



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Mostaganem

Faculté des sciences et de la technologie

Département de Génie Mécanique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de magister en Mécanique

Option : **Tribologie**

Par : **IBALIDEN Yacine**

Thème :

Étude du comportement d'un revêtement anti-usure en milieu hydrogène

Jury composé de :

D ^r . SADOK Ahmed	Professeur	Université de Mostaganem	Président
D ^r . AIT SAADI Bachir	Professeur	Université USTOran	Examineur
D ^r . HEBBAR Ahmed	Professeur	Université de Mostaganem	Examineur
D ^r . ZENASNI Ramdane	MC/A	Université de Mostaganem	Examineur
D ^r . ABOURA Ahmed	MC/A	Université de Mostaganem	Rapporteur

Promotion : 2009/2010

Résumé

Cette étude porte sur la Fragilisation par Hydrogène (FPH), sous chargement cathodique et à température ambiante, d'un acier inoxydable, ainsi que sur la compréhension des mécanismes physiques de fragilisation associés.

En premier lieu, ce travail s'est axé sur des généralités sur la tribologie, techniques de dépôt des revêtement et l'étude bibliographique des phénomènes d'adsorption, d'absorption, de diffusion et de piégeage de l'hydrogène dans les aciers.

En second lieu, la cémentation des aciers, à savoir, le but, le principe, le mode de cémentation et le procédé de cémentation utilisé pour notre étude. Les mécanismes de chargement en hydrogène de l'acier et la Procédure de chargement en hydrogène utilisée .

En dernier lieu, l'effet de l'hydrogène et sa concentration dans les revêtement anti usure et l'effet de la dureté sur la sensibilité des aciers à la fragilisation par l'hydrogène, ont été étudiée aux moyens d'essais d'usure à une température ambiante. Ces travaux ont montré que la perte de masse augmente avec la croissance de la concentration de l'hydrogène dans l'acier, et ce résultat est valable pour les différentes duretés utilisées, et la sensibilité de l'acier à la fragilisation par l'hydrogène augmente avec l'augmentation de la dureté, et ce résultat valable pour différents temps de chargement en hydrogène.

Abstract

This study relates to the Embrittlement by Hydrogen (EPH), under cathodic loading and at ambient temperature, of a stainless steel, like on the comprehension of the physical mechanisms of embrittlement associated.

Initially, this work was centered on general information on tribology, techniques of deposit of the coating and the bibliographical study of the phenomena of adsorption, absorption, diffusion and trapping of hydrogen in steels.

In the second place, the cementing of steels, namely, the goal, principle, mode of cementing and the process of cementing used for our study. Mechanisms of hydrogen loading of steel and Procedure of loading out of hydrogen used.

Lastly, the effect of hydrogen and its concentration in the coating anti wear and the effect of hardness on the sensitivity of steels to hydrogen embrittlement, were studied with the test facilities of wear at an ambient temperature. This work showed that the loss of mass increases with the growth of the concentration of hydrogen in steel, and this result is valid for various hardnesses used, and the sensitivity of steel to hydrogen embrittlement increases with the increase in hardness, and this result valid for various times of loading out of hydrogen.

ملخص

تركز هذه الدراسة على التقصف بالهيدروجين في إطار الشحن ألمهبطي للفولاذ المقاوم للصدأ، في درجة حرارة معتدلة وكذلك فهم الآليات الفيزيائية المرتبطة بالتقصف. في الأول، ركز هذا العمل على العموميات في علم الاحتكاك، وتقنيات ترسب الطلاء، ودراسة بيبلوغرافية لظواهر الامتزاز، الاستيعاب، النشر ومحاصرة الهيدروجين في الفولاذ.

