

DOSAGE DE TRES FAIBLES TENEURS
EN HYDROGENE DANS LES METAUX

3. Colloque sur les progrès dans les méthodes
d'investigation des métaux.

St. Etienne, France, 3 - 5 Décembre 1980.

CEA - CONF 5567

RESUME

Nous décrivons une installation destinée essentiellement à la mesure de très faibles quantités d'hydrogène contenues dans les métaux. Cette installation, construite et mise au point dans notre laboratoire, se caractérise par une très grande sensibilité due d'une part, aux précautions expérimentales prises et, d'autre part, à une procédure d'analyse originale permettant de tenir compte de la contamination de surface des échantillons. Cet appareillage complète utilement les installations commerciales existantes qui sont limitées à une sensibilité de $0,1 \cdot 10^{-6}$ dans le meilleur des cas.

ABSTRACT

We describe a set up essentially aimed at the determination of very small hydrogen amounts in metals. This set up designed and built up in our laboratory is characterized by its very high sensitivity due on one side to experimental precaution and on the other side to an original analytical procedure, which allows to take the samples surface contamination into account. This equipment comes out as a useful addition to the existing commercial devices, which are limited to a sensitivity of 0.1×10^{-6} under the best circumstances.

* Commissariat à l'Energie Atomique - Service Métallurgie -
B.P. N° 561 - 92542 Montrouge Cédex.

INTRODUCTION

Cette installation a été construite dans le but de faire des mesures très précises des quantités d'hydrogène présentes dans des alliages d'uranium ; en effet, les résultats obtenus avec les appareils existant jusqu'à présent ne donnaient pas satisfaction pour des teneurs inférieures à 10^{-6} à cause des problèmes de contamination de surface particulièrement importants pour ces alliages. Par la suite, les analyses ont été étendues à d'autres matériaux (aciers, alliages d'or, alliages de titane, etc...) et à d'autres gaz (azote, méthane, CO_2).

Les mesures sont effectuées sur des échantillons, de poids et de géométrie divers, sans les détruire, ce qui permet de refaire une seconde mesure sur le même échantillon pour déterminer le bruit de fond. Il faut le retirer de la première mesure ; il provient :

- a) des produits de décapage et de nettoyage employés lors de la préparation de l'échantillon (bain Dalic, eau distillée, alcool éthylique, fréon),
- b) du dégazage de l'installation proprement dite :
 - par sa conception et son mode de fonctionnement, elle ramène à de très faibles proportions les effets secondaires qui, dans d'autres installations, faussent les mesures :
 - dissociation de la vapeur d'eau contenue dans le gaz porteur ou piégée sur les échantillons lorsque ceux-ci sont portés brutalement à une température élevée.
 - cracking des vapeurs d'huile lorsque l'installation fonctionne sous vide secondaire et emploie des pompes à diffusion d'huile.
 - l'emploi d'un piège à azote liquide, nécessaire pour empêcher les vapeurs d'huile de se répandre dans l'installation, bloque certains gaz extraits de l'échantillon, qui, de ce fait, ne peuvent pas être mesurés.

I DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE.

L'installation comporte deux parties distinctes :

- A. la partie dégazage et récupération des gaz,
- B. la partie mesure.

A. Dégazage et récupération (Figure 1).

Cette partie comporte 6 postes principaux :

- le sas d'introduction
- le système de translation du porte-échantillon
- l'enceinte de dégazage et le four à induction
- la pompe cryogénique de récupération
- la pompe Toepler de concentration
- l'installation de vide.

A.1. Le sas d'introduction (Figure 1).

Il permet la mise en place de l'échantillon à analyser dans le porte-échantillon à travers un rideau gazeux (argon). Il supporte une

cloche en plexiglas (2) qui sert de couvercle et qui contient le système de translation (1) vertical du porte-échantillon vers l'enceinte de dégazage.

Ce porte-échantillon est un tube de silice qui, au départ, est logé dans un support guide afin qu'il ne puisse pas basculer. Ce déplacement permet de dégager le passage du porte-échantillon lorsque celui-ci est accroché à la tige de translation. Ce sas est monté sur une vanne tiroir (4) qui l'isole de l'enceinte de dégazage.

Le vide dans le sas se fait en deux temps :

- a) prévidage de 760 à 1 torr par une pompe primaire classique (PPI) à travers un piège à zéolithe (5)
- b) vide poussé par une pompe cryogénique (8) qui permet d'obtenir une pression de l'ordre de 10^{-5} à $5 \cdot 10^{-6}$ torr. Ce système de vide est conservé à l'ouverture de la vanne tiroir pour la translation du porte-échantillon et la fermeture de cette même vanne.

A.2. L'enceinte de dégazage et le four à induction (Figure 1).

Elle est montée sous la vanne tiroir. Elle se compose d'un tube en silice dans lequel un pied, également en silice, est fixé, permettant de centrer le porte-échantillon entre les spires de l'inducteur. Un cube de distribution permet de faire les liaisons avec :

- le circuit de vide
- une arrivée d'argon
- la pompe cryogénique de récupération (10).

Il supporte également les jauges primaires et secondaires qui permettent de mesurer l'évolution du vide pendant le préchauffage et le dégazage.

Le chauffage de l'échantillon est obtenu par un inducteur en tube de cuivre carré à spires jointives refroidi par circulation d'eau.

La puissance de chauffe étant proportionnelle au carré de la distance séparant l'échantillon de l'inducteur, on voit qu'il y a intérêt à utiliser un inducteur placé le plus près possible de la pièce à chauffer/1/.

Cet inducteur est relié à un générateur H.F. de puissance maximale 2 kw. Un autotransformateur variable commande celle-ci permettant d'obtenir les températures désirées :

- a) préchauffage à 350°C pour extraire la vapeur d'eau et les traces de produits de décapage ou de nettoyage (alcool, fréon),
- b) chauffage : 1100°C pour les aciers inox et les alliages d'or, 500°C pour les alliages d'uranium afin d'extraire les gaz contenus dans l'échantillon hydrogène - azote - méthane - oxygène (celui-ci le plus souvent sous forme d'oxyde de carbone).

A.3. La pompe cryogénique de récupération (Figure 1).

Le principe de fonctionnement et les avantages de ce type de pompe sont détaillés en A.6.

La pompe de récupération permet de vider rapidement l'enceinte de dégazage de tous les produits sortant de l'échantillon pendant le préchauffage (vapeur d'eau - alcool ou fréon). Ces produits ne pourront donc pas donner d'hydrogène par décomposition lorsque l'échantillon sera porté à une température plus élevée. Lorsque l'échantillon est chauffé à la température de désorption choisie, elle fixe les gaz extraits.

Lorsque le pompage est terminé, il suffit de chauffer cette pompe pour faire ressortir tous les gaz récupérés.

A.4. L'appareil de transfert (Figure 1).

