



HAL
open science

ÉTUDE DE LA PÉNÉTRATION DE L'HYDROGÈNE DANS LE TITANE PAR LA TECHNIQUE DU FROTTEMENT INTÉRIEUR À BASSE FRÉQUENCE

M. Galis, B. Heulin, A. Clauss

► **To cite this version:**

M. Galis, B. Heulin, A. Clauss. ÉTUDE DE LA PÉNÉTRATION DE L'HYDROGÈNE DANS LE TITANE PAR LA TECHNIQUE DU FROTTEMENT INTÉRIEUR À BASSE FRÉQUENCE. Journal de Physique Colloques, 1983, 44 (C9), pp.C9-331-C9-336. 10.1051/jphyscol:1983947 . jpa-00223394

HAL Id: jpa-00223394

<https://hal.science/jpa-00223394>

Submitted on 4 Feb 2008

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 DE LA PÉNÉTRATION DE L'HYDROGÈNE DANS LE TITANE PAR LA TECHNIQUE DU FROTTEMENT INTÉRIEUR À BASSE FRÉQUENCE

M.F. Galis, B. Heulin* et A. Clauss*

Centre d'Etudes de Vallourec, B.P. 1, 59620 Aulnoye Aymeries, France

**Département Science des Matériaux, E.N.S. Chimie, 67008 Strasbourg Cedex, France*

Résumé - La technique du frottement intérieur basse fréquence est utilisée pour étudier l'influence de l'état de surface sur la pénétration de l'hydrogène dans le titane. Les essais sont réalisés soit de façon discontinue, l'hydrogénation se faisant hors pendule, soit en continu, l'hydrogénation ayant lieu in situ.

Abstract - Low frequency internal friction technic is used to study influence of surface on the penetration of hydrogen in titanium. Hydrogenation is performed either ex situ, before internal friction measurements, or in situ during internal friction determination.

L'altération des propriétés mécaniques du titane et de ses alliages par l'hydrogène interne et externe est un phénomène bien connu (1) et la tenue de ces matériaux vis-à-vis de l'hydrogène gazeux revêt un intérêt considérable pour la réalisation de réservoirs sous pression et lors du stockage et de leur utilisation dans un environnement comportant de l'hydrogène ou un composé hydrogéné. Aux températures inférieures à 700°C, ce sont les phénomènes de surface (adsorption, dissociation, pénétration) qui contrôlent l'absorption (2) et l'état de surface intervient alors de façon prépondérante. Selon WILLIAMS et al. (3), des couches superficielles d'oxydes ralentissent considérablement l'absorption d'hydrogène à 700°C et sous une pression de 100 torr ; ces effets sont d'autant plus marqués que la température est plus faible.

Nous avons fait appel à la technique du frottement intérieur à basse fréquence pour étudier l'influence de l'état de surface sur la pénétration de l'hydrogène gazeux dans le cas du titane non allié. Quatre états de surface différents ont été envisagés : état brut, état poli électrolytiquement et deux états oxydés anodiquement. Les observations et l'interprétation sont complétées par l'analyse de l'hydrogène après extraction sous vide à 1050°C.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les échantillons sont des fils de 1 mm de diamètre obtenus par martelage à froid d'un fil commercial de 2 mm. Les principales impuretés (pondérales) sont : Fe 0,138 %, C 240 ppm, N 160 ppm, O 990 ppm, H 38 ppm (limite élastique à 0,2 % = 280 MPa). Tous les échantillons subissent, après dégraissage, un recuit de 3h à 850°C sous une pression résiduelle inférieure à 10^{-5} torr ; ce traitement définit l'état brut.

Le polissage électrolytique est effectué dans un bain de composition volumique : 30 % HF + 60 % H₂SO₄ + 10 % glycérine, sous 0,7 A.cm⁻² durant 2 mn. L'oxydation anodique est réalisée selon la méthode préconisée par DALARD et al. (4,5), l'électrolyte étant H₂SO₄ 2N. Deux états oxydés différents, dénommés jaune et bleu en raison de leur coloration interférentielle, ont été réalisés et correspondent à une épaisseur de 0,018 et 0,050 µm respectivement.

Le frottement intérieur est mesuré dans un pendule de torsion inverse par la méthode

des oscillations libres à une fréquence de l'ordre de 1 Hz. La déformation maximale est de 10^{-4} et la variation de température fixée à $1^\circ/\text{mn}$.