ثانياً، سمّنته الفولاذ، حيث تطرقنا إلى الهدف، الغرض، المبدأ، الطريقة المستخدمة في دراستنا واليات شحن الفولاذ بالهيدروجين والطريقة المستعملة خلال هذه الدراسة. وأخيراً، تأثير الهيدروجين وتركيزه في الطلاء المقاوم للحت، وتأثير. صلابة الفولاذ للحساسية بالتقصف بالهيدروجين قد درست هذه الظواهر بواسطة عملية الحث في درجة حرارة معتدلة وقد أظهرت هذه الدراسات أن عند حث الفولاذ انه يضيع نسبة كبيرة من وزنه كلما ازدادت نسبة تركيز الهيدروجين داخل الفولاذ، وهذه النتيجة لوحظت لمختلف صلابة الفولاذ المستعمل وان حساسية الفولاذ للتقصف بالهيدروجين تزداد كلما ازدادت صلابة هذا الأخير، وهذه النتيجة لوحظت لمختلف الأوقات المخصصة للشحن بالهيدروجين.

الكلمات المفتاح : الهيدروجين، الطلاء المقاوم للحت، تريبولوجيا، الشحن ألمهبطي للهيدروجين.

Remerciements

C'est avec la crainte d'oublier quelqu'un que j'écris cette partie consacrée à ceux que je souhaite remercier.

J'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, **Aboura Ahmed**, pour ses encouragements tout au long de cette thèse, ses conseils, sa patience mais surtout ses idées très enrichissantes et pour l'analyse détaillée de ce travail.

Je remercie vivement l'ensemble des membres du jury, en commençant par monsieur **Sadok Ahmed** professeur à l'Université de Mostaganem, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Je remercie Messieurs, **Ait Saadi Bachir** professeur à l'USTOran, **Hebbar Ahmed** et **Zenasni Ramdane** professeurs à l'Université de Mostaganem pour avoir accepté d'être les examinateurs de cette thèse.

Mes remerciements vont également à tous les enseignants du département Génie des Mécanique pour leur contribution à cette formation.

Je remercie aussi le personnel du laboratoire de physique et chimie de l'usine de BCR (Oued R'hiou) pour m'avoir permis d'accéder au traitement de cémentation et pour l'aide qu'ils m'ont apportée. Je remercie à ce même titre le personnel du Hall de technologie de l'université de Mostaganem, **Hakim** et **Kada** pour l'aide qu'ils m'ont apporté pour le traitement thermique et les tests d'usure.

Je suis profondément reconnaissant à mon cousin **Karim "el Hadj"** qui ma donné l'idée de faire le magister à mostaganem, et qui ma pris en charge totale durant cette formation ... Merci mon cousin.

Merci aussi à tous mes collègues et amis de qui se reconnaîtront ici. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bien.

Mes pensées finales reviendront à mes parents et mes frères Aimad, Sofiane et Farredj qui m'ont soutenus pendant toutes ces années, chacun à sa manière, et sans qui je n'aurait pas pu aller au bout de mes projets ... Merci !

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à la mémoire de mon cousin **Rabia** grâce à lui que j'ai réussi dans mes études, et je tien à le dédier à mes parents, mes frères, Aimad, Sofiane et Farradj, mon cousin Karim qui a met tout les moyens sous ma disposition durant cette formation de magister , mes ancles, mes tantes et à tout et toutes mes amis(es), et toute ma famille ainsi qu'à tous ceux qui ont contribués de prés ou de loin à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières	i
Introduction générale	1
I Généralités sur la tribologie	3
I.1 Introduction	4
I.2 Historique	4
I.3 Eléments de tribologie	5
I.4 Système tribologique	6
I.5 Le concept de troisième corps	7
I.6 Frottement	9
I.7 Lubrification	11
I.8 Usure	12
I.8.1 Usure par adhérence	14
I.8.2 Usure par abrasion	16
I.8.3 Usure par érosion	19
I.8.4 Usure par fatigue	20
I.8.5 Usure par fretting	21

