l'entropie.

Considérons une transformation quasi-statique, isotherme, d'un système thermodynamique  $V$  ouvert, dont l'interface  $\Sigma$  avec l'extérieur est mobile. Le premier et le second principe de la thermodynamique conduisent à l'expression de la dissipation  $D = P_{\text{ext}} - \dot{\Phi} \geq 0$ . Dans cette expression,  $P_{\text{ext}}$  est la puissance des forces dues au flux de masse et celle des forces extérieures appliquées sur la frontière du système.

Partant de l'expression de la dissipation, il est possible d'obtenir les équations d'évolutions des variables internes gouvernant la transformation du substrat en présence d'une espèce diffusante. Il est alors nécessaire de déterminer l'expression de  $\dot{\Phi}$  et de  $P_{\text{ext}}$  en prenant compte des variables internes et les constantes du système.

### 2.2 Evolution de l'énergie libre de Helmholtz du système

L'énergie libre de Helmholtz  $\Phi$  est une fonction de trois variables internes couplées fortement : la déformation élastique  $\varepsilon_{ij}^e$ , la concentration  $c$  et l'avancement chimique de la réaction  $\xi$ .

Il est alors judicieux de séparer l'expression de l'énergie libre en deux parties : un terme volumique prenant en compte les propriétés mécaniques et diffusives du système, un second terme surfacique représentant les réactions à l'interface  $\Sigma$  :

$$\Phi = \Phi_V + \Phi_\Sigma = \int_V \phi_V(\varepsilon_{ij}^e, c) dV + \int_\Sigma \phi_\Sigma(\xi) d\Sigma \quad (1)$$

Cette relation peut s'écrire d'une autre manière via le tenseur de contrainte de Cauchy  $\sigma_{ij}$ , le potentiel chimique  $\mu_k$  de l'espèce diffusante  $k$  et l'affinité chimique  $A$  de la réaction, selon la relation suivante :

$$\Phi = \int_V \left\{ \int \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} + \int \sum_{k=1}^n \mu_k dc_k \right\} dV + \int_\Sigma (\int A d\xi) d\Sigma \quad (2)$$

Dans la partie volumique  $\phi_V$ , le premier terme, correspondant à la variation de la densité d'énergie élastique, représente la contribution mécanique. Le second terme, représentant la contribution chimique, conduit au flux de masse diffusant dans le système. La partie surfacique  $\phi_\Sigma$  modélise quant à elle la contribution chimique due aux réactions internes au système.

### 2.3 Puissance des efforts extérieurs

Le flux d'hydrogène à travers la surface libre du matériau crée une force extérieure conduisant ainsi à un champ de contraintes externes ( $\sigma_{ij}$ ) s'appliquant sur la frontière. En d'autres termes, la puissance des forces extérieures (uniquement les forces surfaciques) est due aux actions appliquées sur un volume  $dV$ , combinées au flux de masse pénétrant le système à travers la surface. En négligeant les forces volumiques, la relation (6) traduit l'expression de cette puissance :

$$P_{\text{ext}} = \int_V \left[ \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij} + \sum_{k=1}^n \left[ \mu_k \dot{c}_k - \overline{J_k \nabla(\mu_k)} \right] \right] dV + \int_\Sigma \left\{ v_{iOx} \sigma_{ijOx} n_{iOx} - v_{iM} \sigma_{ijM} n_{jM} - \sum_{k=1}^n [(\mu_{kOx})_{kOx} - \mu_{kM}]_{kM} \cdot \vec{n} \right\} d\Sigma \quad (6)$$

avec  $v_i$  le champ de vitesse et  $J_k$  le flux de masse du constituant  $k$  à travers la surface  $d\Sigma$

## 2.4 Dissipation volumique

De manière classique, la déformation totale  $\varepsilon_{ij}$  peut se décomposer en un terme élastique  $\varepsilon_{ij}^e$  et un terme plastique  $\varepsilon_{ij}^{inel}$ . La présence d'hydrogène, diffusant dans le métal, engendre des déformations du réseau cristallin. Notons  $\varepsilon_{ij}^{ch}$  ces déformations.

La déformation totale s'exprime donc en fonction de trois termes :  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^e + \varepsilon_{ij}^{inel} + \varepsilon_{ij}^{ch}$ .