RESULTATS ET DISCUSSION

1) Echantillons hydrogénés hors pendule

L'hydrogénation est réalisée dans une installation de type SIEVERTS, sous une pression partielle d'hydrogène de 10 à 50 torr, pendant 1 ou 3h, à 500°C . Après insertion dans le pendule, l'échantillon est soumis à la séquence de mesures suivante :

- 1er cycle basse température : $20^\circ\text{C} \rightarrow -180^\circ\text{C}$, sous vide primaire ;
- cycle haute température : $20^\circ\text{C} \rightarrow 400^\circ\text{C}$, maintien à 400°C pendant une durée de l'ordre de 10 à 15h et retour à l'ambiante, sous vide secondaire ;
- 2e cycle basse température, dans les mêmes conditions que le premier cycle.

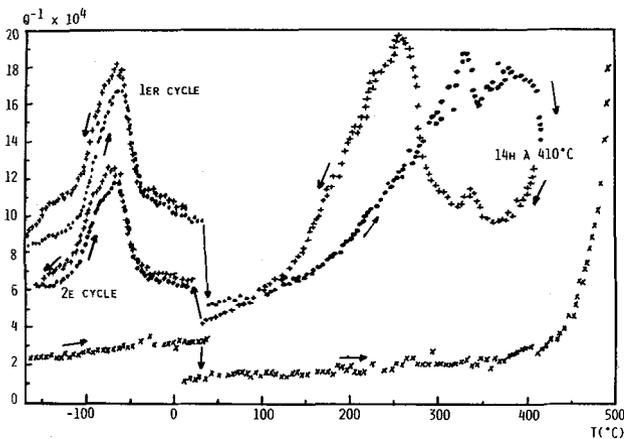


Fig. 1 - Spectres de frottement intérieur d'un échantillon brut puis hydrogéné hors pendule.

La figure 1 reproduit les spectres obtenus avec un échantillon brut de recuit soumis à un traitement d'hydrogénation (3h, $p_{\text{H}_2} = 50$ torr) ainsi que le spectre d'un échantillon brut non hydrogéné à titre de comparaison. Les commentaires qu'appelle l'examen de ces spectres sont valables pour l'ensemble des échantillons et recourent, pour l'essentiel, les résultats obtenus par d'autres auteurs (6,7,8), à savoir :

- un relèvement général du bruit de fond pour les échantillons contaminés par l'hydrogène ;
- un pic basse température, similaire à celui que l'on observe après déformation, et dû aux dislocations générées lors de la précipitation de l'hydrure. On note un faible décalage de la température du maximum entre la descente (-70°C) et la montée (-60°C), ainsi qu'une hauteur légèrement plus faible lors de la montée. La régulation de température à l'extrémité basse température étant plus fiable lors de la montée, c'est cette partie du spectre qui est exploitée ;
- la présence d'un faible pic à environ -20°C , ainsi qu'en témoigne l'épaulement du pic basse température ; également observé dans le cas du système Zr-H (9,10), il serait lié à la migration de défauts ponctuels dans la phase hydrure ;
- une partie haute température qui est complexe et loin d'être réversible : à la montée régulière de Q^{-1} jusque vers 300°C , qui correspond à la mise en solution de l'hydrure, succède un domaine de grande instabilité, avec présence possible d'un second pic qui (étant donnée la teneur de 7,9 % at.H) pourrait être dû à la transformation eutectoïde $\alpha + \gamma \rightarrow \alpha + \beta$. Au retour, et après maintien sous vide à 410°C ,

on observe la séquence inverse, avec une hystérèse ($\approx 50^\circ$) du pic de précipitation ;

- enfin, lors du second cycle basse température, un bruit de fond moins important et une hauteur de pic plus faible que lors du premier cycle. Cette hauteur plus faible s'explique par un dégazage partiel au cours du maintien sous vide à 410°C ; ceci est confirmé par le dosage effectué après passage au pendule, qui révèle une teneur de 6,4 % at.H, soit une diminution de la teneur de 1,5 % at.H.

Cette dernière observation est particulièrement importante : elle peut rendre compte de l'instabilité constatée au-delà de 300°C et doit être rapprochée des effets transitoires observés par BERTIN et al. (11) lors de l'étude de solution solide Ti-H dans l'intervalle $360\text{--}470^\circ\text{C}$.

