HMA : un nouvel outil permettant de localiser et cartographier l'hydrogène à l'échelle microscopique

François Fariaut, Lasalys* et Joffrey Tardelli, IRT M2P**

L'instrument de micro-analyse de l'hydrogène HMA (Hydrogen Micro-Analysis) est capable de localiser et quantifier l'élément hydrogène dans des aciers revêtus de chrome. Une étude menée par Lasalys en partenariat avec l'IRT M2P le démontre.

La micro-analyse chimique par les techniques « classiques » par faisceau d'électron (MEB, EPMA…) n'offre pas une bonne sensibilité pour les éléments légers comme l'hydrogène. Seule la méthode de quantification par fusion est retenue pour l'analyse de l'hydrogène, mais celle-ci ne permet d'obtenir qu'une information globale d'intérêt pour les matériaux massifs mais très incomplète pour les matériaux hétérogènes, revêtus ou composites. Or il est primordial de pouvoir à la fois quantifier et localiser l'hydrogène notamment dans l'étude des problèmes de fragilisation par hydrogène.

Une seule technique analytique permettait de répondre à ces besoins de quantification locale : la microsonde ERDA. Cette méthode est toutefois quasi inaccessible en raison de son coût puisqu'elle nécessite l'utilisation d'un accélérateur de particule. Dans les années 2010, une équipe de recherche du CEA de Saclay a travaillé sur la possibilité de faire ces analyses par micro-LIBS : technologie quantitative avec une résolution de 3 µm et qu'elle maîtrisait depuis la fin des années 1990 [1]. La société Lasalys exploite les savoir-faire et les brevets du CEA sur cette méthode de micro-analyse de l'hydrogène par micro-LIBS.

En partenariat avec l'IRT M2P, Lasalys démontre la capacité de l'instrument de micro-analyse de l'hydrogène HMA (Hydrogen Micro-Analysis) à localiser et quantifier l'élément hydrogène dans des aciers revêtus de chrome. Cette étude s'inscrit dans le cadre de la substitution du chrome hexavalent, composé CMR, par du chrome trivalent pour la réalisation de dépôt de chrome dur. La réduction des protons et la production d'H_2 inhérente aux procédés d'électrodéposition justifie le développement de cette technique d'analyse pour l'étude de la fragilisation H_2 des aciers revêtus.

Présentation de la technique

L'instrument HMA permettant la micro-analyse de l'hydrogène est basé sur la méthode LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy). Il s'agit ainsi de spectroscopie plasma induit par laser.

L'instrument HMA est 100 % optique, sans contact, et ne nécessite pas de placer l'échantillon sous vide. Il est composé d'un microscope optique, d'un laser, d'un spectromètre, et de platines de micro-déplacements (**figure 1**). Il permet aujourd'hui des cartographies de l'hydrogène avec une résolution analytique de 3 µm (Le cratère d'ablation étant un cône inversé dont le diamètre de base est de 3 µm pour une hauteur/profondeur de 3 µm) et une limite de détection pour l'hydrogène de 100 ppm [2]. Le temps de mesure est de 50 ms par cratère : il est ainsi possible de cartographier de grandes surfaces. Le laser de haute puissance délivre des impulsions brèves, le faisceau est focalisé sur la surface permettant d'atteindre des densités de puissances crêtes de l'ordre de quelques

