

Caractérisation des hydrures de titane : revue des principales techniques d'analyse

Le titane et ses alliages occupent une place importante dans de nombreux secteurs industriels en raison de leurs propriétés physico-chimiques remarquables. Leur excellente résistance à la corrosion et à l'érosion, combinée à une faible densité et de bonnes propriétés mécaniques, permet la conception de structures fines, légères et durables. Toutefois, dans des environnements chimiquement réducteurs, le titane peut réagir avec l'hydrogène et former des hydrures^[1].

V. Moutarlier^(a),
A. Casadebaigt^(b),
R. Viennet^(a),
N. Rouge^(a),
F. Fariaut^(b),
J.Y. Hihn^(a)

^(a) Institut UTINAM,
Université Marie et
Louis Pasteur, UMR
CNRS 6213, 16 route de
Gray, 25 000 Besançon
^(b) LASALYS, 1 Avenue
du Champ de Mars, CS
30019, 45074 Orléans
Cedex

1. INTRODUCTION

La littérature^[1-4] rapporte l'existence de trois phases d'hydrure du titane (TiH_x) susceptibles d'être observées : l'hydrure γ , métastable (TiH , de structure quadratique faces centrées – q.f.c., avec un rapport $c/a > 1$), l'hydrure δ (TiH_x , avec x proche de 2, de structure cubique faces centrées – c.f.c.) et l'hydrure ε (TiH_2 , de structure q.f.c., avec un rapport $c/a < 1$).

La formation d'hydrures de titane constitue un enjeu critique, car les différentes phases formées sont toutes intrinsèquement fragiles^[1]. Leur présence peut engendrer une fragilisation du matériau, favorisant l'amorçage et la propagation de fissures, notamment dans les zones soumises à des contraintes mécaniques élevées ou lors des opérations de mise en forme. La maîtrise de ces phénomènes nécessite donc une compréhension fine de la nature, de la morphologie et de la répartition des hydrures formés.

Dans ce contexte, la caractérisation des hydrures de titane représente un défi expérimental majeur^[2, 5]. Cet article propose d'examiner des techniques d'analyse pertinentes pour la caractérisation des hydrures de titane. Les méthodes retenues incluent la microscopie électronique à balayage (MEB), avec observations en surface et en coupe, la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie de décharge lumineuse (SDL) et la micro-LIBS haute résolution (HR- μ LIBS). Les avantages, limites et complémentarités de chacune de ces techniques seront discutés.

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1. Réalisation d'éprouvettes représentatives d'un état hydruré (Ti et TA6V)

Cette étude a été menée sur deux types d'échantillons : titane de pureté 99.6% (Ti) et alliage TA6V (Ti, Al 6%, V4%) du fournisseur GoodFellow. Les feuilles, à l'état recuit et d'une épaisseur de 0,5mm, ont été découpées en échantillons de $15 \times 30\text{mm}^2$, puis nettoyées à l'éthanol. Les échantillons ont subi une hydruration électrochimique, dans le but de former une couche d'hydrure de titane en surface^[6, 7]. Le montage comprend une anode en titane platiné et une cathode correspondant à l'échantillon (Ti ou TA6V), avec une surface active de 2cm^2 . L'électrolyte est à base d'acide sulfurique à 0,5M, utilisé à température ambiante, sans agitation. Une

tension de 60V est appliquée pendant des durées comprises entre 1 et 6 jours.

2.2. Mise en œuvre des différentes techniques de caractérisation

2.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe du microscope électronique à balayage (MEB) repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons focalisé avec la surface d'un matériau. Ces interactions génèrent différents signaux (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X) permettant d'obtenir des images à haute résolution et d'accéder à des informations détaillées sur la morphologie et, le cas échéant, la composition chimique (MEB couplé avec une sonde EDX, c'est-à-dire spectroscopie par Dispersion d'Énergie de rayons X). Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un MEB-FEG MIRA III de la marque TESCAN, sous une tension d'accélération de 10kV, avec un faible courant de faisceau. Des observations en surface ont été faites pour identifier les modifications morphologiques induites par l'hydruration. Des images ont été effectuées en section afin d'observer la couche d'hydrure. Pour cela, les échantillons ont été coupés, enrobés dans une résine conductrice, puis polis jusqu'à obtenir une surface d'observation plane.

2.2.2. Diffraction de Rayons X (DRX)

Le principe de la diffraction de rayons X (DRX) repose sur l'interaction des rayons X avec les plans atomiques d'un cristal. Lorsque le faisceau rencontre la matière, il est diffracté selon la loi de Bragg : $\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$, où λ correspond à la longueur d'onde des rayons X (dans notre cas, une anode en cuivre avec $\lambda = 0.154\text{nm}$); θ à l'angle d'incidence et d_{hkl} à la distance inter-réticulaire d'un plan (hkl). Le détecteur enregistre ensuite les intensités diffractées en fonction de l'angle 2θ , produisant un diffractogramme caractéristique de la structure cristalline. La DRX en mode micro-diffraction (μ DRX) permet d'identifier la structure cristalline sur des zones localisées de petites tailles.

Les mesures en μ DRX, avec un collimateur de 2mm, ont été réalisées pour détecter les phases cristallines sur les échantillons après hydruration, notamment celles des hydrures de titane. L'équipement utilisé est un modèle D8 Discover de Bruker avec un balayage angulaire de 30° à 80° , un pas de 0.02° et une vitesse d'acquisition de 1s/pas.