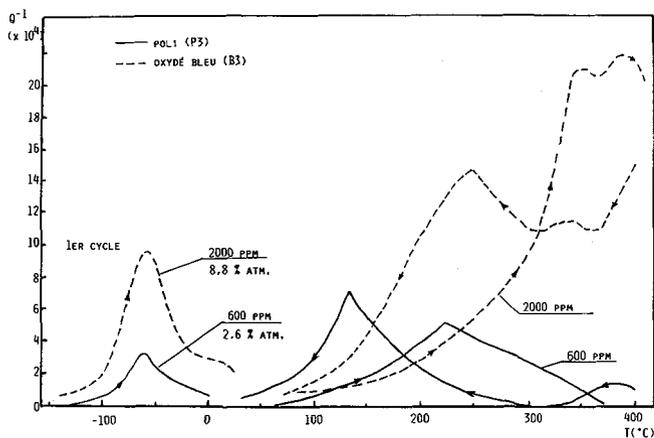


Fig. 2 - Spectres de frottement intérieur pour différents états de surface (bruit de fond déduit).

La figure 2 reproduit, après déduction du bruit de fond, les spectres obtenus pour deux autres échantillons hydrogénés (3h, $p_{\text{H}_2} = 50$ torr). La hauteur du pic situé à -60°C varie linéairement en fonction de la teneur en hydrogène (Fig. 3), en accord avec les résultats de SOMENO et SAITO (7).

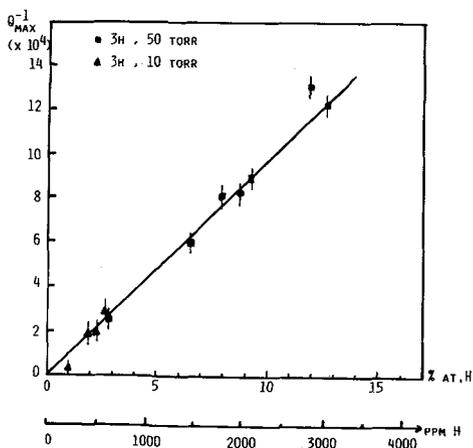


Fig. 3 - Variation de la hauteur du pic de frottement intérieur en fonction de la teneur en hydrogène.

La comparaison des spectres permet de mettre en évidence très clairement une différence de comportement liée à l'état de surface. L'ensemble des résultats de pénétration de l'hydrogène à 500°C est reproduit sur les figures 4 et 5. On constate que l'état poli confère dans tous les cas la meilleure protection alors que, lorsque la sévérité des conditions d'hydrogénation augmente, les états "oxydés" se révèlent de plus en plus perméables. Ces différences de comportement ont pour origine des différences de compacité et de réactivité vis-à-vis de l'hydrogène du film d'oxydes, ainsi que de surface spécifique (12).

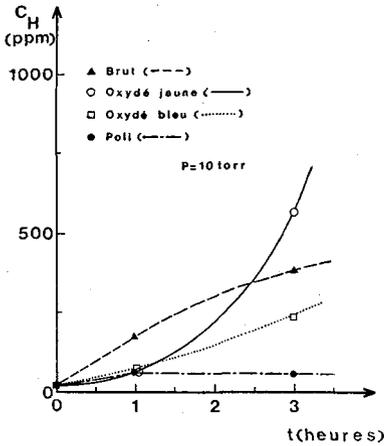


Fig. 4 - Variation de la concentration en hydrogène en fonction de la durée du traitement à pression constante pour différents états de surface.

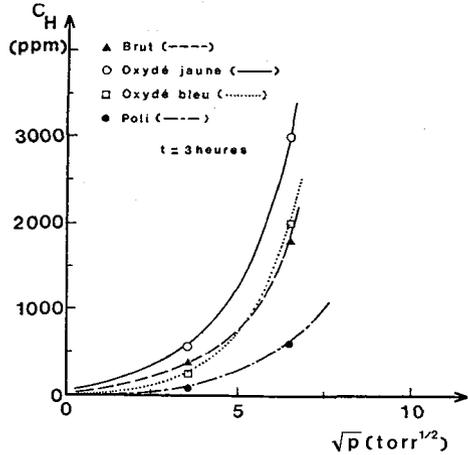


Fig. 5 - Variation de la concentration en hydrogène en fonction de la racine carrée de la pression à durée de traitement constante pour différents états de surface.

2) Echantillons hydrogénés in situ

Après insertion dans le pendule, les échantillons subissent un premier cycle haute température et basse température. L'hydrogénation est réalisée lors du deuxième cycle haute température avec maintien durant 3h à 500°C ($p_{H_2} = 50$ torr). Un cycle basse température suivi d'un cycle haute température complète la séquence.

Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 6 relative à un échantillon présentant l'état de surface brut.