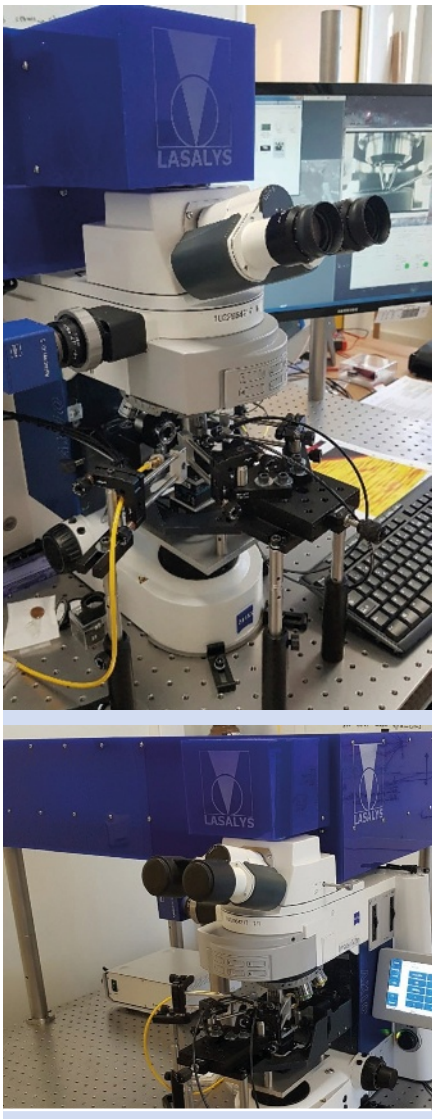


FIGURE 1 : L'instrument HMA développé par Lasalys.

*contact@lasalys.com, tel : 02 38 69 82 68, www.lasalys.com - **contact@irt-m2p.fr, tel : 03 72 39 50 85, www.irt-m2p.fr

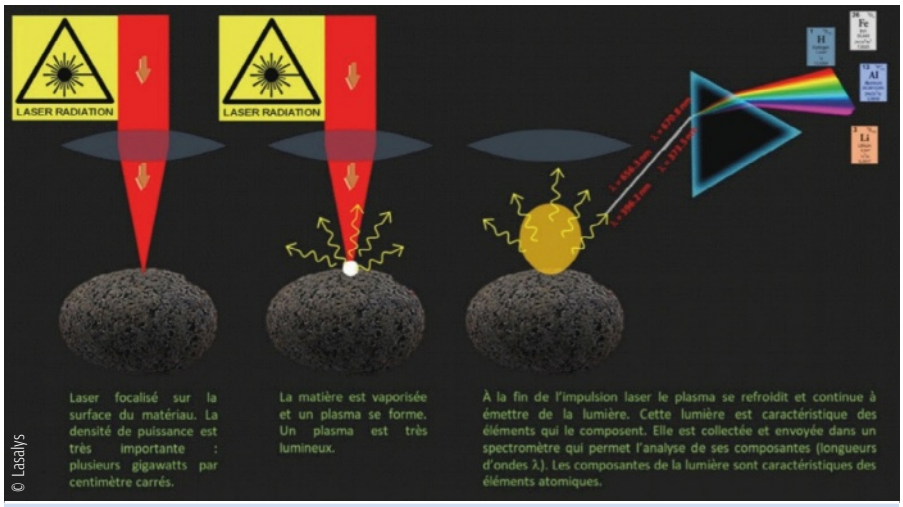


FIGURE 2 : Principe de l'analyse de l'hydrogène par la méthode LIBS.

GW/ cm². Sous l'effet de la puissance délivrée, la matière est échauffée localement et entre rapidement en fusion puis s'évapore (phénomène d'ablation). À la fin de l'impulsion laser, la vapeur se transforme en plasma. Une des spécificités du plasma est d'émettre une lumière caractéristique des éléments qui le compose. Ainsi en collectant la lumière émise, il est possible, en séparant les longueurs d'onde, d'identifier les éléments atomiques qui composaient la matière lors de l'ablation (**figure 2**).