II	Techniques de dépôt des revêtements	23
II.1	Introduction	24
II.2	Méthodes de déposition du revêtement	24
II.2.1	Dépôts électrolytiques	24
II.2.1.1	Chromage	24
II.2.2	Procédés de diffusion	25
II.2.2.1	Nitruration	26
II.2.3	Dépôt chimique en phase vapeur	27
II.2.3.1	Les différentes étapes d'un processus CVD	28
II.2.4	Dépôt physique en phase vapeur	30
II.2.4.1	évaporation par arc	30
II.2.4.2	pulvérisation / sputering	31
II.2.4.3	Pulvérisation magnétron	32
II.2.4.4	Plaquage ionique	32
II.2.5	Projection thermique	33
II.2.5.1	Flamme	33
II.2.5.2	Flamme supersonique	35
II.2.5.3	Plasma d'arc	36
II.2.5.4	Arc-fil	37
II.3	Substrat	40
II.3.1	Préparation de substrat	40
II.4	Synthèse	41
III	L'hydrogène dans les aciers	43
III.1	Introduction	44
III.2	Production d'hydrogène	44
III.2.1	Le vaporeformage	45
III.2.2	L'électrolyse	45
III.2.3	La gazéification de la biomasse	46
III.2.4	La gazéification du charbon	46
III.2.5	La photobiologie	46
III.2.6	La production à partir de l'énergie nucléaire	46

III.3 Localisation de l'hydrogène dans un réseau cristallin parfait	47
III.4 Techniques d'hydrogénation	49
III.4.1 Chargement électrolytique en milieux aqueux	49
III.4.2 Chargement électrolytique en bain de sels fondus	50
III.4.3 Chargement gazeux	50
III.5 Solubilité, perméabilité et diffusion de l'hydrogène	51
III.6 Mécanismes de piégeage	55
III.7 Mécanismes de la fragilisation des métaux par l'hydrogène	58
III.8 Les principaux modèles de fragilisation par l'hydrogène	60
III.8.1 Mécanismes basés sur la pression interne de l'hydrogène	60
III.8.2 Mécanismes basés sur la réduction de l'énergie de surface	62
III.8.3 Mécanismes basés sur la réduction des forces de cohésion	63
III.8.4 Mécanisme basé sur la structure électronique du métal	63
III.8.5 Mécanismes basés sur les interactions « hydrogène - déformation plas- tique »	63
III.8.6 Formation d'hydrures métalliques et transformations de phases	65
III.9 Prévention de la fragilisation par l'hydrogène	66
III.9.1 Réduction de l'activité en hydrogène :	67
III.9.1.1 Hydrogène externe	67
III.9.1.2 Hydrogène interne	69
III.9.2 Actions sur le matériau	70
III.9.2.1 Choix d'un acier	70
III.9.2.2 Actions sur la propreté inclusionnaire	70
IV Procédures expérimentales	71
IV.1 Aciers inoxydables	72
IV.2 État structural	72
IV.3 Diagramme d'équilibre de phases	73
IV.3.1 Système fer-nickel	73
IV.3.2 Système fer-chrome	74
IV.4 Diverses classes	75
IV.4.1 Aciers martensitiques	75

IV.4.2	Aciers ferritiques	75
IV.4.3	Aciers austénitiques	75
IV.4.4	Aciers austéno-ferritiques	76
IV.4.5	type d'acier utilisé	76
IV.5	La cémentation des aciers	77
IV.5.1	But de la cémentation	77
IV.5.2	Principe de cémentation	78
IV.6	Modes de cémentation	79
IV.6.1	Cémentation solide	79
IV.6.2	Cémentation et carbonituration gazeuse	79
IV.6.2.1	Gaz support	80
IV.6.2.2	Gaz d'addition	81
IV.6.3	Cémentation en bains de sels	83
IV.7	Procédé de cémentation utilisé	83
IV.8	Mécanismes de chargement en hydrogène de l'acier	84
IV.8.1	Mécanismes classiques de chargement cathodique en milieu acide	84
IV.8.2	Transfert protonique direct	86
IV.8.3	Intervention de l'H ₂ S en tant que promoteur d'entrée d'hydrogène	87
IV.9	Procédure de chargement en hydrogène	89
v	Résultats et discussions	91
V.1	Introduction	92
V.2	Résultats de perte de masse obtenus	92
V.2.1	résultats obtenus pour une dureté de 460 (HV)	93
V.2.2	Résultats obtenus pour une dureté de 535 (HV)	93
V.2.3	Résultats pour 24 heures de chargement en hydrogène	97
V.2.4	Résultats pour 48 heures de chargement en hydrogène	98
V.2.5	Résultats pour 144 heures de chargement en hydrogène	98
	Conclusions générales	101
	Bibliographie.	103