Une pompe Toepler inspirée d'un modèle réalisé par l'IRSID /2-4/ est placée entre l'éprouvette de mesure (16) et la pompe de récupération. Elle assure, par déplacement du mercure qu'elle contient, le transfert discontinu des gaz libérés par le réchauffage de la zéolithe de la pompe de récupération ainsi que le stockage provisoire de ceux-ci dans une ampoule (12) placée en amont de l'éprouvette de mesure. Lorsque le transfert est terminé (une jauge à vide primaire nous l'indique), tous les gaz sont poussés dans l'éprouvette de mesure en contrôlant manuellement la montée du mercure.

A.5. L'installation de vide (Figure 1).

Toute l'installation de dégazage reste continuellement sous vide sauf le sas qui, au moment de l'introduction ou de la sortie de l'échantillon, est sous circulation d'argon.

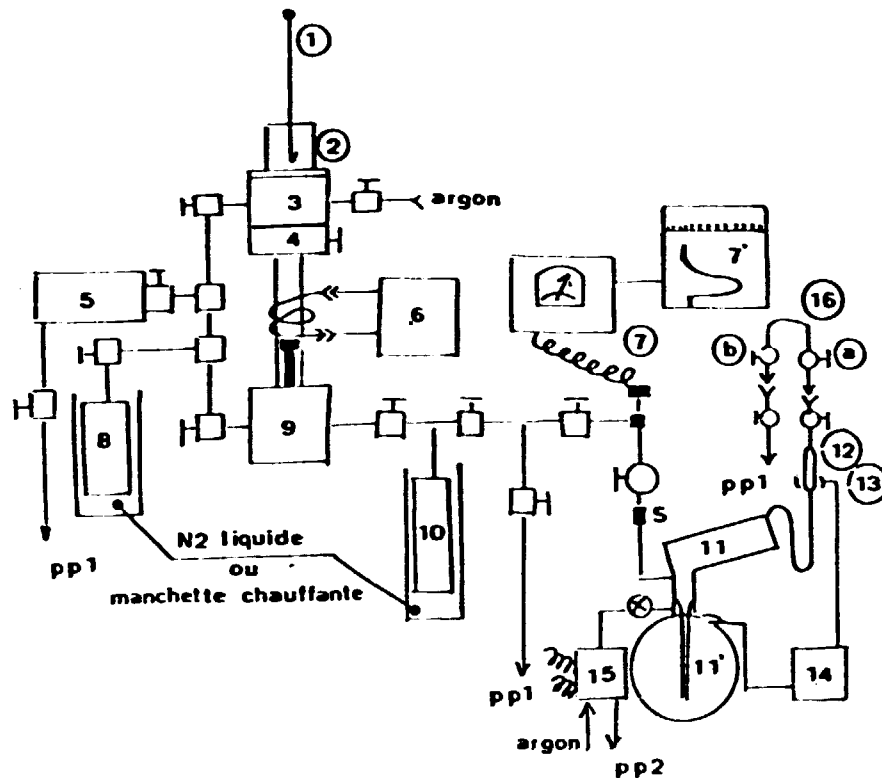
Le prévidage (de la pression atmosphérique jusqu'à 1 torr) est effectué par une pompe primaire à palette, 10 m³, classique à travers un piège à zéolithes qui empêche les vapeurs d'huile de remonter et de polluer l'installation.

Cette pompe primaire fait également le vide (10⁻³ torr) dans l'éprouvette de mesure avant d'y introduire les gaz recueillis et, éventuellement, dans la canalisation entre la pompe de récupération et la pompe Toepler.

Le vide secondaire est effectué par des pompes cryogéniques pour la récupération et le maintien du vide dans l'enceinte de dégazage.

A.6. Principe de fonctionnement des pompes cryogéniques et avantages de ce système.

La zéolithe est un solide cristallin silicoaluminaté susceptible de fixer de très grandes quantités de gaz et de vapeur d'eau à la température ambiante et de les libérer facilement par simple chauffage /5/. Pour piéger certains gaz (argon et hydrogène notamment), il est nécessaire d'abaisser la température de la zéolithe. C'est pour cette raison que les pompes sont équipées d'un pot permettant de recevoir de l'azote liquide, ce qui permet de descendre la température à -196°C en 10 à 15 mn. Sur notre installation, en partant de quelques torr de pression, un vide de 10⁻⁵ à 5.10⁻⁶ torr est obtenu en moins d'une minute avec ce système de pompage.



- | | | | |
|---------|-----------------------------------|-----------|-----------------------------|
| 1 | Tige de translation | 11 et 11' | Pompe Toepler |
| 2 | Cloche en plexiglas | 12 | Ampoule de stockage |
| 3 | Sas d'introduction | 13 | Cellule photo-électrique |
| 4 | Vanne tiroir | 14 | Commande automatique de 15 |
| 5 | Piège cryogénique | 15 | Electrovanne 3 voies |
| 6 | Générateur HF | 16 | Eprouvette de mesure |
| 7 et 7' | Jauge à vide - Enregistreur | pp1 | Pompe primaire n° 1 |
| 8 | Pompe cryogénique | pp2 | Pompe primaire n° 2 |
| 9 | Cube + Support porte-échantillon | S | Soupape de sécurité mercure |
| 10 | Pompe cryogénique de récupération | | |

Figure 1 - Installation de dégazage.

Les avantages des pompes cryogéniques pour notre installation sont les suivants :

- vide propre : pas de trace de vapeur d'huile, piégeage au maximum des vapeurs d'eau, ce qui diminue considérablement le risque de fabrication d'hydrogène par décomposition de ces deux produits au contact de l'échantillon chauffé à plus de 800°C pour la plupart des matériaux et même à seulement 500°C dans le cas des alliages d'uranium.
- possibilité de faire le vide à la température ambiante : ce qui permet de maintenir toute l'installation sous un vide de 10^{-2} en permanence pendant plusieurs jours sans surveillance et sans risque de panne, puisqu'elles ne nécessitent aucune alimentation.

Pour régénérer ces pompes ou récupérer les gaz pompés il suffit, à l'aide d'une manchette chauffante, d'élever la température de la zéolithe à 300 / 350°C :

- a) jusqu'au moment où tous les gaz sont sortis et pompés par la pompe Toepler dans le cas de la pompe de récupération,
- b) pendant 3 heures, soit en faisant le vide avec une pompe primaire, soit en faisant une circulation de gaz sec (argon ou azote). Cette procédure est recommandée lorsque la pompe cryogénique peut avoir fixé de grosses quantités de vapeur d'eau.

A.7. Minimisation du bruit de fond.

Afin d'obtenir des résultats reproductibles, il a fallu construire une installation ne risquant pas de fausser les mesures par le piégeage de certains gaz ou des dégazages parasites

Pour ces raisons, nous avons évité les brasures et les joints en perbunan sur toutes les parties susceptibles d'entrer en communication avec l'enceinte de dégazage, la pompe de récupération et la pompe Toepler.