Faisons l'hypothèse d'une déformation purement élastique ( $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^e + \varepsilon_{ij}^{ch}$ ).

L'équation de conservation de la masse s'écrit :

$$\frac{\partial c_y}{\partial t} = -div(\vec{J}_y) \quad (7)$$

Le terme volumique de la dissipation se détermine à partir des équations 5 et 6 :

$$D_v = \int_V \{ \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij}^{ch} - \sum_{k=1}^n (\vec{J}_k \cdot \overline{\nabla(\mu_k)}) \} dV \quad (8)$$

Ce terme représente l'énergie dissipée dans le volume due au phénomène de diffusion de l'hydrogène. Le deuxième terme de cette relation s'exprime sous la forme d'une loi évolutive semblable à la loi de Fick (en faisant l'hypothèse d'une diffusion purement volumique).

Une définition de la déformation chimique a été donné par Larché [8], utilisant le coefficient d'expansion volumique  $\eta_{ij}^k$  qui représente la déformation générée par une espèce k diffusante par unité de concentration :

$$\eta_{ij}^k = \left( \frac{\partial \varepsilon_{ij}^{ch}}{\partial c_k} \right)_{\sigma_{ij}, T} \quad (9)$$

En supposant que le terme  $\eta_{ij}^k$  soit indépendant de la concentration, les relation 8 et 9 permettent d'écrire la dissipation volumique sous la forme suivante :

$$D_v = \sum_{k=1}^n \int_V \{ \sigma_{ij} \eta_{ij}^k \dot{c}_k - \vec{J}_k \cdot \overline{\nabla(\mu_k)} \} dV \quad (10)$$

Ce terme, correspondant à la diffusion de l'espèce considérée dans le matériau, est gouvernée par le flux de variables internes  $\vec{J}_k$ .

En considérant un volume infinitésimal  $\delta V$  et en introduisant le flux  $\vec{J}_k = c_k \vec{v}_k$  ( $\vec{v}_k$  représente la vitesse de l'espèce k), on obtient :

$$D_{\delta V} = \sum_{k=1}^n \left\{ \vec{J}_k \cdot \left( \sigma_{ij} \eta_{ij}^k \frac{\overline{\nabla(c_k)}}{c_k} - \overline{\nabla(\mu_k)} \right) \right\} \quad (11)$$

En utilisant la définition du potentiel chimique donné par Larché et Cahn :  $\mu_k = \mu_k^c + \sigma_{ij} \eta_{ij}^k$  [8], et en notant que  $\overline{\nabla \mu_k} = \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial c_k} \right) \overline{\nabla c_k}$ , nous obtenons l'expression de la dissipation pour une seule espèce (hydrogène, k=1) :

$$D_{\delta v} = -\vec{J}_1 \cdot \left\{ \left( \frac{\partial \mu_1^c}{\partial c_1} - \left( -\frac{\partial \sigma_{ij} \eta_{ij}^1}{\partial c_1} + \frac{\sigma_{ij} \eta_{ij}^1}{c_1} \right) \right) \right\} \cdot \overline{\nabla c_1} \quad (12)$$

A partir de cette relation, et en considérant que :

- les flux sont des fonctions linéaires des forces thermodynamiques (conditions d'équilibre de Onsager),
- le flux peut s'écrire sous la forme classique :  $\vec{J}_1 = -D_1 \overline{\nabla c_1}$ ,
- la définition du potentiel chimique pur est :  $\mu_1^c = \mu_1^{c0} + RT \ln(c_1)$ ,

il est possible d'obtenir une loi d'évolution analogue à la loi de Fick :

$$D'_1 = D_1 \left\{ 1 - \frac{c_1 \eta_{ij}^1}{RT} \left( \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial c_1} - \frac{\sigma_{ij}}{c_1} \right) \right\} \quad (13)$$

Le coefficient de diffusion  $D'_1$  se décompose en deux termes :

- le premier correspond au coefficient de diffusion classique dans un état de contrainte libre :  $D'_1 = D_1$ . Dans ce cas, l'équation 13 est identique à la loi de Fick.
- Le second est fonction de l'état de contrainte et de la composition. Ce terme de Nernst représente les forces de diffusion induites par les contraintes au cours de la diffusion de l'espèce dans le matériau. Il influence directement la vitesse de diffusion de l'hydrogène en fonction du niveau de contrainte mécanique subies par la structure.