TABLE DES FIGURES

I.1	Représentation schématique d'un tribosystème	7
I.2	Circuit tribologique pour un contact élémentaire	9
I.3	Nécessité d'une force F pour produire le mouvement.	10
I.4	Evaluation du coefficient d'usure	11
I.5	Exemple de carte d'usure.	13
I.6	Usure par adhésion.	15
I.7	Effet d'une usure par abrasion	17
I.8	Effet du rapport de dureté H sur l'abrasion.	18
I.9	Usure par abrasion	18
I.10	Usure par abrasion. (a) <i>Abrasion à deux corps</i> (b) <i>Abrasion à trois corps</i> . . .	19
I.11	Usure par érosion	20
I.12	Usure par fatigue	21
I.13	Phénomène de fretting dans une aube de turboréacteur.	22
II.1	Influence du type d'acier sur la profondeur et la vitesse de traitement	26
II.2	Modélisation du processus de déposition chimique en phase vapeur	29
II.3	Principe du dépôt par pulvérisation	31
II.4	Système diode et système magnétron	32
II.5	Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre	34

II.6	Schéma de principe d'un pistolet HVOF	35
II.7	Schéma de principe d'un canon à détonation	36
II.8	Schéma de principe d'une torche à plasma d'arc	37
II.9	Schéma de principe d'un dispositif de projection à l'arc électrique	38
II.10	Schéma de la tête d'un pistolet de projection Arc-Fil	39
III.1	Variation de la solubilité de l'hydrogène S en fonction de la température pour l'austénite et la ferrite	51
III.2	Influence de la taille de grains sur la perméation de l'hydrogène dans le nickel de haute pureté : effet de court-circuit de diffusion	55
III.3	Variation du coefficient de diffusion de l'hydrogène en fonction de la température pour l'austénite et la ferrite.	56
III.4	Classification des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène	59
III.5	Situations pouvant conduire à des pressions élevées d'hydrogène dans un matériau	61
III.6	Évolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans différents métaux et alliages industriels en fonction de la température	67
IV.1	Diagramme d'équilibre fer-nickel.	73
IV.2	Diagramme d'équilibre de phases du système fer-chrome.	74
IV.3	Dureté en fonction du % de carbone	77
IV.4	Principe de la cémentation	78
IV.5	Phases de cémentation	79
IV.6	Illustration des mécanismes classiques de chargement en hydrogène	85
IV.7	Illustration du mécanisme de transfert protonique direct	86
IV.8	Catalyse du transfert direct de proton par des adsorbats HS_{ads}^-	88
IV.9	Dispositif expérimentale de chargement électrolytique d'hydrogène à température ambiante	89
V.1	Dispositif expérimental utilisé lors de frottement.	92
V.2	La variation de la perte de masse en fonction de la durée d'usure pour différents temps de chargement en hydrogène pour une dureté de 460(HV)	93
V.3	La variation de la perte de masse en fonction de la durée d'usure pour différents temps de chargement en hydrogène pour une dureté de 535(HV)	93

V.4	Critère schématique de fragilisation par l'hydrogène selon Pressouyre	96
V.5	La variation de la perte de masse en fonction de la durée d'usure pour 24 heures de chargement en hydrogène pour les duretés 460(HV)et 535(HV) . .	97
V.6	La variation de la perte de masse en fonction de la durée d'usure pour 48 heures de chargement en hydrogène pour les duretés 460(HV)et 535(HV) . .	98
V.7	La variation de la perte de masse en fonction de la durée d'usure pour 144 heures de chargement en hydrogène pour les duretés 460(HV)et 535(HV) . .	98