2.2.3. Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL)

La technique de spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) ou en anglais Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES) est une méthode d'analyse élémentaire permettant de réaliser des profils en profondeur, allant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Elle repose sur l'utilisation d'une décharge lumineuse créée dans un gaz ionisé (généralement de l'argon) sous faible pression. Les ions Ar^+ accélérés bombardent la surface de l'échantillon, provoquant une érosion contrôlée couche par couche. Les atomes ainsi arrachés sont excités dans le plasma et émettent une lumière caractéristique de chaque élément, enregistrée par spectroscopie optique. L'intensité lumineuse est collectée au cours de l'érosion (créant un cratère de 4 mm de diamètre) pour obtenir la répartition des éléments du matériau dans la profondeur.

L'équipement utilisé est un GD Profiler de Horiba Jobin Yvon. Les conditions opératoires appliquées sont une puissance d'érosion de 20 W et une pression de 850 Pa, avec la détection des éléments et longueurs d'onde associées : Ti (365 nm), Al (396 nm), V (411 nm) et H (121 nm). Afin de réaliser les mesures, les échantillons doivent se présenter sous la forme de plaquettes planes de diamètre minimal de 15 mm, dimension nécessaire pour être supérieure à celle du cratère d'érosion et du joint d'étanchéité qui l'entoure.

2.2.4. Spectrométrie μ LIBS haute résolution (HR- μ LIBS)

La technique Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) permet une analyse élémentaire^[8] reposant sur la focalisation d'impulsions laser nanoseconde (densités de puissance de l'ordre du GW/cm^2) à la surface d'un échantillon afin de générer un plasma par ablation. Les atomes et ions excités du plasma, généralement confinés sous gaz neutre (argon ou hélium), émettent une lumière caractéristique lors de leur désexcitation. Les raies d'émission obtenues sont spécifiques des éléments présents. Dans cette étude, nous avons utilisé la micro-LIBS haute résolution (HR- μ LIBS), qui permet une cartographie de grande surface (de l'ordre du centimètre) avec une résolution spatiale supérieure de quelques micromètres^[9, 10]. Les mesures ont été effectuées avec un système L-HMA-pro (LASALYS; ORLEANS; France; www.lasalys.com) équipé d'un laser Nd:YAG pulsé nanoseconde de 266 nm à 20 Hz, d'un microscope optique et d'un objectif laser de 266 nm. Le système peut fonctionner avec des résolutions spatiales (diamètres des cratères) de 1,5 à 5 μm et des densités de puissance de 1 à 35 GW/cm^2 . L'instrument intègre un spectromètre avec une résolution de 0,09 à 0,5 nm, couvrant des longueurs d'onde allant de l'UV à l'IR, et peut traiter les éléments légers C, H, O, N, Li et B. Dans cette étude, nous avons travaillé sur la raie de l'hydrogène à 656,3 nm, le pas de résolution analytique est fixé à 1,8 μm , la densité de puissance est d'environ 25 GW/cm^2 et le plasma est protégé par un flux d'hélium fourni près de la surface de l'échantillon.

Pour évaluer la mesure de profondeur des couches d'hydrures, des échantillons en coupe transversale ont été cartographiés (3 zones de 50 $\times$ 50 points, pas de 1,8 μm), couvrant 90 μm en largeur et en profondeur.

Chaque ligne correspond à un incrément de 1,8 μm depuis la résine vers le matériau. Cinquante tirs ont été accumulés par ligne pour établir les profils d'intensité de l'hydrogène. Après identification de l'interface résine-hydrure, les profils ont été réalignés et moyennés pour chaque échantillon.

3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX : DÉTECTION DES HYDRURES DE TITANE.

3.1. Observation de la couche d'hydruration par MEB

La Figure 1 présente les surfaces du titane pur et de l'alliage TA6V après hydruration pendant une durée de 1 ou 4 jours. Ces observations MEB mettent en évidence les changements de morphologies liés à l'hydrogénation des surfaces. L'hydruration entraîne la précipitation d'hydrures lorsque l'hydrogène est en sursaturation dans la matrice de titane pur (phase α), avec l'apparition de zones morcelées non-uniformes. L'augmentation du temps de chargement induit une formation d'une couche plus homogène avec une structure caractéristique des hydrures en aiguilles^[1-3, 11]. L'hydrogénation de l'alliage TA6V biphasé (α et β) est un processus hétérogène gouverné par la différence de solubilité de l'hydrogène entre les deux phases^[2, 11, 12]. La phase α possède une faible solubilité en hydrogène (seulement 4,7 at% H) par rapport à la phase β (jusqu'à 42,5 at% H). La nucléation des hydrures se produit donc de manière non-homogène, aux interfaces α / β et au sein de la phase α lorsque la concentration d'hydrogène y dépasse le seuil critique. L'augmentation de la durée de chargement induit la formation d'une couche d'hydrure plus uniformément distribuée en surface.