### 3 Analyse numérique du modèle

#### 3.1 Modélisation

Le paragraphe suivant présente une analyse de la diffusion de l'hydrogène au sein d'un réservoir pris sous une pression de 20 MPa, à la température  $T=55^\circ\text{C}$ . Le matériau constitutif est un alliage d'aluminium AZ5G. Le réservoir est cylindrique, de hauteur 100 mm, de rayon interne 21 mm et de rayon externe 26 mm. Un couvercle, venant fermer le réservoir, est soudé sur le haut du corps. La soudure, non homogène, laisse apparaître une singularité géométrique que nous associerons à une fissure.

En raison de la géométrie, une modélisation 2D axisymétrique du réservoir a été considérée.

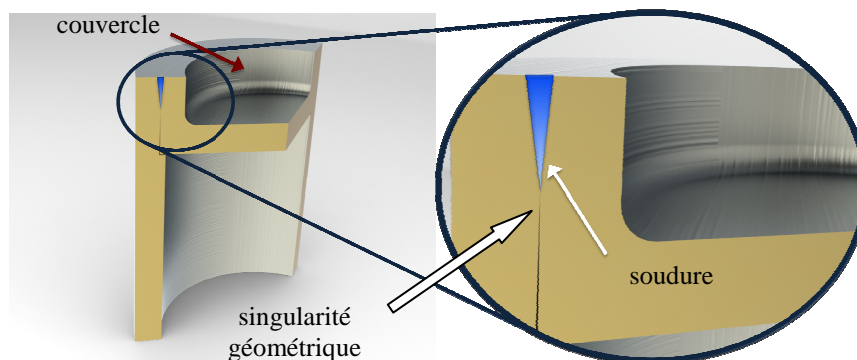


FIG. 1 - Vue du réservoir cylindrique

Le réservoir est soumis à un chargement en pression interne comme indiqué FIG. 2. Un premier chargement linéaire de 0 à 300 MPa est appliqué, puis la pression est relâchée. Cette première étape correspond à une épreuve d'essai. La seconde étape de chargement correspond à la mise sous pression de service du réservoir ( $P_{\text{H}_2}$  en service = 20 MPa).

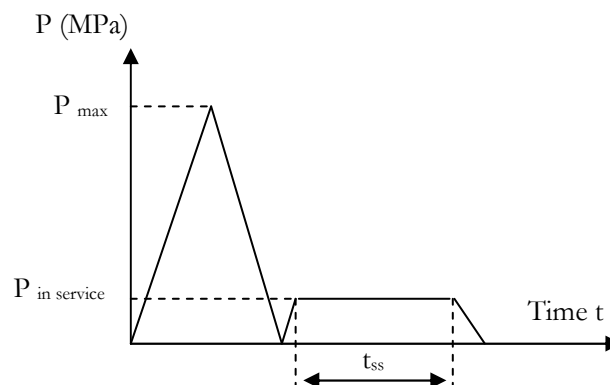


FIG. 2 – Cycle de chargement du réservoir

Pour cette analyse, un flux d'hydrogène nul est pris sur la surface extérieure du réservoir. La concentration initiale en hydrogène sur la paroi interne est assimilée à la valeur de sa solubilité dans le matériau. L'objectif de la simulation est d'analyser la répartition de l'hydrogène dans l'épaisseur du matériau afin d'estimer le taux de fuite du réservoir. Afin de valider le modèle utilisé, l'analyse sera focalisée sur la manière dont le chargement mécanique influence la diffusion de l'hydrogène. Les résultats obtenus sont discutés dans la section suivante.

### 3.2 Résultats et discussion

Le modèle développé a été implémenté dans le code de calcul par éléments finis ABAQUS. Les premières simulations effectuées ont permis de dresser la cartographie de l'état de contrainte résultant des deux chargements. Une attention particulière est portée au niveau de la zone de concentration de contraintes. Les résultats mettent en évidence trois zones où l'état de contrainte est maximal, en particulier au voisinage du fond de fissure (cf. FIG. 3).