Cas concrets

L'instrument HMA développé par Lasalys a été utilisé pour évaluer la faisabilité de détection et de localisation de l'hydrogène produit lors de l'électrodéposition de chrome sur un substrat en acier. Ce procédé est plus généralement connu sous l'appellation chromage dur en raison de la dureté des dépôts obtenus par électrodéposition (800-1 000 Hv). Le chromage est utilisé pour un grand nombre d'applications industrielles (**figure 3**) :

- Dans le secteur automobile, de nombreuses pièces mécaniques sont chromées, comme les tiges d'amortisseur, les soupapes de moteur, les segments de pistons, les pistons de frein, les tiges hydrauliques…
- Dans le secteur aéronautique, les revêtements de chrome dur sont utilisés pour les portées de roulement, sur les tiges coulissantes des trains d'atterrissage des avions, sur les crochets de porte d'avion…
- Dans le secteur de la défense, le chrome est notamment utilisé sur des pièces fortement sollicitées thermo-mécaniquement.
- Dans le ferroviaire, les pièces de transmission de type « tripode », utilisées dans les TGV actuels, sont également chromées.
- Dans l'industrie plus générale, une application majeure du chromage concerne les tiges de vérins hydrauliques. De nombreuses autres applications industrielles utilisent le procédé de chromage dur tel que les cylindres d'imprimerie, les cylindres de laminoir…

Le chromage dur est aujourd'hui directement impacté par la réglementation européenne Reach qui interdit depuis septembre 2017 sans autorisation l'utilisation des sels de chrome hexavalent. Parmi ces composés figure le trioxyde de chrome qui entre dans la composition des électrolytes de chromage. Depuis 2014, l'IRT M2P travaille, au travers de projets collaboratifs (HCTC puis CRONOS 2024), sur le développement d'un procédé de chromage dur utilisant des bains de chrome trivalent conforme à la réglementation REACH et compatible avec de multiples secteurs

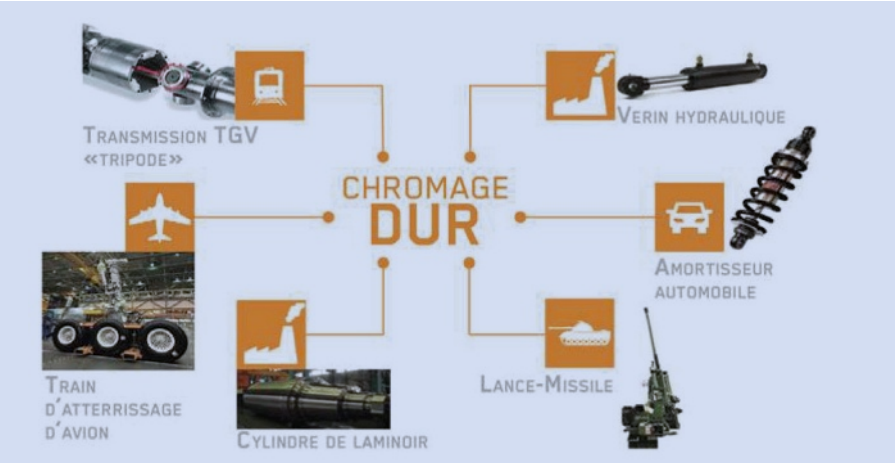


FIGURE 3 : Exemples de différentes applications utilisant les procédés de chromage dur.

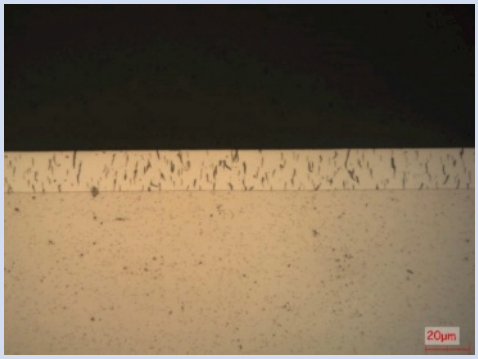


FIGURE 4 : Micrographie optique en coupe d'un dépôt de chrome dur obtenu avec un procédé à base de chrome hexavalent après attaque chimique au réactif de Murakami

d'activité (aéronautique, automobile, industrie générale, défense…).