Nous avons utilisé des canalisations et des vannes en inox. Les raccordements fixes ont été effectués par soudures sous argon. Pour les raccordements susceptibles d'être démontés, nous avons employé des joints métalliques (indium ou aluminium), chaque fois que c'était possible et des joints en viton pour les autres cas. Ce type de joint, au contraire du perbunan, dégaze peu et tient mieux en température, ce qui permet l'étuvage des canalisations à des températures de l'ordre de 250°C.

B. La partie mesure (Figure 2).

Indépendante de l'installation de dégazage, elle permet d'analyser éventuellement des éprouvettes venant d'autres installations.

Elle comprend :

- un chromatographe en phase gazeuse
- un intégrateur
- un enregistreur

B.1. Le chromatographe en phase gazeuse (Figure 2).

Il est équipé d'une colonne de mesure en acier inoxydable remplie de tamis moléculaires 5A et d'une colonne de référence remplie d'un support inerte (gel de silice). Elles sont chauffées à 70°C et le gaz vecteur est de l'argon.

Ce débit doit être très stable. Afin de diminuer les effets des variations de la pression atmosphérique, la bouteille d'argon est équipée d'un détendeur à double détente dont le soufflet est maintenu sous vide.

La liaison du détendeur au chromatographe est en tube de cuivre afin d'éviter la possibilité de pollution extérieure par diffusion à tra-

vers les parois. Avant d'entrer dans le chromatographe l'argon traverse une colonne pleine de tamis moléculaires (D) afin de piéger les traces de vapeur d'eau et autres impuretés contenues dans le gaz au moment de la livraison.

Le détecteur.

A la sortie de la colonne de mesure, les gaz passent dans le détecteur. Il s'agit d'une cellule de conductibilité thermique fondée sur le principe du "Pont de Wheatstone" et appelée CATHAROMETRE.

Principe de la mesure.

Un courant constant chauffe un fil résistant placé dans le flux gazeux (argon) à une température stable qui lui donne une résistance bien déterminée. Lorsque la composition du flux est modifiée par l'addition d'un gaz différent, sa conductivité thermique se modifie également. La température du filament varie, donc la résistance de celui-ci change, ce qui occasionne au niveau du pont une tension de déséquilibre qui sera fonction de la quantité de gaz "perturbateur". C'est cette tension que l'on mesure sous forme de pic, soit en calculant la hauteur, soit la surface (intégrateur).

B.2. L'intégrateur (Figure 2).

C'est un intégrateur analogique numérique /6/ placé entre la sortie "Mesure" du chromatographe et l'enregistreur. Il permet de mesurer des quantités de gaz importantes ($> 5 \text{ cm}^3$ d'hydrogène) alors que le système classique - hauteur de pic f (quantité de gaz) - ne reste linéaire que pour de faibles quantités ($< 500 \text{ mm}^3$ d'hydrogène). L'intégrateur transforme le signal analogique en signal numérique. La réponse est linéaire jusqu'à $2,5 \text{ cm}^3$ ensuite la courbe de réponse a tendance à s'infléchir mais reste exploitable. En outre, une éprouvette "étalon" dont on connaît le volume exact permet de recalibrer les résultats.

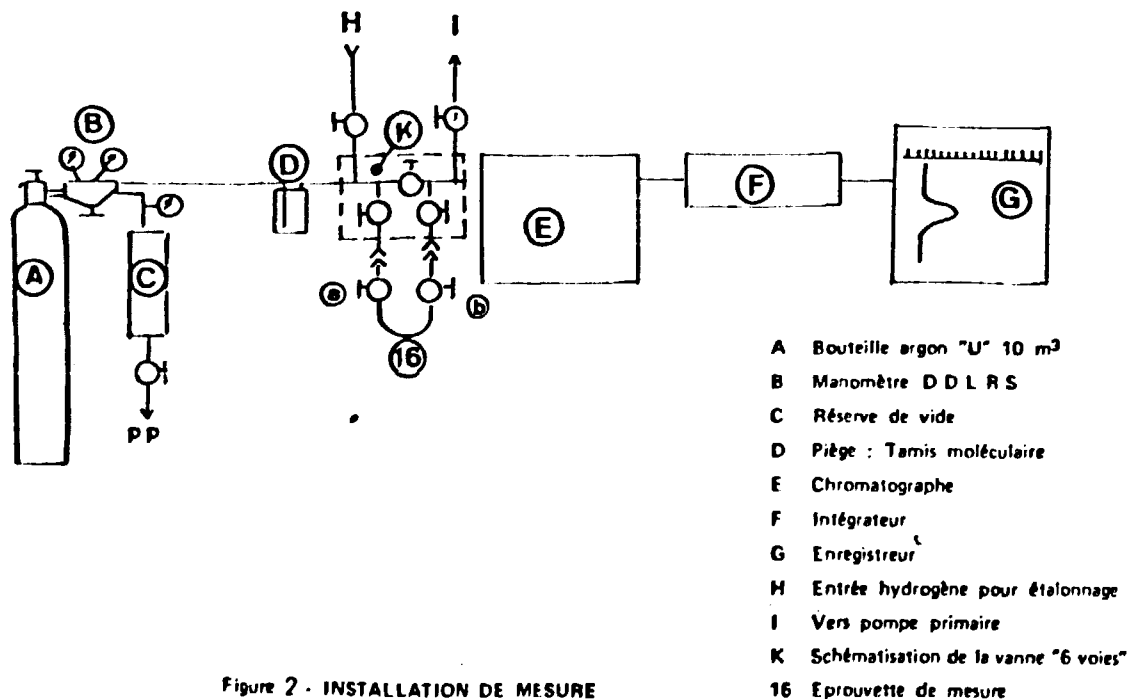


Figure 2 - INSTALLATION DE MESURE

B.3. L'enregistreur (Figure 2).

Lorsqu'on emploie un intégrateur, l'enregistreur devient théoriquement inutile. L'expérience montre qu'il est cependant utile de le conserver, car, connaissant le temps que mettent les gaz pour être mesurés dans le chromatographe et connaissant la vitesse de déroulement du papier, l'enregistreur permet de faire la distinction entre un pic, un parasite ou une dérive intégrée. Il permet également de contrôler les résultats obtenus, car il reçoit le signal sortant du chromatographe. Il permet, enfin, de faire des mesures pour les faibles quantités de gaz en mesurant la longueur du pic que l'on multiplie éventuellement par le taux d'atténuation affiché sur l'intégrateur.

II MODE OPERATOIRE.

A. Préparation des échantillons.

Les échantillons sont de formes très diverses : disques, calottes de disque après passage au banc de rupture CEA, plaques, cylindres. Les poids vont de 0,1 gramme à plus de 40 grammes dans des matériaux très différents : inox, alliages d'or, alliages de titane, alliages d'uranium, etc.