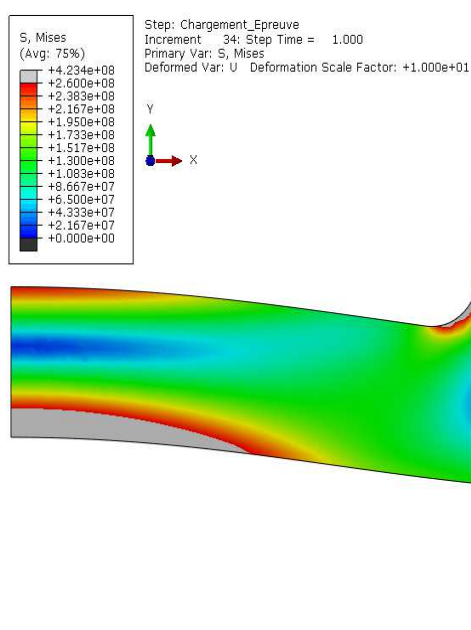


FIG. 3 - Distribution des contraintes de Von Mises après le premier chargement mécanique

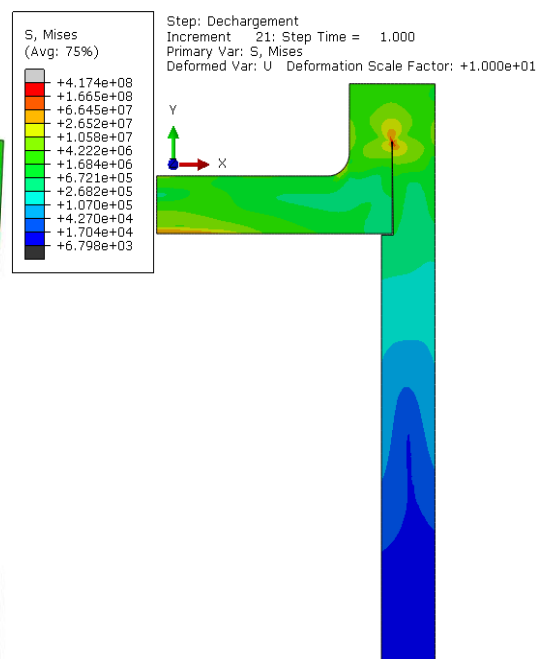


FIG. 4 - Etat de contraintes initial avant le second chargement

Une fois le premier chargement effectué, la pression interne est relâchée jusqu'à 0 MPa. L'état de contrainte obtenu est pris comme condition initiale pour le chargement suivant (cf. FIG. 4).

Lors du second chargement, la pression interne augmente jusqu'à atteindre la pression de service et est maintenue à ce niveau jusqu'à l'établissement du régime permanent ( $t_{ss}$  sur la FIG. 2). La figure 5a montre la distribution des contraintes de Von Mises après la fin du cycle ( $P=0$  MPa) en comparaison avec la distribution de la pression hydrostatique (FIG. 5b). La contrainte maximale est localisée au voisinage de la singularité mécanique.

Les résultats obtenus démontrent une coïncidence entre la zone de plus forte contrainte et celle de plus haute concentration en hydrogène. Une telle observation, conforme au résultat attendu, permet de valider le modèle utilisé et de conclure quant à la localisation préférentielle de l'hydrogène dans les zones de concentration de contraintes. Par conséquent, l'état mécanique de la structure influence la diffusion de l'hydrogène dans le matériau.