Comme tous les procédés galvaniques d'électrodéposition, la formation du dépôt métallique s'accompagne par la production d'H_2 suite à la réduction des ions H^+ présents dans le milieu. Cette production d'H_2 est particulièrement marquée dans le cas du procédé de chromage dur dans la mesure où le rendement faradique est seulement de 10 à 15 % signifiant que 85 à 90 % du courant appliqué est consommé par l'électrolyse de l'eau. L'hydrogène produit peut s'avérer problématique pour les matériaux sensibles à la fragilisation par l'H_2 tels que les aciers THR ou encore certains aciers inoxydables. Pour limiter le risque de rupture prématurée en service, un traitement thermique de dégazage est généralement réalisé conformément à des normes comme AMS2759/9D ou ISO 6158.

Par rapport à la diversité des matériaux utilisés dans l'industrie et par rapport à l'industrie du traitement de surface, la technologie développée par Lasalys est particulièrement intéressante afin de localiser l'hydrogène dans les dépôts produits et, éventuellement, dans les substrats en cas de diffusion.

Les travaux menés dans le cadre de cette étude ont visé à comparer des dépôts de chrome obtenus avec le procédé de référence actuel à base de chrome hexavalent à ceux obtenus avec la technologie développée par l'IRT M2P et ses partenaires à partir de chrome trivalent. L'influence du traitement de dégazage sur la diffusion de l'hydrogène a également été étudiée dans ces premiers travaux.

Concrètement, trois configurations de traitement ont été analysées avec la technologie HMA développée par Lasalys :

- Substrat : acier 15CDV6 (≈ 1 050 MPa). Dépôt de chrome dur avec le procédé Cr^{VI} d'épaisseur 45-60 µm.
- Substrat : acier 15CDV6 (≈ 1 050 MPa). Dépôt de chrome dur avec le procédé Cr^{III} en développement à l'IRT-M2P d'épaisseur 50 µm.
- Substrat : acier 15CDV6 (≈ 1 050 MPa). Dépôt de chrome dur avec le procédé Cr^{III} en développement à l'IRT-M2P d'épaisseur 50 µm ayant subi un traitement de dégazage à 190 °C pendant 4 heures.

Pour permettre l'analyse, les échantillons sont préalablement découpés, enrobés dans une résine époxy puis polis en section transverse afin d'observer en coupe le substrat et sa couche.

Préalablement aux analyses HMA, les teneurs totales en hydrogène ont été mesurées par combustion à chaud en supposant que tout l'hydrogène est présent dans le dépôt et non dans le substrat. Ces teneurs globales sont reportées dans le **tableau 1**.

Analyses HMA de dépôts de chrome dur

Conditions générales des mesures présentées

- Résolution d'analyse (diamètre du spot d'analyse) : 3,0 µm.
- Pas de mesure : 3,2 µm.
- Définition de l'image : 100 x 100 pixels = 10 000 pixels.
- Dimension de l'image : 320 µm x 320 µm.
- Résolution [1] : 97 656,25 pixels/mm² soit 63 0003 906 DPI [2] (63MDPI²).
- Durée d'analyse : 9 minutes environ par échantillon.
- laser : 266 nm.
- Cadence : 20 Hz.
- sonde : 656.2 nm.

« L'hydrogène produit peut s'avérer problématique pour les matériaux sensibles à la fragilisation par l'H_2. »

1 Nombre de pixels par unité de surface ; le pixel étant le maximum entre la taille du pas et la taille du spot d'analyse.