Les échantillons chargés en hydrogène sont, lorsque c'est nécessaire, conservés dans de l'azote liquide afin d'éviter des pertes de gaz par dégazage à la température ambiante. Cette conservation implique un nettoyage à la sortie du récipient de stockage, car au contact de l'air, l'échantillon froid se couvre d'une couche de givre. Les échantillons sont nettoyés par ultra-sons dans un bain de fréon TF pendant 30 secondes. Le fréon TF a été choisi après des essais comparatifs avec d'autres produits : alcool éthylique, méthylal, acétone, tétrachlorure de carbone. Les trois premiers produits se décomposent en donnant de l'hydrogène ; le tétrachlorure étant assez peu volatil augmente le temps nécessaire pour faire un bon vide dans des proportions trop importantes.

Le fréon TF ($\text{Cl}_2\text{F} - \text{C} - \text{C} - \text{ClF}_2$) par contre, ne donne pas d'hydrogène ; il a un très grand pouvoir dégraissant, il est très volatil, ce qui permet un vide rapide. Ayant une basse viscosité, il pénètre mieux dans les défauts, facilite l'élimination des traces de vapeur d'eau qui s'y trouvent, ce qui a pour effet de diminuer le bruit de fond de 2 à 3 fois dans certains cas (alliages d'uranium).

Après ce nettoyage par ultra-sons, les échantillons sont séchés à l'azote gazeux puis pesés. Ils sont manipulés avec des pinces afin d'éviter de les recontaminer au contact des doigts.

Les porte-échantillons, et plus rarement le tube de dégazage, peuvent, après plusieurs chauffages à haute température et selon les échantillons analysés, se recouvrir d'une mince pellicule métallique. Cette métallisation risque de fausser les mesures suivantes en fixant une partie des gaz par effet "getter". On supprime cette pellicule en plongeant les pièces métallisées dans un bain d'acide nitrique dilué à 50 % puis, après rinçage à l'eau distillée, dans une solution de sulfochromique pendant 24 h ou plus si nécessaire. Elles sont à nouveau rincées à l'eau distillée puis au fréon TF, séchées à l'azote gazeux et pour terminer étuvées à 150°C pendant 30mn.

Le démontage et le remontage du tube se font sous circulation d'argon pour éviter la contamination des pièces métalliques (cube, jauges) au contact de l'air.

B. Introduction dans le porte-échantillon.

Le sas ayant été mis à la pression atmosphérique par introduction d'argon, la cloche en plexiglas est retirée en laissant une circulation continue. Cet écran gazeux diminue l'entrée d'air chargé d'humidité et "lave" l'échantillon lorsqu'on le place dans le porte-échantillon. Le sas est refermé le plus rapidement possible.

C. La translation du porte-échantillon (Figure 1).

La vanne argon ayant été fermée, le prévidage est effectué par la pompe primaire (PPI) à travers la pièce (5). Lorsque la pression atteint 1 torr, on remplace ce mode de pompage par la pompe cryogénique (8) qui permet d'atteindre très rapidement 10^{-5} torr et de piéger les traces éventuelles de vapeur d'eau. Le porte-échantillon est alors accroché à la tige de translation (1) et dégagé de son support. On descend la tige de translation et on pose le porte-échantillon sur le pied prévu à cet effet. La tige est ensuite remontée et la vanne tiroir refermée. Le vide dans l'enceinte de dégazage est effectué par le même pompe à travers le cube après avoir fermé la vanne permettant de faire le vide sur le sas. Le vide atteint 10^{-5} torr en 1 mn environ. On inverse alors le pompage en passant sur la pompe de récupération (10).

Pour la récupération de l'échantillon, le processus inverse est utilisé.

D. Dégazage de l'échantillon.

Dès la mise en fonction de la pompe de récupération, les interventions suivantes sont effectuées :

- pompage à froid pendant 10 mn le vide atteint $5 \cdot 10^{-6}$ torr
- préchauffage pendant 15 mn à 300 / 350°C

Il a pour but d'extraire la vapeur d'eau absorbée en surface de l'échantillon ou dans les défauts dus à certaines déformations mécaniques (calottes de disques rompus) vapeur que le fréon TF n'a pas réussi à entraîner pendant le nettoyage par ultra-sons.

Ce pompage est effectué avec la pompe de récupération afin de ne pas perdre l'hydrogène qui peut commencer à sortir de l'échantillon à cette température. C'est le cas pour les alliages d'uranium et pour certains autres métaux chargés en hydrogène.

- Le chauffage : 15 mn à 500°C pour les alliages d'uranium
- 30 mn à 1100°C pour les inox et alliages d'or
- 15 mn à 1100°C pour les alliages de titane

est suffisant pour extraire les gaz susceptibles de sortir de l'échantillon à ces températures. Le vide après une remontée plus ou moins importante (fonction de la quantité de gaz extraits) a alors repris sa valeur de départ ($\approx 10^{-5}$ torr).

Lorsque le chauffage est coupé, le vide est maintenu pendant 10 mn. La pompe de récupération est ensuite isolée de l'enceinte de dégazage, puis mise en circuit avec la pompe Toepler. Le bac à azote liquide est remplacé par la manchette de régénération qui va permettre de chauffer la zéolithe à 300 / 350°C.

Remarque importante :

Lorsque l'analyse a lieu sur des échantillons contenant de très petites quantités de gaz, il faut prendre beaucoup de précautions. En effet, dans ce cas, la première mesure et celle du bruit de fond sont très proches l'une de l'autre et la moindre différence dans la manière de conduire ces deux opérations peut fausser le résultat final.

Aussi,

- 1) toutes les séquences composant une manipulation pour un échantillon et un matériau donné sont très strictement chronométrées.

. Temps de mise en froid des pompes cryogéniques :	40 mn	
. Pompage sur le sas	: 3 mn	} vidage
. Translation	: 30 s	
. Pompage à froid sur l'enceinte de dégazage	: 3 mn	
. Pompage à froid sur l'enceinte de dégazage	: 10 mn	} récupération
. Préchauffage	: 15 mn	
. Dégazage	: 15 ou 30 mn	
. Pompage pendant refroidissement	: 10 mn	

ainsi, le temps de dégazage de l'enceinte est-il toujours le même, donc la quantité de gaz désorbée par celle-ci ne change pas.

- 2) Les réglages de puissance pour le préchauffage et le dégazage sont reproduits le plus fidèlement possible à chaque opération afin que la température de dégazage des parois de l'enceinte reste la même et donne donc la même quantité de gaz.

E. Transfert des gaz (Figure 1).

Il est effectué par une pompe Toepler lorsque les gaz sortent de la zéolithe dès qu'elle est réchauffée.

L'évolution du vide est contrôlée par une jauge primaire, dont le signal est enregistré. Cela comprend deux courbes (Figure 3) :

- une montée continue qui nous donne la température approximative de la pompe de récupération (le thermocouple étant placé entre la résistance chauffante et le corps de la pompe).
- une courbe composée de 2 pics à variation discontinue (chaque décrochage correspond à un cycle complet de la pompe Toepler) ; le premier pic correspond à la désorption de l'hydrogène, le deuxième pic aux autres gaz plus quelques traces (2 %) d'hydrogène.