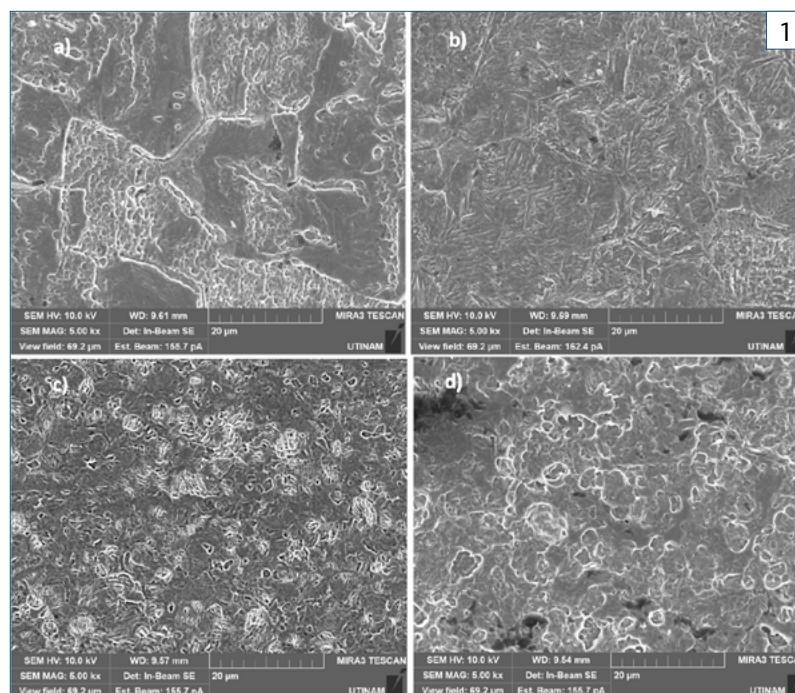
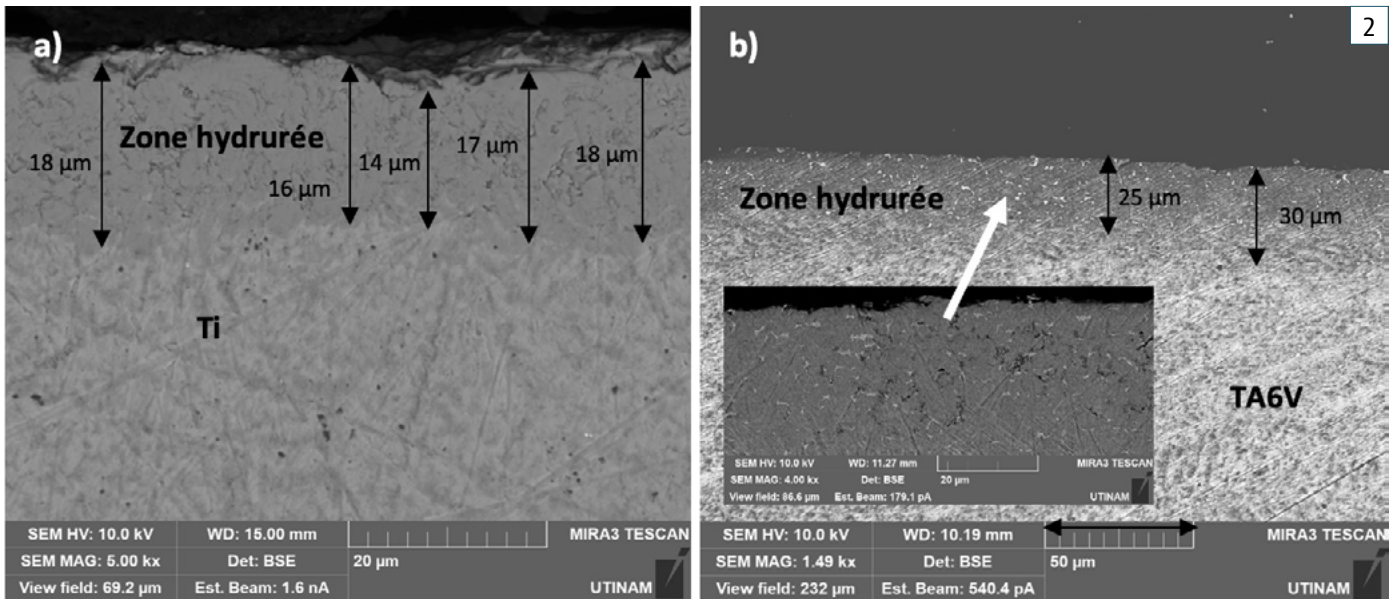


Figure 1.

Observations MEB en surface pour le titane pur après hydruration pendant : a) 1 jour et b) 4 jours; pour l'alliage TA6V après hydruration pendant c) 1 jour et d) 4 jours.

**Figure 2.**

Observations MEB en coupe

- a) titane avec hydruration 4 jours,
b) TA6V après hydruration 6 jours.

Quelques observations MEB en coupe sont présentées sur la **Figure 2**. Elles mettent en évidence un contraste entre la surface et le cœur des échantillons, lié à la couche d'hydrure de titane. Les interfaces entre la zone hydrurée et le substrat ne sont pas toujours évidentes à définir. L'ensemble des estimations montrerait que les épaisseurs des couches d'hydrures sont de l'ordre de 17 μm pour le titane hydruré pendant 4 jours et de 25-30 μm pour le TA6V après hydruration de 6 jours.