Introduction générale

La pénétration d'hydrogène au sein d'un acier peut conduire à une détérioration de celui-ci. Cette dernière se traduit généralement par une chute des propriétés mécaniques de l'acier pouvant conduire à la ruine de la structure. Ce mode d'endommagement, appelé Fragilisation par l'hydrogène(FPH), intervient notamment dans les milieux humides contenant de l'hydrogène sulfuré (H_2S), comme le cas pour certains bruts pétroliers. Les manifestations de la FPH sont donc multiples et présentes notamment dans des aciers utilisés sur des installations liées à divers secteurs pétroliers (exploration et production des champs, raffinage des bruts et traitement des gaz acides). Les problèmes survenus sur ces installations ont conduit au développement d'essais de qualification visant à évaluer la sensibilité des aciers aux différentes forme de FPH identifiées.

Dans ce contexte, l'objectif de notre travail est l'étude du comportement tribologique d'un revêtement anti usure dans un milieu hydrogéné.

Une synthèse bibliographique sur la tribologie est réalisée en chapitre I. elle traite les différentes branches de la tribologie à savoir le frottement, la lubrification et les différents types d'usure existant.

Le chapitre II présente les techniques de dépôt des revêtement utilisées dans l'industrie, à savoir les dépôts électrolytiques, dépôts chimiques et physiques en phase vapeur CVD et PVD, projections thermiques et les procédés de diffusion et aussi les préparation qu'il faut effectuer sur le substrat avant le dépôt de revêtement.

Le chapitre III est consacré à une synthèse bibliographique relative aux phénomène de FPH en milieu H_2S . Elle reprend les différentes étapes conduisant à la FPH depuis, le chargement en hydrogène des aciers jusqu'aux mécanismes de fissuration et une petite partie de cette synthèse présente les méthodes utilisées pour la prévention de la fragilisation par l'hydrogène.

dans le chapitre IV ils sont présentés les montages expérimentaux, les techniques de carbonituration et le chargement cathodique en hydrogène utilisées pour l'étude.

Les résultats de perte de masse due à l'usure sont présentés dans le chapitre V. la première partie de ce chapitre porte sur la perte de masse en fonction de temps de l'usure pour différents temps de chargement en hydrogène. la seconde partie porte sur l'effet de la dureté des matériaux sur la fragilisation par l'hydrogène.

une conclusion présente les points clé de ce travail.

CHAPITRE

I

GÉNÉRALITÉS SUR LA TRIBOLOGIE

I.1 Introduction

La tribologie est définie comme la science et la technologie des surfaces qui interagissent dans un mouvement relatif [1]. Ce terme fut utilisé pour la première fois en 1960 par un comité du gouvernement britannique et concerne en fait l'étude du frottement, de la lubrification et de l'usure. C'est un domaine multidisciplinaire dont l'importance est considérable pour la conservation de l'énergie et de la matière. En 1986, E. Rabinowicz estimait que 6% du produit national brut était perdu en raison d'une mauvaise connaissance ou d'une mauvaise application de la tribologie [2]. Il est alors aisé d'imaginer l'impact économique que peut procurer une amélioration, même minime, dans ce domaine, mais les problèmes ne sont désormais plus confinés dans l'industrie aéronautique ou de l'automobile. Avec le développement de l'information et des moyens de communication, les scientifiques sont désormais confrontés à des systèmes miniaturisés et la compréhension des questions tribologiques s'avère essentielle.

I.2 Historique

G. vingsbo [3] écrivit avec justesse que « *l'histoire de la tribologie, c'est en fait l'histoire de l'humanité* ». Tout commença en effet dès la préhistoire [4] où l'homme découvrit la possibilité de générer du feu en frottant deux morceaux de bois ou encore en percutant des silex. Les outils devinrent ensuite de plus en plus améliorés et des os, des coquillages ou encore des bois de cerf servirent à creuser des cavités, à percer des trous.