2 DPI : Dots per Inch. C'est le nombre de points (ou de pixels) qui seront rendus dans un pouce sur l'interface.

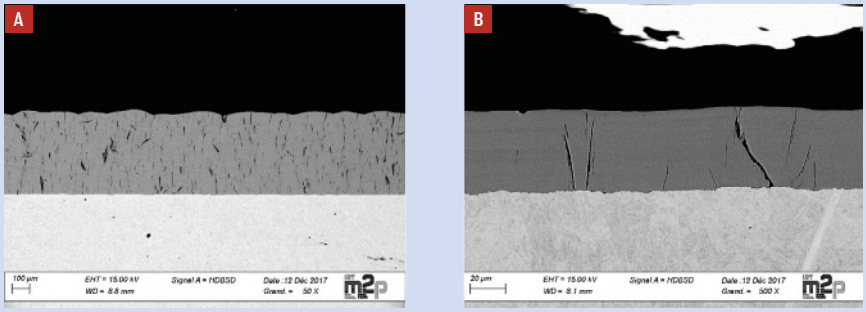


FIGURE 5 : Observations par microscopie électronique à balayage en coupe de dépôts obtenus avec le procédé de chromage dur à base de chrome trivalent en cours de développement à l'IRT M2P : (a) épaisseur de 400 µm et (b) épaisseur de 50 µm (il y a un facteur x10 en grandissement entre les deux images).

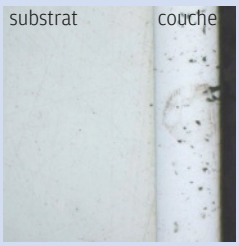
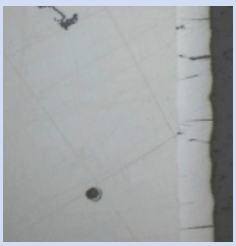
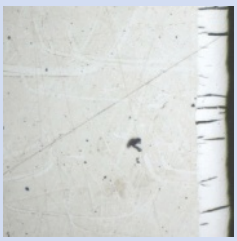
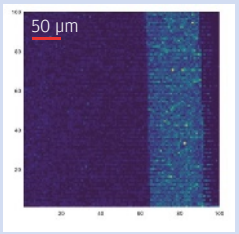
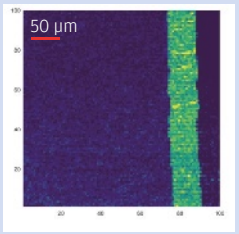
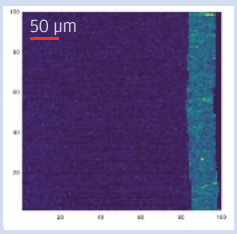
	Substrat 15CDV6 Dépôt CrVI 45-60 µm	Substrat 15CDV6 Dépôt CrIII 50 µm	Substrat 15CDV6 Dépôt CrIII 50 µm dégazé
Microscopie optique			
Cartographie HMA			
QttH2	1 640 ppm/w	6 750 ppm/w	1 500 ppm/w

FIGURE 6 : Photo des échantillons avant mesure, cartographie HMA et concentration totale mesurée par fusion.

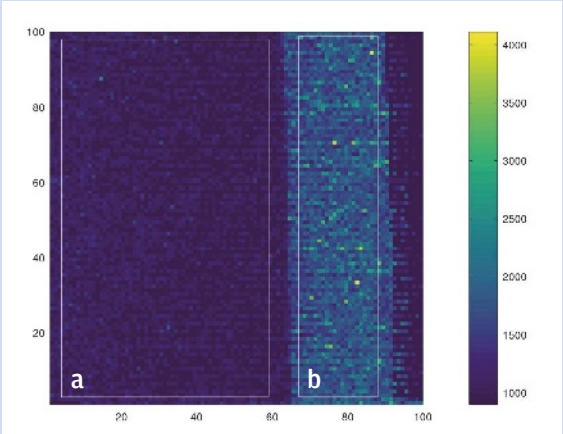


FIGURE 7 : moyennage zones a) : substrat ; zone b) : couche de chrome.

Présentation des résultats

La cartographie de l'hydrogène a été réalisée sur une surface d'échantillon de 320 µm par 320 µm intégrant le substrat, la couche de chrome et la résine.