Le MEB permet d'observer la morphologie des hydrures de titane, qui se présentent généralement sous forme de précipités en plaquettes ou en aiguilles. Ces observations permettent également d'étudier la distribution en surface des hydrures et d'estimer l'ordre de grandeur des épaisseurs de couches, en fonction de la composition de l'alliage et des conditions d'hydruration.

Lors des analyses MEB, il est recommandé d'utiliser des courants de faisceau de valeurs faibles et des temps d'acquisition courts afin de limiter les effets du faisceau d'électrons, notamment de l'échauffement local qui peut conduire à une décomposition partielle des

hydrures. Pour les observations en coupe, une découpe soignée est indispensable afin d'éviter l'arrachement des hydrures qui sont des phases fragiles.

Il convient de souligner qu'un MEB couplé à une sonde EDX ne permet pas de détecter directement l'hydrogène. En effet, la technique EDX repose sur la détection des raies X caractéristiques d'éléments de numéro atomique relativement élevé, l'hydrogène étant indétectable par les détecteurs EDX conventionnels.

Par ailleurs, les modifications morphologiques observées en MEB doivent être systématiquement corroborées par des techniques complémentaires afin de confirmer la formation d'hydrures de titane. Parmi celles-ci figurent la diffraction des rayons X (DRX), qui sera détaillée ultérieurement, la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) pour l'analyse cristallographique locale, ainsi que la microscopie électronique en transmission (MET), permettant l'étude de la morphologie et de la structure cristalline à l'échelle nanométrique^[2-4, 13].

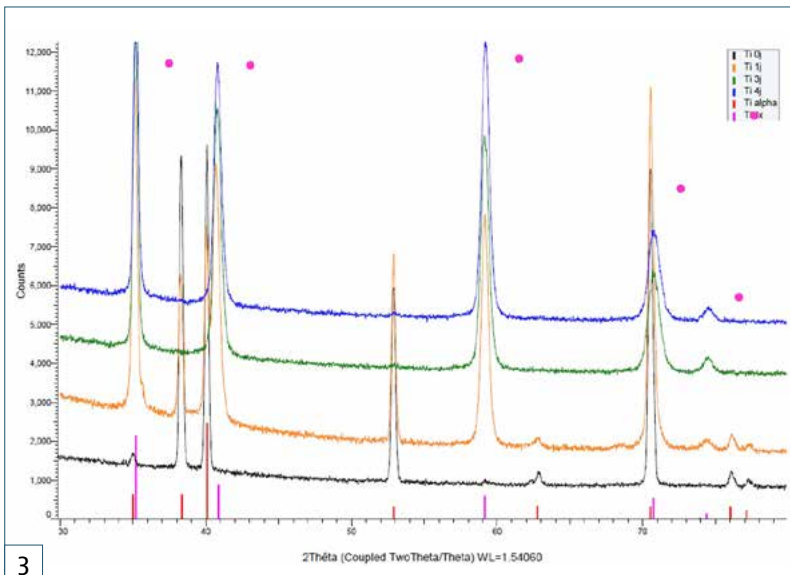
3.2. Identification de l'état d'hydruration par DRX

Des mesures de micro-diffraction des rayons X (μDRX) ont été réalisées sur les échantillons après hydruration, pour des durées de traitement allant jusqu'à 6 jours.

La **Figure 3** présente les résultats obtenus sur du titane pur. En l'absence de chargement électrochimique, seuls les pics de diffraction correspondant à la phase α du titane, de structure hexagonale compacte (h.c.p.), sont observés. Après 1 jour d'hydruration, de nouveaux pics de diffraction apparaissent et sont attribués à la phase TiH_x avec x proche de 2 (δ-TiH₂, de structure cubique face centrée c.f.c.). La présence simultanée des pics du titane α et de ceux de l'hydrure δ-TiH₂ indique une transformation partielle du volume analysé. Lorsque la durée d'hydruration augmente, l'intensité des pics associés à la phase α-Ti diminue, tandis que les pics de la phase δ-TiH₂ deviennent dominants. Ainsi, pour des temps de traitement plus longs, les pics du titane ne sont plus détectés et seuls subsistent ceux correspondant à l'hydrure

Figure 3.

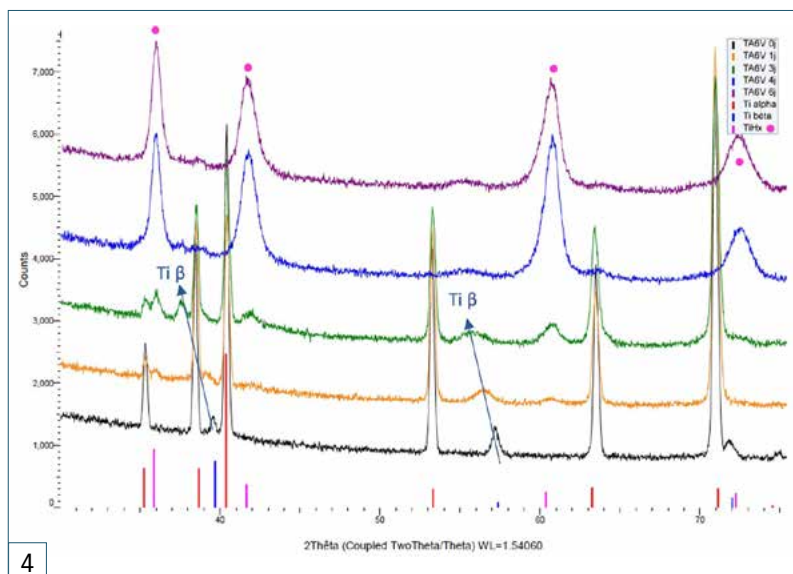
Diffraction pour les échantillons de titane pur, après différentes durées d'hydruration.