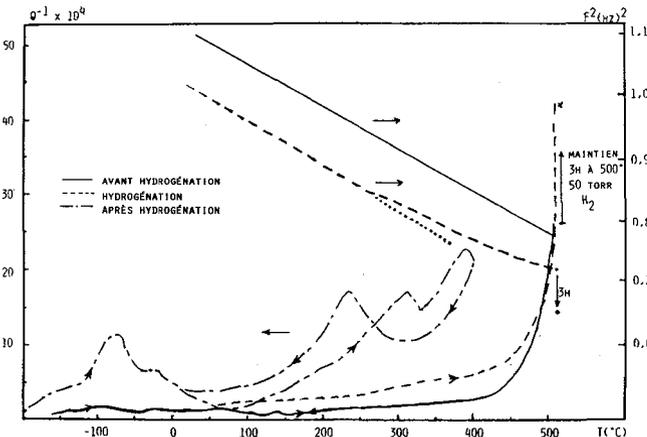


Fig. 6 - Spectres de frottement intérieur et variation de la fréquence pour un échantillon brut puis hydrogéné in situ.

Les observations nouvelles qui accompagnent les mesures faites durant l'hydrogénation sont les suivantes :

- un relèvement significativement plus important de Q^{-1} au-delà de 250°C (comparé à la variation correspondante pour l'échantillon avant hydrogénation) suivi d'une variation monotonement croissante en fonction du temps de 26.10^{-4} à 42.10^{-4} lors du maintien de 3h à 500°C. Ceci traduit une modification de l'état interne, par absorption et diffusion d'hydrogène, sans que l'état d'équilibre ne soit atteint après 3h ;
- un ralentissement de la décroissance de la fréquence (module apparent de rigidité) à partir de 250°C également, suivi d'une variation monotone en fonction du temps lors du maintien à 500°C ;
- enfin, les spectres après hydrogénation sont comparables à ceux obtenus sur des échantillons hydrogénés hors pendule. Il y a lieu de préciser, en outre, que dans le cas des échantillons hydrogénés, on observe une décroissance plus rapide de la fréquence (non représentée sur la figure) en fonction de la température dans la zone des pics de précipitation et de mise en solution, donc une altération de sens contraire de celle constatée pendant l'hydrogénation.

CONCLUSIONS

La méthode du frottement intérieur à basse fréquence paraît bien adaptée pour étudier la pénétration de l'hydrogène dans le titane et l'efficacité de barrières. Reposant sur l'analyse préalable des différentes manifestations liées à la présence de l'hydrogène, sous forme d'hydrure ou à l'état dissous dans le matériau, cette méthode :

- peut être étendue à d'autres métaux et alliages ;
- permet d'étudier aussi bien la pénétration que le dégazage ;
- permet des mesures in situ, ce qui lui confère une grande souplesse ; en particulier pour des études de cinétique.

Dans la présente étude, nous avons pu mettre en évidence un phénomène de dégazage de Ti sous vide à 400°C. Enfin, l'hydrogénation in situ nous a permis de détecter un effet dès la zone de température 250-300°C.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) PATON N.E., WILLIAMS J.C., in "Hydrogen in Metals", BERNSTEIN I.M. and THOMPSON A.W., A.S.M. N°2 (1973) 409
- (2) LIVANOV V.A., BUKHANOVA A.A., KOLACHEV B.A., Hydrogen in Titanium, Israël Program for Scientific Translation, Jerusalem (1965)
- (3) WILLIAMS D.N., ALBRECHT W.M., MALLET M.W., JAFFEE R.I. et coll., Rpt WADC TR 56-616, partie IV (mars 1957)
- (4) DALARD F., MONTELLA C., SOHM J.C., Surf. Technology 4 (1976) 367
- (5) DALARD F., MONTELLA C., GANDON J., Surf. Technology 8 (1979) 203
- (6) KOSTER W., GANGERT L., EVERS M., Z. Metallkde 47 (1956) 564
- (7) SOMENO M., SAITO H., in "The Science, Technology and Application of Titanium" Ed. JAFFEE R.I., PROMISEL N.E., Pergamon Press Oxford (1970) 393
- (8) CHOMKA W., WEGIELNIK S., Il Nuovo Cimento 33B, N°1 (1976) 264
- (9) POVOLO F., BISOGNI E.A., J. Nucl. Mat. 29 (1969) 82

- (10) PROVENZANO V., SCHILLER P., SCHNEIDERS A., J. Nucl. Mat. 52 (1974) 75
- (11) BERTIN Y.A., GACOUGNOLLE J.L., SARRAZIN S., De FOUQUET J., J. Physique 42, Colloque C-5, Supplément au N°10 (1981) 175
- (12) GALIS M.F., Thèse Docteur-Ingénieur, E.N.S.C. Strasbourg (1982)