Le dépôt réalisé avec le procédé de référence actuel à base de chrome hexavalent semble dense et exempt de fissures. En réalité, les dépôts sont microfissurés comme le montre la micrographie optique de la **figure 4** obtenue après attaque chimique du dépôt au réactif de Murakami. Cette microfissuration est observée quelle que soit l'épaisseur des dépôts

Les dépôts de chrome obtenus avec le procédé à base de chrome trivalent présentent des fissures traversantes caractéristiques qui s'élargissent sous l'effet de la température lors du traitement de dégazage. Contrairement aux dépôts obtenus avec le procédé actuel à base de Cr^{VI}, l'organisation du réseau de fissuration est directement liée à l'épaisseur des dépôts. En effet, au-delà d'une épaisseur d'environ 100 µm, les dépôts sont microfissurés comme le montre la **figure 5a** et deviennent similaires à ceux obtenus avec le procédé à base de chrome hexavalent.

Les micrographies optiques des différents revêtements ainsi que les cartographies HMA mesurées sont présentées dans la **figure 6**. Les résultats sont présentés en section transverse de la couche. Sur les images microscopiques de la **figure 6**, le substrat en acier est à gauche, la couche de chrome est au centre et la zone noire de droite correspond à la résine d'enrobage. Les images microscopiques représentent la zone exacte de mesure HMA présentée dans la même colonne. L'échelle de couleur représente l'intensité du signal en unité arbitraire, cette échelle est la même pour chaque cartographie HMA. Les cartographies HMA sont conformes aux attentes.

L'échelle de couleur va du bleu sombre (Borne Min) pour les faibles teneurs en hydrogène au jaune vif (Borne Max) pour les fortes teneurs. L'hydrogène est réparti avec une légère hétérogénéité dans la couche de chrome pour chaque échantillon. On distingue les plus fortes teneurs dans la couche de chrome de l'échantillon revêtu de chrome avec le procédé à base de Cr^{III} non dégazé. La quantité plus importante d'hydrogène détectée dans les revêtements de chrome trivalent s'explique par la présence d'impuretés en quantités supérieures par rapport aux dépôt obtenus avec un procédé de

chromage hexavalent. En particulier, la présence d'oxygène à hauteur de 2% massique (< 0,5%massique dans les dépôts obtenus avec les procédés CrVI) environ peut signifier la présence d'hydroxyde de chrome CrOH3 pouvant contribuer sur la teneur totale en hydrogène contenu dans les dépôts.

Le substrat d'acier présente une répartition homogène de signal dépourvu d'hydrogène, et ce, pour chaque échantillon. La résolution spatiale permet de voir l'épaisseur de la couche de chaque échantillon avec une bonne définition.

De ces cartographies, il est possible d'observer que :

• L'hydrogène n'est pas présent dans le substrat d'acier (limite de solubilité inférieure à la limite de détection de l'hydrogène par la méthode HMA).

• L'hydrogène est observé dans toutes les couches de chrome avec une légère hétérogénéité.

• On peut observer dans les couches des surintensités de signal d'hydrogène liées à des fissures ou défauts dans les couches.

Échantillon	CrVI	CrIII	CrIII_D	
Epaisseur Chrome [µm]	60	50	50	A
Valeur totale fusion [ppm]	1640	6750	1500	B
I_{moy} du signal mesuré dans la couche Chrome [U.A.]	1790	3032	2033	C
I_{moy} du signal mesuré dans le Substrat [U.A.]	1025	1118	1099	D
($I_{moy.}$ chrome - $I_{moy.}$ Substrat) x épaisseur chrome [U.A.]	45900	95700	46700	E = (C -D) / A

TABLEAU 1 : Valeurs des concentrations de référence mesurées par fusion et Intensités moyennes mesurées par HMA.