de titane, suggérant une hydruration quasi complète du volume analysé. Dans les conditions expérimentales employées, la profondeur de pénétration des RX dans les hydrures de titane est estimée entre 2 et 4,5 μm . Ainsi, l'absence des pics de diffraction de Ti α après 3 jours d'hydruration indique que l'épaisseur de la couche d'hydrure formée en surface doit être supérieure à 5 μm , masquant ainsi la contribution de la matrice métallique sous-jacente. Cette interprétation est confirmée par les observations en coupe MEB sur la **Figure 2a**.

La **Figure 4** met en évidence les évolutions structurales induites par l'hydrogénation de l'alliage TA6V. Cet alliage de titane est biphasé, constitué majoritairement d'une phase α de structure hexagonale compacte (h.c.p) et d'une phase β de structure cubique centrée (b.c.c). Après hydruration pendant 1 jour, et plus nettement après 3 jours de traitement, l'apparition de nouveaux pics de diffraction est observée. Ces pics sont attribués à la formation de la phase $\delta\text{-TiH}_2$, avec des positions caractéristiques situées à $2\theta \approx 35,8^\circ, 41,6^\circ, 60,4^\circ$ et $72,4^\circ$. Par ailleurs, un déplacement des pics de diffraction associés à la phase β vers les faibles angles est observé avec l'augmentation du temps d'hydruration. Ce comportement est cohérent avec la plus forte solubilité de l'hydrogène dans la phase β par rapport à la phase α , la structure cubique centrée offrant un nombre plus important de sites interstitiels favorables à l'insertion de l'hydrogène. L'incorporation d'atomes d'hydrogène dans les sites interstitiels de la maille β induit une dilatation du réseau cristallin, se traduisant par une augmentation du paramètre de maille et, conformément à la loi de Bragg, par un déplacement des pics de diffraction vers des angles 2θ plus faibles. Ainsi, le paramètre de maille de la phase β d'une valeur initiale de $a = 0,320 \text{ nm}$, passe à $0,325 \text{ nm}$ après 1 jour d'hydruration, pour atteindre $0,330 \text{ nm}$ après 3 jours de traitement. Cette évolution progressive confirme l'enrichissement en hydrogène de la phase β et souligne son rôle préférentiel dans les premiers stades de l'hydrogénation de l'alliage TA6V. Pour des durées de traitement supérieures à 4 jours, seuls les pics de diffraction associés à l'hydrure de titane sont observés, confirmant que l'épaisseur de la couche hydrurée dépasse 5 μm , en accord avec les observations en coupe de la **Figure 2b**.

Ainsi, la DRX constitue une technique particulièrement pertinente pour la caractérisation des hydrures de titane et des modifications structurales induites par l'hydrogénation. Elle permet en effet d'identifier de manière non destructive les phases cristallines présentes dans le matériau. Parmi les phases proposées dans la littérature^[1-4], la phase $\delta\text{-TiH}_2$ c.f.c est généralement la plus stable et la plus fréquemment observée, et c'est effectivement le cas dans le cadre de ce travail. La DRX permet également de suivre les évolutions structurales. En particulier, les variations des paramètres de maille observées pour la phase β de l'alliage TA6V traduisent l'insertion d'hydrogène dans les sites interstitiels de la maille cubique centrée, conduisant à une dilatation du réseau cristallin^[12]. L'analyse conjointe de ces évolutions de paramètres de maille et de l'apparition des phases



4

hydrides fournit ainsi une vision globale de l'état d'hydrogénation des matériaux étudiés. De plus, en tenant compte de la profondeur de pénétration des RX dans les matériaux, elle permet d'obtenir des informations indirectes sur l'épaisseur des couches hydrurées.

Néanmoins, la sensibilité de la DRX aux phases mineures ou très fines est limitée, en particulier lorsque celles-ci sont présentes en faibles fractions volumiques ou sous forme de précipités nanométriques.

Par ailleurs, la détection des hydrures de titane peut être complétée par des mesures DRX in situ ou opérando pour étudier la nucléation et la croissance des phases et par des mesures en température pour examiner leur décomposition^[2, 7].