Les civilisations égyptiennes et mésopotamiennes développèrent des traîneaux et des chariots où les jantes étaient protégées d'une usure excessive à l'aide de clous. D'autre part les gravures et les hiéroglyphes retrouvés dans les pyramides ont révélé que le transport d'énormes statues de pierre ou de blocs de construction s'effectuait avec des planches de bois lubrifiées avec de l'eau ce qui réduisait la résistance au glissement de 50%. En Méditerranée, les romains plaçaient des clous sur les semelles de leurs chaussures afin de leur assurer une plus longue vie. Vers 330 avant J - C , en Grèce, Aristote reconnut la force de frottement et remarqua qu'elle était plus faible pour des objets ronds.

Au Moyen-Âge, les paysans étaient confrontés à une usure abrasive importante de leurs charrues. Pour résoudre ce problème d'ordre tribologique, ils insérèrent des cailloux dans

le bois de la charrue ce qui la protégea efficacement et cette astuce fut utilisée jusqu'au 19^{ème} siècle. Pendant la Renaissance, Léonard de Vinci contribua à la compréhension des phénomènes tribologiques en établissant que la force de frottement dépendait de la charge normale mais qu'elle était indépendante de la surface apparente de contact [5]. Deux cents ans plus tard, les travaux de Guillaume Amontons confirmèrent cette théorie.

Le 20^{ème} siècle débuta avec la mise au point des roulements à billes sphériques dont l'impact économique fut rapidement ressenti [6]. En 1933, Abbot et Firestone introduisirent la profilométrie. La technologie des lubrifiants connut également une progression rapide et significative grâce notamment au développement des moteurs de voiture. Après 1950, les scientifiques se tournèrent majoritairement vers une étude approfondie des mécanismes de base en tribologie et vers la réalisation d'applications industrielles. La nature des surfaces et le contact de surfaces furent l'objet de nombreux travaux. L'apparition de nouvelles technologies telles que l'aérospatiale et le nucléaire permit notamment le développement des lubrifiants solides. En 1973, le terme bio-tribologie fut adopté pour répondre aux nouvelles préoccupations de la médecine qui souhaitait connaître tous les aspects de la tribologie reliés aux systèmes biologiques. Les exemples de nature tribologique sont très nombreux et D. Dowson a écrit à ce sujet un ouvrage [7] très complet où sont regroupées les différentes époques.

A l'aube du second millénaire, les progrès liés à la connaissance et à la maîtrise des phénomènes tribologiques sont immenses et concernent toutes les disciplines. L'efficacité et la fiabilité de la machinerie que ce soit pour un usage domestique ou industriel en sont la preuve. Désormais, l'intérêt se concentre sur la tribologie à l'échelle atomique et grâce à des instruments tels que le microscope à force atomique, la nano-tribologie progresse rapidement.

I.3 Eléments de tribologie

Le mot tribologie, construit à partir des racines grecques *tribein* (frotter) et *logos* (parole, étude ou science), a été proposé en 1968 par G. Salomon pour désigner la science qui étudie l'ensemble des phénomènes qui ont lieu lorsque deux corps en contact sont animés de mouvements relatifs. La tribologie est ainsi une branche de la mécanique qui concerne le frottement, l'usure et la lubrification des surfaces de contact entre deux solides. Frottement

et usure se produisent à la surface entre deux solides en contact. La lubrification permet de séparer les surfaces en contact par un film lubrifiant et par conséquent de limiter l'usure. Il s'agit donc d'une science pluridisciplinaire s'appuyant à la fois sur les bases fondamentales de la mécanique et sur les acquis récents de la science des matériaux, en passant par la physico-chimie des surfaces. De tout temps, l'homme a cherché à réduire le frottement et éviter l'usure [8]. De nos jours, la tribologie est présente dans les applications industrielles les plus évoluées (adhérence du contact roue/rail [9]) comme dans la vie de tous les jours (écriture avec une craie sur un tableau, ...). La tribologie s'est tout d'abord intéressée principalement au volume des matériaux en contact par la détermination des lois de comportement de frottement et d'usure (approche mécanique).