Cet enregistrement permet d'évaluer la quantité de gaz à mesurer et de déterminer le nombre d'éprouvettes de mesure à prévoir (volume de l'éprouvette = $3,5 \text{ cm}^3$).

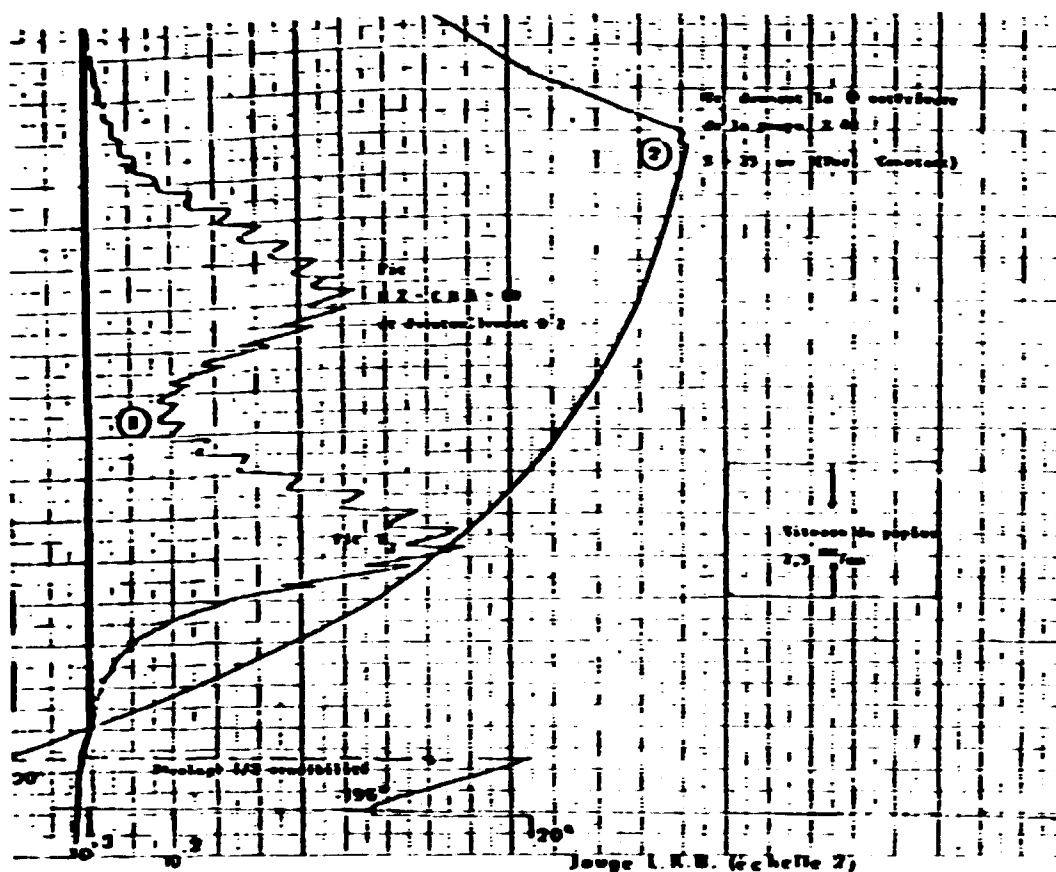


Figure 3 - Diagramme typique de la désorption de la pompe de récupération.

F. La mesure (Figure 2).

L'éprouvette de mesure est montée sur le chromatographe, robinets (a) et (b) fermés. Le vide est effectué dans les canalisations par l'intermédiaire d'une vanne 3 voies spéciale.

En inversant cette vanne, les canalisations sont mises en surpression d'argon par une mise en parallèle avec le circuit alimentant la colonne de mesure du chromatographe. On ouvre alors le robinet (a) de l'éprouvette afin de mettre celle-ci à la même pression que la colonne afin d'éviter le déséquilibre dû à la circulation au moment de l'injection du gaz.

Le robinet est refermé dès que les pressions sont équilibrées.

Cette variation de pression ayant déséquilibré la mesure du catharomètre, il faut attendre quelques minutes afin que l'appareil revienne à "zéro".

Les deux robinets sont alors ouverts. Une vanne 6 voies permet d'un seul mouvement de faire passer l'argon du circuit mesure dans l'éprouvette afin d'entraîner les gaz à analyser dans la colonne de mesure tout en fermant le circuit emprunté en position "repos".

Des essais ont prouvé que les gaz contenus dans l'éprouvette, quelle que soit la quantité, étaient entraînés hors de celle-ci en moins de 30 s. En prenant 50 s, nous avons donc une très grande marge de sécurité et le temps restant est suffisant pour que le chromatographe soit revenu "à zéro" avant que la mesure ne commence.

Lorsque l'enregistreur indique ce "zéro", l'intégrateur est mis en position "DETECTION".

La colonne du circuit de mesure sépare les gaz : H₂, O₂, N₂, CH₄ et CO en fonction de leur temps de rétention, ce qui nous donne des pics espacés dans le temps. Il est donc facile de les reconnaître sur l'enregistrement.

En ce qui nous concerne, le papier défile à 10 mm/mn et le départ des pics a lieu (en prenant l'instant de l'injection pour référence "zéro") (Figure 4).