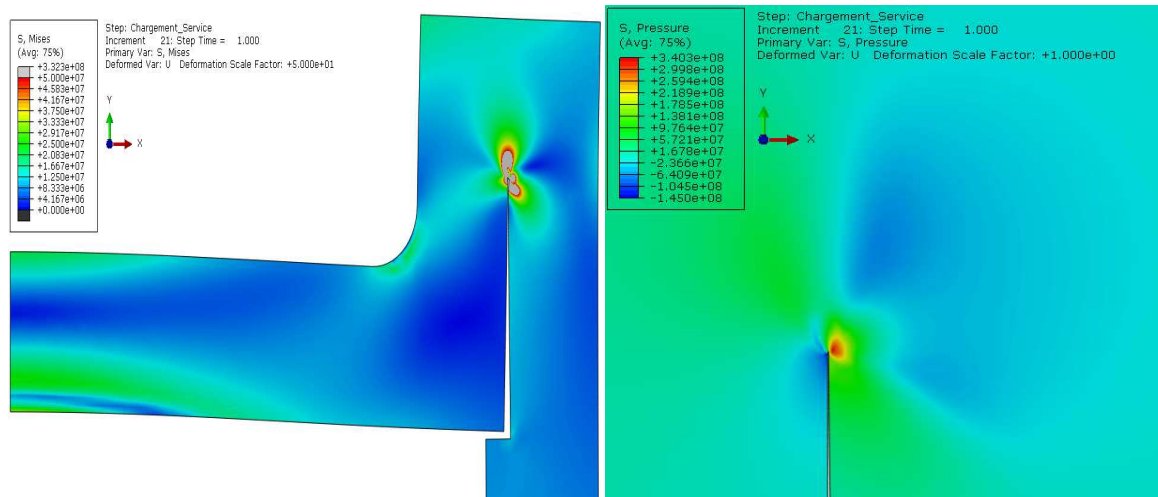


FIG. 5a - Distribution des contraintes de Von Mises à la fin du cycle de chargement

Fig. 5b - Distribution de la pression hydrostatique à la fin du cycle de chargement au voisinage de la fissure

## 4 Conclusion

Dans cet article, les auteurs présentent un modèle de diffusion de l'hydrogène fondé sur une approche thermodynamique couplant les aspects mécaniques et chimiques (couplage faible). L'analyse de la diffusion de l'hydrogène au sein d'un matériau constitutif d'un réservoir sous pression, de forme cylindrique, présentant une singularité mécanique (de type fissure) a été réalisée. Le modèle développé a été implémenté dans un code de calcul afin de déterminer la répartition de l'hydrogène dans le matériau et de la comparer à l'état de contraintes de la structure. Une correspondance entre la zone de forte concentration en hydrogène et la zone de concentration de contraintes, localisée au voisinage de la fissure, a été observée. Le chargement mécanique influence donc la diffusion de l'hydrogène dans le métal, validant ainsi le modèle utilisé dans le sens de ce couplage. Des travaux sur la validation d'un couplage fort mécanique/diffusion ainsi que la prise en compte d'un critère de plasticité et de piégeage de l'hydrogène sont actuellement menés.

## References

- [1] Y. Murakami, The effect of hydrogen on fatigue properties of metals used for fuel cell system. *International Journal of Fracture* 95, 138-167 (2006).
- [2] C. San Marchi, B.P. Somerday, S.L. Robinson, Permeability, solubility and diffusivity on hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures, *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 100-116 (2007).
- [3] M. Dadfarnia, P. Novak, D.C. Ahn, J.B. Liu, P. Sofronis, D.D. Johnson, I.M. Robertson, Recent advances in the study of structural materials compatibility with hydrogen, *Advanced Materials* 22, 1128-1135 (2010).
- [4] K. Takayama, R. Matsumo, S. Taketomi, N. Miyasaki, Hydrogen diffusion analyses of a cracked steel pipe under internal pressure, *International Journal of Hydrogen Energy* 36, 1037-1045 (2011).
- [5] N. Creton, V. Optasanu, T. Montesin, S. Garruchet and L. Desgranges, A thermodynamic approach of the mechano-chemical coupling during the oxidation of uranium dioxide, *Defect and Diffusion Forum* 447, 289-292 (2009).
- [6] L. Desgranges, H. Palancher, M. Gamaleri, JS. Micha, V. Optasanu, L. Raceanu, T. Montesin, N. Creton, Influence of the U3O7 domain structure on cracking during oxidation of UO2, *Journal of Nuclear Materials* 402, 167-172 (2010).
- [7] A. T. Yokobori Jr., Y Chinda, T. Nemoto, K. Satoh, T. Yamada, The characteristics of hydrogen diffusion and concentration around a crack tip concerned with hydrogen embrittlement, *Corrosion Science* 44, 407-424 (2002).
- [8] F.C. Larché and J.W.Cahn, Surface stress and the chemical equilibrium of small crystals - II. Solid particles embedded in a solid matrix, *Acta Metallurgica* Vol. 30, 51-56 (1982).