• Il n'est pas observé de surintensité de signal à l'interface couche substrat

La méthode LIBS utilisée par l'instrument HMA étant une méthode quantitative, il est possible d'aller plus loin dans l'exploitation des résultats : sur ces mesures, la moyenne d'intensité dans la couche de chrome a été extraite de la cartographie (zone b de la **figure 7**) ainsi que l'intensité moyenne dans le substrat (zone a de la **figure 7**).

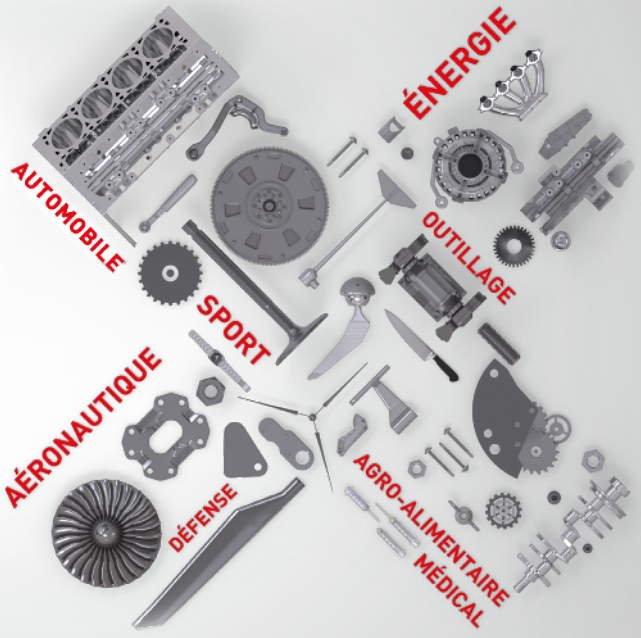
Les moyennes extraites sont reprises dans le **tableau 1** ligne C et D ainsi que les

ENSEMBLE, MULTIPLIONS NOS FORCES

Bodycote, leader mondial du traitement thermique, propose à ce jour **une large gamme** de procédés destinés à optimiser les propriétés mécaniques et structurelles de vos pièces et de vos sous-ensembles.

Vos enjeux commerciaux sont cruciaux : alors, nous **multiplions les solutions** pour répondre à vos besoins. En collaboration avec vos Bureaux d'Études, nos experts en métallurgie et traitement des matériaux mobilisent leurs compétences pour décupler les performances de vos composants traités.

Étudions ensemble vos projets :
sales.france@bodycote.com
www.bodycote.com



Bodycote

Bibliographie

[1] D. Menut, P. Fichet, J-L. Lacour, A. Rivoallan, P. Mauchien, *Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique : a powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples*, Appl. Opt. 42 (30) (2003) 6063-6071.

[2] J-C.Brachet, D.Hamon, M.Le Saux, V.Vandenberghe, C.Toffolon-Masclet, E.Rouesne, S.Urvoy, J-L.Béchade, C.Raepsaet, J-L.Lacour, G.Bayon, F.Ott, *Study of secondary hydriding at high temperature in zirconium based nuclear fuel cladding tubes by coupling information from neutron radiography/tomography, electron probe micro analysis, micro elastic recoil detection analysis and laser induced breakdown spectroscopy microprobe*, Journal of Nuclear Materials 488 (2017) 267-286.

concentrations de références mesurées par fusion ligne B.

De ces données de références, il est possible d'estimer l'intensité « nette » des mesures en produit de l'épaisseur de la couche par HMA (ligne E du **tableau 1**), cette valeur est calculée en retirant le signal moyen mesuré dans le substrat (ligne D) au signal mesuré dans la couche (ligne C). La mesure de cartographie étant faite dans l'épaisseur de la couche il faut donc la normaliser par l'épaisseur de la couche (ligne A) pour obtenir une intensité « nette » comparable à la valeur globale d'hydrogène mesurée par fusion.

Grâce aux données du **tableau 1**, il est possible de représenter la mesure « nette » obtenue par cartographie HMA en fonction de la teneur globale obtenue par fusion (ligne E en fonction de la ligne B), elle est présentée sur la **figure 8**.