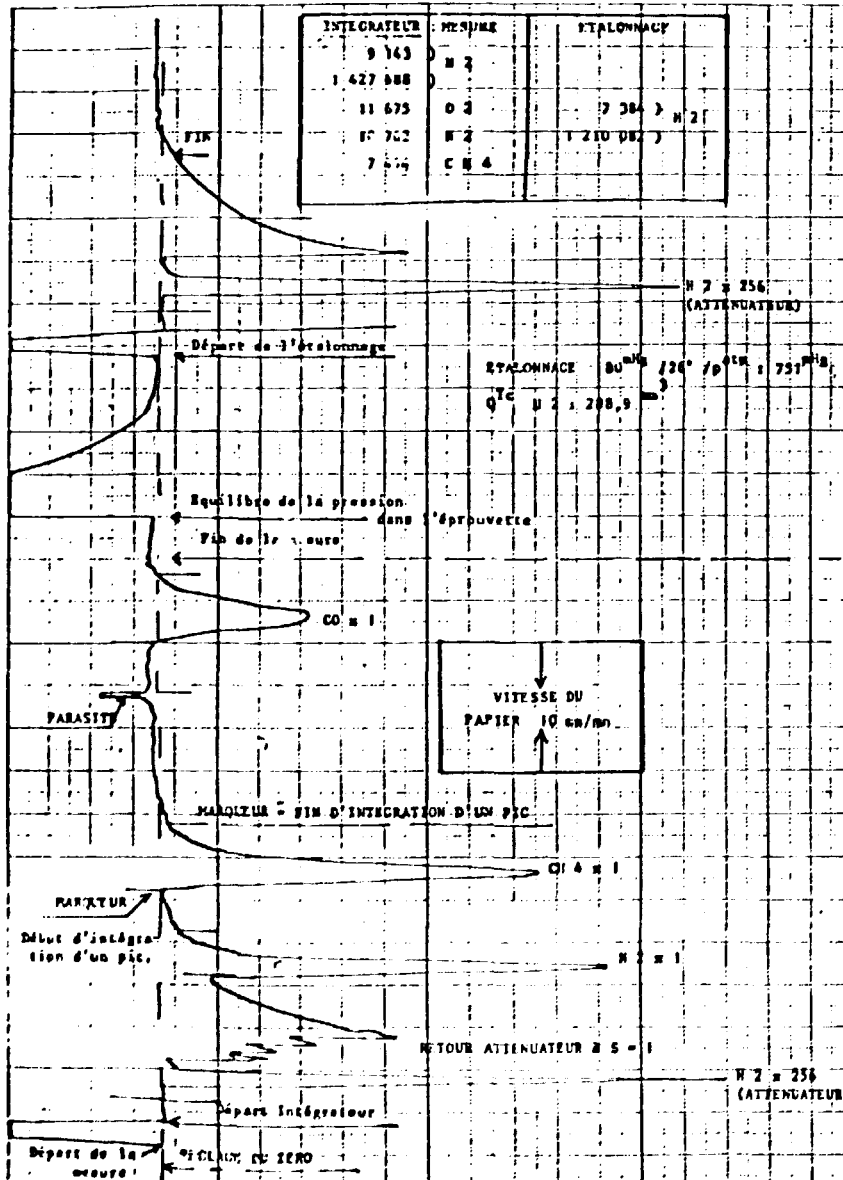


Figure 4 - Chromatogramme typique.

H ₂	après	1 mn 20 s
O ₂	-	2 mn 25 s
N ₂	-	3 mn 30 s
CH ₄	-	6 mn 10 s
CO	-	13 mn 20 s

Ces temps peuvent varier légèrement en fonction de la vitesse de l'argon (tributaire de la température du local) et de l'état de la colonne de mesure.

Interprétation de la mesure.

$$\frac{N_{int} \cdot Q_{H_2}}{n_{int}} = Q_1 \text{ mm}^3 \text{ H}_2$$

N_{int} = nombre d'intégrations mesuré
 Q_{H₂} = quantité de gaz en mm³ ramenée à zéro °C dans une éprouvette étalon pour une pression donnée et en fonction de la température du local.

Exemple : 80 mmHg dans une éprouvette de 3005 mm³ à 20°C → 294,8 mm³

n_{int} = nombre d'intégrations donné par l'éprouvette d'étalonnage.

Même procédé pour la mesure du bruit de fond : Q₂ mm³ de gaz.
 On obtient donc une mesure réelle :

$$Q_1 - Q_2 = Q_3 \text{ mm}^3 \text{ de gaz}$$

Quantité correspondant au poids de l'échantillon analysé.

Afin de normaliser les résultats, cette valeur est transformée en
cm³ de gaz par 100 grammes de matière

$$\frac{Q_3 \text{ mm}^3 \text{ gaz} \times 100}{1000 \times P} = Q \text{ cm}^3 / 100 \text{ grammes}$$

P = poids de l'échantillon en grammes
 100 = pour 100 grammes
 1000 = 1 cm³ = 1000 mm³

ou

en ppm (partie par million) en divisant par 1,12 pour H
 et 0,56 pour D

Ces formules sont valables lorsque le poids de gaz absorbé est relativement faible par rapport au poids de métal.

III RESULTATS.

A. Témoins en titane.

Afin de vérifier le bon fonctionnement de l'installation des essais ont été effectués sur deux échantillons d'alliage de titane β III (TD 12 Zr E) dont la teneur en hydrogène annoncée est de 77 ppm \pm 3 % et de poids 10,4 et 6,795 grammes.

Nous avons récupéré respectivement :

- 9,142 cm³ soit 77,9 ppm (10 éprouvettes de recueil pour la chromatographie),
 - 6,02 cm³ soit 78,2 ppm (7 éprouvettes de recueil),
- résultats qui se trouvent donc dans la fourchette de teneur annoncée 74,7 à 79,3 ppm.

Nous avons également analysé un échantillon témoin de titane non allié (standard NBS) garanti à 10 ppm \pm 3 %, de poids 0,099 gramme. Nous avons obtenu 10,37 ppm.

Nous pouvons donc dire que les résultats sont bons pour les fortes quantités de gaz (quels que soient le poids, la dimension et la forme des échantillons).

Des mesures ont été également effectuées sur différents matériaux évoqués ultérieurement, mais nous nous sommes surtout attachés au cas de l'uranium peu allié U V 0,2 % nécessitant des mesures très précises, entre 0 et 1 ppm H.

La mesure des teneurs supérieures ou égales dans les autres matériaux est de toutes façons plus simple en raison de la masse atomique plus faible et de la criticité en général moins grande des problèmes de contamination de surface.

B. Résultats sur alliage d'uranium à 0,2 % en poids de vanadium.

Les mesures ont été effectuées sur des parties de disques de 58 mm de diamètre et de 0,75 mm d'épaisseur. Afin d'étudier leur fragilisation par l'hydrogène interne, ces disques ont été chargés thermiquement, puis déformés jusqu'à rupture sous pression croissante d'hélium, fluide neutre de référence /8-10/.

Avant chargement, les disques sont décapés électrochimiquement dans un bain "DALIC" deux fois 15 s avec rinçage intermédiaire à l'eau distillée. A nouveau rincés à l'eau distillée, puis à l'alcool éthylique pur, les disques sont placés dans un four pour y subir les traitements suivants :

- 1) dégazage sous vide secondaire ($3 \cdot 10^{-6}$ torr) à 600°C pendant 18 h afin d'obtenir un état de référence bien défini,
- 2) chargement en hydrogène à la pression désirée pendant 24 h à 500°C,
- 3) trempe par un jet d'hélium gazeux préalablement refroidi par circulation dans de l'azote liquide.

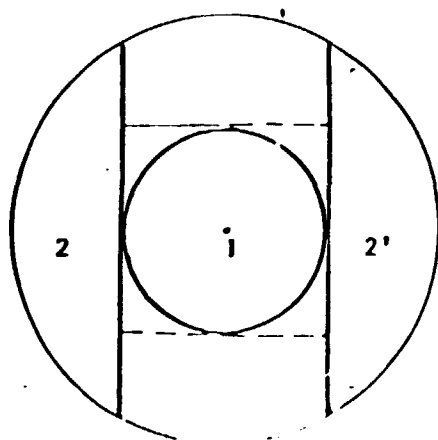
Cette circulation d'hélium évacue l'hydrogène hors de l'enceinte, ce qui évite la formation d'hydrure d'uranium lors du refroidissement.