3.3. Détection de la couche de Ti-H par SDL

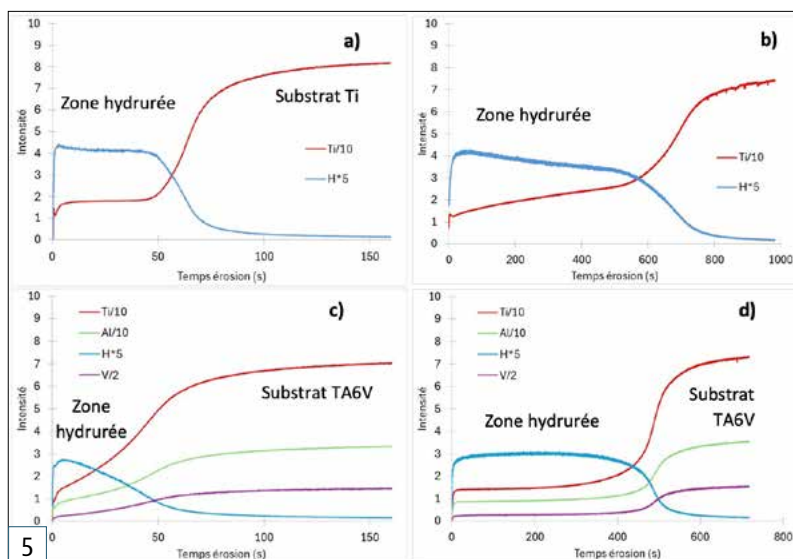
Les analyses SDL présentées en **Figure 5** permettent d'obtenir des profils qualitatifs : Intensité lumineuse en fonction du temps d'érosion. Ces profils, obtenus après hydruration de Ti et TA6V pendant 1 et 4 jours, mettent en évidence la formation d'une couche de titane et hydrogène (Ti-H) à la surface des échantillons.

Figure 4.

Diffraction pour les échantillons d'alliage TA6V, après différentes durées d'hydruration.

Figure 5.

Profils SDL qualitatifs pour le titane pur après hydruration pendant a) 1 jour et b) 4 jours ; pour l'alliage TA6V après hydruration pendant c) 1 jour et d) 4 jours.



5

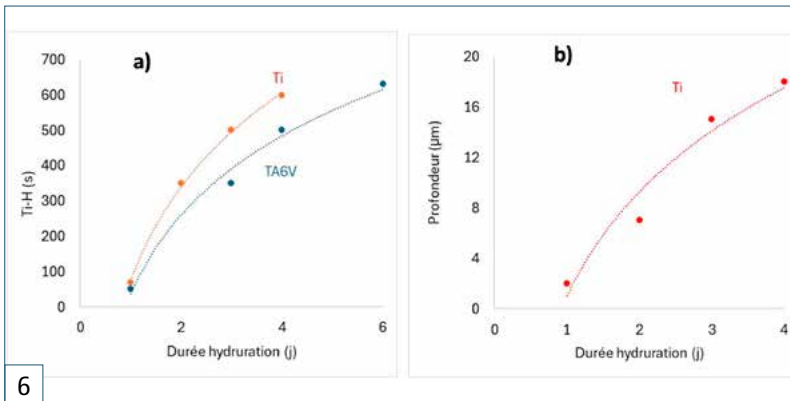


Figure 6.

a) temps d'érosion de la couche Ti-H (SDL) et b) profondeur de la couche d'hydrogène (HR-μLIBS), en fonction de la durée d'hydratation.

Cette couche correspond à la couche d'hydrure de titane observée par MEB et identifiée comme δ -TiH₂ par DRX. Le temps d'érosion associé à la couche Ti-H augmente significativement avec la durée du traitement, comme on le voit pour le titane pur entre la figure 5a et 5b, ou pour l'alliage TA6V entre la figure 5c et 5d. À noter que les temps d'érosion de Ti-H sont relativement courts, de l'ordre de quelques minutes.

Ces temps d'érosion ont été reportés en fonction des différentes durées du traitement d'hydratation, sur la Figure 6a, et si on les compare avec les profondeurs mesurées par HR-μLIBS (détails dans le paragraphe suivant), ils sont parfaitement cohérents. Ces résultats indiquent une différence de croissance des hydrures selon le matériau. Cette différence peut être attribuée à la présence des éléments d'alliage, notamment l'aluminium et le vanadium, qui sont connus pour réduire la solubilité et la diffusivité de l'hydrogène dans la matrice de titane, ainsi que pour modifier la stabilité et la cinétique de formation des hydrures, comme rapporté dans la littérature^[2]. La croissance de la couche hydrurée présente, pour les deux matériaux, une cinétique rapide aux temps courts suivie d'un ralentissement progressif, suggérant un régime contrôlé par la diffusion de l'hydrogène à travers la couche formée^[14].

Ainsi, la technique SDL se distingue par sa sensibilité à l'hydrogène, un élément léger dont la détection demeure délicate par de nombreuses techniques d'analyse. Elle s'avère particulièrement adaptée à la mise en évidence des couches enrichies en hydrogène. Cette technique permet d'identifier la présence conjointe du titane et de l'hydrogène (système Ti-H), mais ne fournit pas d'information sur l'environnement

chimique ou cristallographique des éléments détectés. L'interprétation des résultats SDL nécessite donc un couplage avec des techniques complémentaires : les observations MEB confirment la formation d'une couche en surface, tandis que les analyses par DRX mettent en évidence la présence de la phase δ -TiH₂.

Par ailleurs, les profils obtenus par SDL peuvent être rendus quantitatifs (pourcentage massique en fonction de la profondeur) après une étape d'étalonnage appropriée. Pour cette étude, les profils SDL restent qualitatifs, en raison des difficultés associées à la réalisation d'un étalonnage fiable de l'hydrogène. Malgré cette limitation, le temps d'érosion correspondant à la zone enrichie en hydrogène constitue un indicateur pertinent, directement corrélé à l'épaisseur de la couche hydrurée formée en surface. À ce titre, la SDL apparaît comme un outil efficace pour suivre la croissance des couches d'hydrure et comparer l'influence des paramètres de traitement, avec des temps d'analyse très courts.