Les concentrations de références sont des moyennes de mesures obtenues par fusion (ligne B du **tableau 1**). Alors que l'on observe sur les cartographies Cr^{III} dégazé des concentrations d'hydrogène supérieures à celle observable pour le Cr^{VI}, l'épaisseur de couche étant différente la quantité totale est bien comparable : Cela entraîne deux points de concentration de référence assez proches (environ 1500 ppm) et un point de référence élevé (environ 6750 ppm). Les points proches correspondent à des valeurs estimées obtenues par HMA.

Cette représentation montre la cohérence entre les deux méthodes de mesures. En traçant une droite il est possible d'estimer les concentrations en fonction de l'intensité. La quantification est donc envisageable pour la suite des études. Afin de quantifier avec une meilleure précision, il faudra à l'avenir plus de mesures de références mieux réparties sur l'abscisse.

Conclusion et perspectives

Cette première étude de faisabilité a permis de démontrer la possibilité de localiser l'hydrogène sur des aciers revêtus de chrome obtenus par électrodéposition, de voir son éventuelle hétérogénéité de répartition dans les couches et ce, à différentes teneurs globales, et enfin de mettre en évidence l'absence d'hydrogène à l'interface couche-substrat.

Cette possibilité de quantifier et localiser l'hydrogène permet de déduire comment celui-ci diffuse pendant les procédés de dépôt et/ou les traitements de désorption. Des travaux vont être entrepris par Lasalys afin de diminuer la limite de détection pour permettre d'aller plus loin sur la thématique de la fragilisation par l'hydrogène des matériaux. En parallèle, une étude sur un acier THR dont le caractère fragilisant à l'hydrogène est avéré sera réalisée afin de cartographier l'hydrogène et d'essayer d'identifier une diffusion éventuelle dans le substrat. À l'avenir, il serait également intéressant de pouvoir relier ces cartographies d'hydrogène au comportement des matériaux revêtus sous sollicitations mécaniques afin d'identifier des comportements fragilisant. À terme, cette technologie pourrait être mise en œuvre dans l'industrie pour contrôler rapidement les productions et valider les traitements de dégazage appliqués sans passer par des essais mécaniques normés coûteux qui ne couvrent pas l'ensemble des matériaux et ne permettent pas un contrôle systématique des productions.

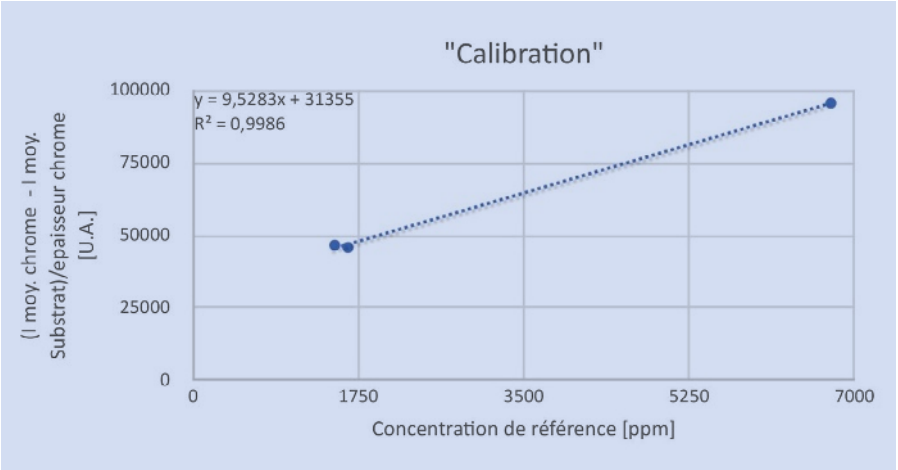


FIGURE 8 : Intensité nette HMA en fonction de la concentration.