Un calcul a pu montrer que l'on conserve au moins 90 % de l'hydrogène introduit à 500°C /11/ .

B.1. Essais préliminaires.

L'analyse a lieu après la rupture du disque. Il se compose alors de deux parties :

- 1) la calotte : c'est la partie sous pression d'hélium sur un diamètre de 25,5 mm. Elle peut être entièrement détachée du disque lors de la rupture ou simplement fissurée au niveau du joint et de l'encastrement.
- 2) la couronne : partie externe non déformée (Figure ci-après) :



Les premières mesures furent effectuées sur les calottes des disques rompus (1). Elles donnèrent des résultats aberrants, expliqués plus loin, et furent abandonnées au profit d'une des deux parties de la couronne (2 et 2') d'un poids moyen de 7 à 8 g. Les résultats furent alors conformes aux chiffres attendus (0,012 ppm pour un disque dégazé contre 3,6 ppm pour la calotte du même disque).

Dans un premier temps, pour expliquer cette différence de mesure, nous avons incriminé l'hélium car avec le type de colonne de mesure employé sur le chromatographe, l'hélium et l'hydrogène se confondent lorsque le gaz vecteur est de l'argon.

Pour lever le doute, en employant les mêmes conditions de mesure, nous avons effectué des ruptures sous pression d'argon : les résultats ayant été identiques, nous avons pu éliminer le doute concernant l'hélium.

En fait, la contamination de la calotte est due à la forte déformation plastique du matériau qui, en raison de sa forte réactivité et de sa microfissuration /11/ , piège au contact de l'air de fortes quantités de vapeur d'eau.

Celles-ci ne sont pas entièrement éliminées malgré les rinçages au fréon et le préchauffage et elles donnent de l'hydrogène lorsque l'échantillon est chauffé pour le dégazage.

Pour en avoir la preuve, nous avons analysé une partie de la couronne (2) d'un disque dégazé. L'autre partie identique (2') fut déformée pour pliage afin de simuler le cas d'une calotte.

Les résultats obtenus :

0,011 ppm pour la partie n° 2

2,8 ppm pour la partie n° 2'

prouvent que cette hypothèse était fondée.

Influence de la contamination de surface.

Des mesures effectuées sur le matériau brut après normalisation, 720°C 1 heure + 550°C 3 heures sous vide 10^{-3} torr, ont donné une teneur en hydrogène faible de 0,066 ppm après décapage. Ce résultat est logique, compte tenu de la qualité moyenne du vide. Sans décapage, le même type d'échantillons a donné une teneur moyenne en hydrogène de 1,27 ppm.

Cette contamination de surface dans le temps par l'humidité atmosphérique a été mise en évidence par des analyses effectuées sur des échantillons chargé à 35 torr H₂ après différents temps de vieillissement à l'air du laboratoire :

Temps de vieillissement (jours)	1	174	302
Teneur mesurée (ppm)	0,5	0,75	0,84

L'oxydation superficielle augmente donc notablement les teneurs mesurées.

Remarques :

- 1) Si l'on décape les échantillons vieillis, on retrouve la teneur initiale.
- 2) Quelques heures de vieillissement ne changent pas significativement le résultat.

Influence des produits de nettoyage et de rinçage.

En récapitulant les résultats obtenus pour les bruits de fond, il est possible d'établir une moyenne dont la dispersion est très faible ;

- 1) décapage "Dalic" puis rinçage à l'eau puis alcool éthylique pur ≈ 0,8 ppm
- 2) dégraissage à l'alcool éthylique pur ≈ 0,7 ppm
- 3) décapage "Dalic" puis rinçage à l'eau puis fréon TF ≈ 0,45 ppm
- 4) décapage "Dalic" puis rinçage à l'eau puis alcool, puis fréon TF ≈ 0,41 ppm
- 5) dégraissage au fréon TF ≈ 0,36 ppm
- 6) mesure sans sortir l'échantillon de l'enceinte de dégazage où il est conservé sous vide secondaire ($5 \cdot 10^{-6}$ torr) ≈ 0,24 ppm

Cette dernière valeur correspond au dégazage des matériaux composant l'enceinte de mesure et au fonctionnement de la jauge à ionisation.

Des mesures ayant été effectuées par ailleurs avec le système de fusion classique (qui ne peut donc pas faire le double dosage) sur des échantillons d'U V 0,2 % non traités, d'une épaisseur de 3 mm et d'un poids moyen de 0,9 g, nous avons analysé des échantillons du même lot afin de faire la comparaison entre les deux méthodes d'analyse :

Traitements	Méthode	
	fusion (ppm)	dosage en phase solide α (ppm)
non décapé	8,64	1,32
décapage chimique	0,32 à 0,82	0,26 à 0,32

Ces résultats mettent en évidence l'importance des contaminations de surface, qui, dans certains cas, sont loin d'être négligeables devant la teneur à coeur.

Notre méthode d'analyse permet d'en tenir compte et d'accéder ainsi à la quantité réelle de gaz introduite à coeur dans le matériau.

B.2. Résultats des analyses sur U V 0,2 % (Figures 5 et 6).

Sur ces figures sont portés les points expérimentaux en coordonnées de SIEVERTS, ainsi que les valeurs calculées par la méthode des moindres carrés assorties de leurs intervalles de confiance à 95 %. On peut constater que :

- La droite moyenne passe par zéro
- La dispersion relative pour chaque pression de chargement est sensiblement constante ($\pm 5\%$) et de valeur compatible avec l'estimation de la quantité de gaz perdue pendant la trempe ($< 10\%$).

Ceci montre que la dispersion est bien due à la méthode expérimentale de chargement et non à la méthode de mesure.

- Les valeurs obtenues sont sensiblement 3 fois plus grandes que celles rapportées dans la littérature pour un Uranium α non allié. Ceci est à mettre en relation avec la présence de vanadium.

Pression à 500°C (Torr)	Teneur mesurée (10^{-6})	Teneur calculée (10^{-6})	Observations
0	0 - 0,006 - 0,012 - 0,012 0,011	0	Etat de référence
0,05	0,019 0,019	0,02	Mélange argon-hydrogène à 1 %
0,5	0,082 0,072	0,07	- idem -
10	0,29 0,31	0,30	Hydrogène pur
35	0,55	0,57	- idem -
250	1,58 - 1,49 1,1	1,52	- idem -
760	2,9 2,6	2,65	- idem -