3.4. DÉTECTION DE LA COUCHE HYDRURÉE PAR HR – μLIBS

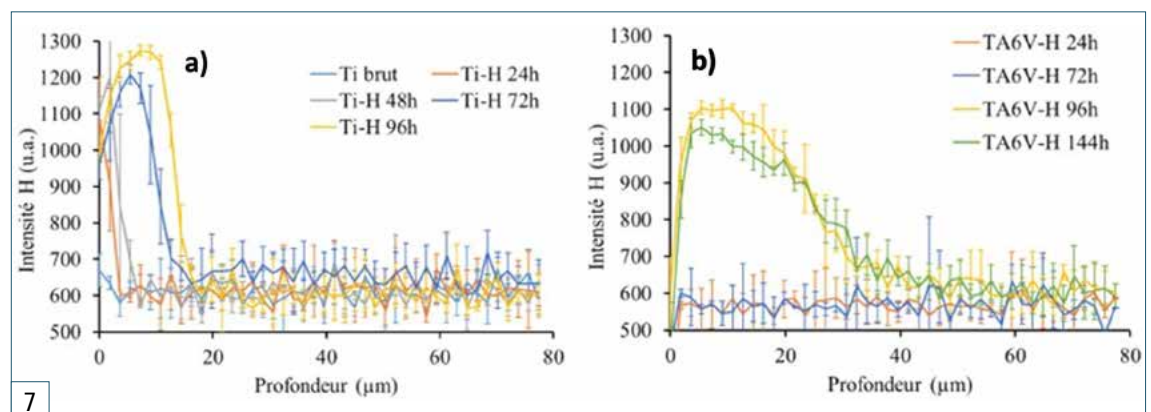
Les analyses haute résolution par μLIBS (HR-μLIBS) réalisées sur les coupes des échantillons de Ti et TA6V, après différentes durées d'hydratation, permettent de déterminer la répartition de l'hydrogène dans la profondeur. Les profils de la Figure 7 représentent l'intensité en hydrogène en fonction de la profondeur. Ils confirment la présence d'une couche enrichie en hydrogène à la surface des échantillons, correspondant à la couche d'hydrure déjà caractérisée par MEB, DRX et SDL.

Les épaisseurs de couches d'hydrures sont en accord avec les observations MEB : autour de 17 μm pour des temps longs d'hydratation sur Ti et de 25-30 μm pour l'alliage TA6V. Les profondeurs des zones hydrurées augmentent avec la durée du traitement. Pour le titane, on observe une croissance progressive suivie d'un ralentissement (Figure 6b).

Ainsi, la technique de HR-μLIBS s'avère très sensible aux éléments chimiques légers, ce qui la rend très adaptée à la détection des couches enrichies en hydrogène. Elle a déjà démontré son efficacité pour la mise en évidence de l'hydrogène dans les alliages de zirconium de type Zircaloy^[15], et les résultats obtenus montrent qu'elle s'applique également avec succès à la détection de l'hydrogène dans les alliages de titane. La technique nécessite

Figure 7.

Profils HR-μLIBS pour a) le titane pur et b) l'alliage TA6V, après différentes durées d'hydratation.



Technique	Avantages	Limites
MEB (surface)	Non destructive. Accès à des informations morphologique et topographique à haute résolution, des hydrures.	Détection indirecte de l'hydrogène. Observations avec précaution (exposition courte au faisceau d'électrons de faible énergie) pour éviter une décomposition des hydrures.
MEB (en coupe)	Observation de la distribution et de l'épaisseur des couches hydrurées.	Destructive avec préparation des échantillons longue et fastidieuse.
DRX	Non-destructive. Identification des phases d'hydrures de titane (γ , δ , ϵ) et suivi de l'évolution structurale (paramètres de maille). Profondeur de pénétration des RX : information sur les épaisseurs des couches d'hydrures.	Détection limitée pour des phases minoritaires ou nanocristallines.
SDL	Détection directe de l'hydrogène et répartition en fonction du temps d'érosion. Ne nécessite pas de préparation. Temps d'analyse très courts (quelques seconds, à quelques minutes).	Destructive (cratère de 4 mm). Nécessite des échantillons plans et de grandes dimensions. Profils quantitatifs encore difficiles à obtenir : quantification délicate car peu d'étalons avec H.
HR-μLIBS	Détection directe de l'hydrogène et répartition en fonction de la profondeur. Analyse rapide après préparation des échantillons en section. Cartographie chimique à haute résolution spatiale (échelle micrométrique).	Destructive : préparation des échantillons pour analyse en section. μ destructive avec la formation de cratères de 3 μ m de profondeur. Quantification en hydrogène possible : nécessite des étalons avec H.

Tableau 1.
Avantages et limites des techniques MEB, DRX, SDL et HR- μ LIBS pour la détection des hydrures de titane.

néanmoins une étape préalable de préparation des échantillons (coupe, enrobage, polissage) afin d'accéder à une section représentative. Cette étape reste toutefois moins contraignante que pour la préparation en coupe pour observations MEB. Une fois cette préparation réalisée, l'analyse est rapide (de l'ordre de quelques minutes) et ne requiert pas de mise sous vide.