Figure 5 - Tableau des résultats sur U V 0,2 %

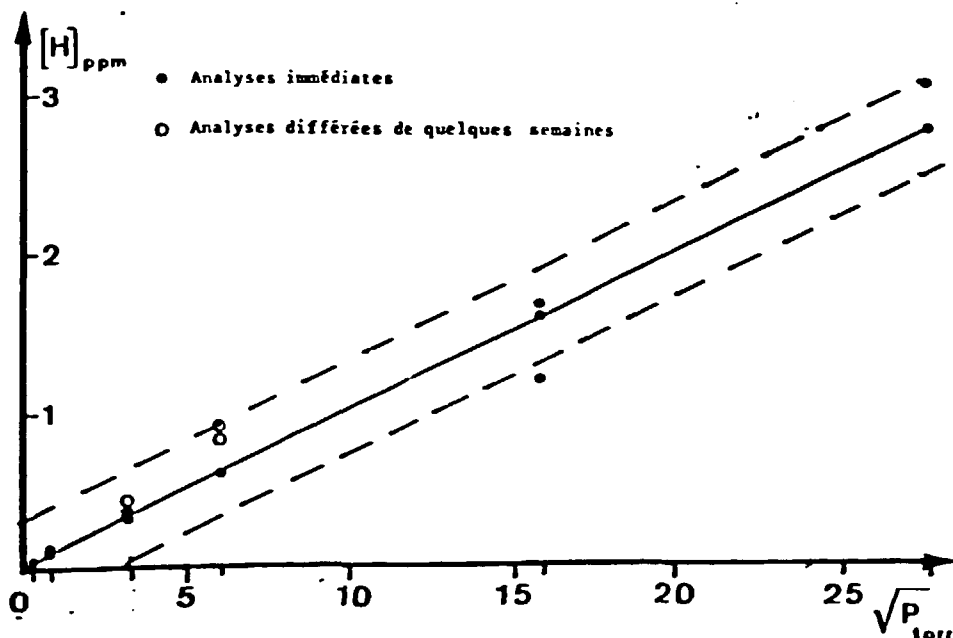


Figure 6 - Droite de Sieverts pour l'alliage U-0,2 % V à 500°C.

Rappelons à ce propos que des déterminations antérieures (réf. dans /11/) montraient des droites de SIEVERTS ne passant pas par l'origine mais vers 0,2 ppm, valeur à comparer aux bruits de fond que nous obtenons.

C. Résultats sur d'autres matériaux.

Afin de tracer les courbes de fragilisation en fonction des quantités d'hydrogène dissoutes, des analyses ont été effectuées sur des calottes de disques sur les aciers suivants :

35 NCD 16 ; 40 CDV 20 et aciers austénitiques : Z 6 NCTD 26-15 (XN 26) ; Z 2 CN 18-10 (304 L) ; Z 2 CND 17-13 (316 L).

Des mesures de solubilité ont été réalisées sur des échantillons chargés à différentes températures et différentes pressions d'hydrogène sur les matériaux suivants :

- aciers inoxydables : XN 26 ; 17-4 PH ; Uranus B6 (Z 1 CNDU 26-20); 316 L.
- acier moyenne résistance : 20 CND 10.
- alliage Fe à 0,15 % Ti.
- alliages de cobalt : stellite ; phynox ; alacrite ; MP 35 N.
- alliage de nickel : Hastelloy.
- alliage de titane : β III ; TA5-E.
- alliage d'or : Au-Ni à différentes % de nickel.
- alliages divers : Ag-Cu-Pd ; Cu-Co-Be ; Cu-Be ; Mn 12 % Ni.
- métaux purs : niobium ; zirconium ; palladium.

Pour toutes ces analyses, sauf le zirconium et le palladium qui ont été analysés à 500°, la température de dégazage a été portée à 1100° alors que le préchauffage est resté inchangé.

Les résultats obtenus sont en tous points comparables aux données que l'on peut relever dans la littérature. Il est vrai que pour ces matériaux

les teneurs sont en général plus élevées et donc moins sujettes aux fluctuations dues aux bruits de fond. En outre, les problèmes liés à l'effet relatif de la surface apparaissent moins critiques.

CONCLUSIONS.-

Cette installation, grâce à une méthode originale de mesure des bruits de fond dûs à l'enceinte de dégazage et à la surface de l'échantillon permet d'accéder à des concentrations de l'ordre de 0,01 ppm d'hydrogène pour de l'uranium et pour des échantillons de l'ordre de 8 grammes. Sa construction et son exploitation ont été rendues nécessaires par l'absence d'équipements commerciaux adéquats. Compte-tenu de la durée d'une analyse, elle sera réservée aux travaux délicats nécessitant de grandes précautions expérimentales et aux échantillons de grandes géométries sur lesquels un prélèvement est impossible ou déconseillé. Dans les autres cas (fortes concentrations, travaux de routines simples, etc...) seront utilisés les équipements commerciaux existants.

BIBLIOGRAPHIE.-

- /1/ D. WARBURTON - BROWN - La pratique du chauffage par induction. traduit par J. BLOND - Edition EYROLLES (1959).
- /2/ M. HANIN, J. VOELTZEL - Pompe Toepler automatique. "Le Vide" N° 66 (1956) 456.
- /3/ G. GRENIER, L.R. ALLEMAND, J-P, FIDELLE - Pompe Toepler automatique pour transfert quantitatif et rapide de faibles quantités d'hydrogène - Rapport interne - CEA Bruyères-le-Châtel (1968).
- /4/ J. DEVAUX - Système de retard pour pompe Toepler - Rapport interne CEA - Bruyères-le-Châtel (1976).
- /5/ D. BARTHOMEUF - Les zéolithes, matériaux anciens d'utilisation récente. "La Recherche" N° 42 (1974) 175 à 177.
- /6/ R. SCHOTT - Le fonctionnement des intégrateurs analogiques numériques en chromatographie en phase gazeuse - Rapport CEA R-4377 (1972).
- /7/ DUPONT DE NEMOURS International - SA - Fréon, agent de nettoyage - Bulletin technique FST 1.
- /8/ R. ARNOULD-LAURENT, J-P. FIDELLE - Fragilisation de l'alliage d'uranium α UV 0,2 % par l'hydrogène - Article 3C4 Congr.Internat. "L'hydrogène dans les métaux" Chatenay Malabry (1977).
- /9/ J-P. FIDELLE, L.R. ALLEMAND, C. ROUX, M. RAPIN - Essai rapide de fragilisation de disques métalliques par l'hydrogène sous pression "L'hydrogène dans les métaux" Valduc - Publ. CEA Bruyères-le-Châtel (1969) 131-172.
- /10/ Les essais de disques sous pression - Colloque d'Ivry - publié par le CEA Bruyères-le-Châtel (1975).
- /11/ R. ARNOULD-LAURENT, J-P. FIDELLE - Fragilisation par l'hydrogène interne et fissuration par corrosion sous contrainte de l'alliage uranium-vanadium à 0,2 % en poids - Rapport CEA R-4983 (1979).
- /12/ G.L. POWELL, J.B. CONDON - Hydrogen in uranium alloys - article N°11 de "Conference on physical metallurgy of uranium alloys". Vail Village Colorado (1974) - Ed. JJ. BURKE, DA. COLLING, AE. GORUM, J.GREENSPAN, Brook Hill Publ. Co., Chestnut, Mass., USA (1976) 427-461.