En réalisant des tirs successifs (à l'échelle micrométrique), le long de la section transversale, la μ LIBS permet d'accéder directement à la profondeur d'hydruration. À noter que si les mesures SDL déterminent les temps d'érosion et non pas directement les épaisseurs, celle-ci présente une meilleure résolution en profondeur que la μ LIBS, ce qui la rend plus adaptée à l'analyse de couches fines. En revanche, pour des couches plus épaisses, l'impact de la résolution en profondeur devient moins critique et dans ce cas, la μ LIBS constitue une alternative adaptée. Enfin, les analyses par μ LIBS peuvent devenir quantitatives, l'intensité étant proportionnelle à la concentration des éléments présents dans le plasma. Comme pour la technique de SDL, cette quantification nécessite la mise en place d'une procédure d'étalonnage à partir d'étalons présentant différentes teneurs connues en hydrogène.

4. DISCUSSION

Quelles techniques pourrions-nous utiliser pour caractériser les hydrures de titane ? Le **Tableau 1** permet de visualiser les avantages et les limites des techniques mises en œuvre comparativement dans cet article (MEB en surface et en coupe, DRX, SDL et HR- μ LIBS). Aucune d'entre elles ne permet, à elle seule, une caractérisation exhaustive de la nature et de la distribution des hydrures de titane. Le MEB apporte une information morphologique locale, la DRX permet l'identification structurale des phases hydrurées, tandis que la SDL et la HR- μ LIBS offrent une détection sensible ainsi qu'un accès à la distribution en profondeur de l'hydrogène.

La combinaison de plusieurs approches apparaît donc indispensable pour une compréhension fine des mécanismes d'hydruration.

D'autres techniques peuvent également être mobilisées, bien que leur mise en œuvre soit généralement plus complexe. Les méthodes fondées sur des interactions nucléaires, telles que l'ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) ou la NRA (Nuclear Reaction Analysis)^[2], permettent une détection et une quantification directes de l'hydrogène, avec un accès aux profils de concentration en profondeur.

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry) constitue également un complément. Grâce à sa sensibilité à l'hydrogène et à sa résolution spatiale nanométrique, elle permet de sonder finement la distribution de l'hydrogène en surface et d'obtenir des informations sur son environnement chimique local via la détection d'ions moléculaires caractéristiques (TiH^+ , TiH_2^+)^[2].

Ainsi, le choix des techniques dépend du compromis recherché entre sensibilité, résolution spatiale, profondeur analysée et complexité expérimentale. Une approche multi-technique demeure la stratégie la plus robuste pour caractériser de manière fiable les hydrures de titane. ■

RÉFÉRENCES

1. X. Feaugas et E. Conforto « Influence de l'hydrogène sur les mécanismes de déformation et d'endommagement des alliages de titane et de zirconium » *PlastOx2007* (2009) 161-178
2. Y. Zhu *et al.* "Hydriding of titanium: recent trends and perspectives in advanced characterization and multiscale modeling" *Current Opinion in Solid State and Materials Science* (2022) 101020
3. Q. Wang *et al.* "Crystallographic orientation dependence of hydride precipitation in commercial pure titanium" *Acta Materialia* (2020) 329-339
4. F. Worsnop *et al.* "Microstructure effects on hydride formation in $\alpha+\beta$ titanium alloys" *Acta Materialia* (2025) 121115
5. V. Viennet *et al.* "Etching titanium with 70 % H_2SO_4 : Effects on morphology, composition, and corrosion resistance of anodic films" *Applied Surface Science Advances* (2025) 100767
6. K. Videm "Hydride formation on titanium surfaces by cathodic polarization" *Applied Surface Science* (2008) 3011-3015
7. L. Deconinck *et al.* "The mechanism of hydride formation during electrochemical hydrogen charging of Ti-6Al-4V" *Materials Today Sustainability* (2023) 100387
8. V. Palleschi *et al.* "Laser-induced breakdown spectroscopy" *Nature Reviews Methods Primers* (2025) 17
9. K. Gautier *et al.* "Development and application of high-purity Ti-O reference alloys for oxygen quantification using high resolution micro laser induced breakdown spectroscopy (HR- μLIBS)" *Materialia* (2025)
10. A. Dziri *et al.* "Effect of oxygen content on elastic properties of an oxygen-graded titanium" *Materials & Design* (2025) 114801
12. D.B. Shan *et al.* "Microstructural evolution and formation mechanism of FCC titanium hydride in Ti-6Al-6V-xH alloys" *Journal of Alloys Compounds* (2007) 229-234
13. H. Zhang *et al.* "The formation of hydride and its influence on Ti-6Al-4V alloy fracture behavior" *International Journal of Hydrogen Energy* (2023) 36169-36184
14. M.I. Luppó "Hydrides in α -Ti: characterization and effect of applied external stresses" *Acta Materialia* (2005) 4987-4996
15. L. Yan *et al.* "Hydrogen absorption into alpha titanium in acidic solutions" *Electrochimica Acta* (2006) 1169-1181
16. A.M. Kpemou *et al.* "Parametric study of phenomena influencing secondary hydriding during local transients" *The 2023 Water Reactor Fuel Performance Meeting*, Jul 2023, China. pp.68-79