Puis, la tribologie des surfaces a fait son apparition associée à la physico-chimie des surfaces (approche matériaux) pour enfin arriver à la tribologie des interfaces (approche complémentaire mécanique/matériaux) [10]. Cette dernière notion a permis une meilleure compréhension des mécanismes de frottement et d'usure.

I.4 Système tribologique

La tribologie des interfaces concerne le milieu interfacial entre les deux corps en contact. On définit ainsi un contact tribologique ou tribosystème comme étant composé de trois éléments principaux Figure (I.1) : deux solides A et B en contact (premiers corps) et le milieu interfacial (I) désigné sous le terme de troisième corps. Ce troisième corps sépare partiellement ou totalement les deux matériaux en contact et possède des propriétés différentes de celles des premiers corps. L'origine de ce milieu interfacial peut être externe (lubrifiant solide ou liquide) ou interne par formation in situ (détachement de particules des premiers corps). Ce tribosystème se trouve dans un environnement (E) qui constitue l'ambiance de fonctionnement du contact. Des interactions entre cet environnement et le contact peuvent ainsi avoir lieu en fonction de sa composition, sa température, sa pollution éventuelle, ... [10]

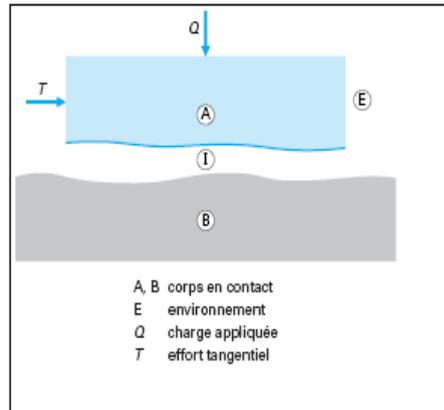


FIGURE I.1 – Représentation schématique d'un tribosystème d'après [11].

I.5 Le concept de troisième corps

Rappelons que le mouvement peut détruire les surfaces et que les débris commencent leur vie dans le contact. Si les débris sont piégés dans le contact, le contact à deux corps devient un contact à trois corps. Pour rester fidèle à la maison fondatrice du troisième corps, nous donnerons les définitions des premiers corps, troisième corps et des débits de troisième corps issus des travaux de Descartes et Berthier [12].

Premiers corps :

Ce sont les matériaux qui bordent le contact. Ils interviennent par leur géométrie, leurs propriétés thermo élastiques, qui, pour les sollicitations transmises par la charge et le déplacement, conduisent à leurs déformations qui forment les zones élémentaires de contact. Cette intervention des matériaux est indirecte car elle s'effectue via la géométrie des 1^{ers} corps. En revanche, leur action est directe sur les zones élémentaires de contact, où cette fois les matériaux répondent aux sollicitations tribologiques locales. Ces sollicitations sont qualifiées de tribologiques car c'est le seul cas de figure où existe ce type de chargement (force normale et déplacement imposés). Sur une profondeur allant de quelques nanomètres à une cinquantaine de micromètres, les 1^{ers} corps réagissent à ces sollicitations par deux comportements :

❶ Changement de phases, de structures qui conduisent par fragmentation au détachement de particules d'une taille élémentaire comprise entre le nanomètre et quelques micromètres. Pour attirer l'attention sur le fait que ces changements de phases sont plus induits par la pression et les déformations que par la température, ils sont appelés Transformations Tribologiques Superficielles (TTS).

❷ La fissuration.

L'adhésion, l'abrasion, l'écaillage,... sont aussi des réponses, mais elles ne figurent pas en premier lieu, car une bonne conception permet en général de s'en affranchir alors que la fissuration et surtout les TTS constituent le problème majeur.

Un revêtement ou traitement de surface fait partie intégrante des 1^{ers} corps alors que les couches d'oxydes, de pollution présentent initialement sur les 1^{ers} corps font partie du 3^{ème} corps.

Troisième corps :

Il s'agit du volume de matière présent entre les 1^{ers} corps. C'est un «opérateur » qui sépare les 1^{ers} corps, transmet la charge (portance) entre les 1^{ers} corps tout en accommodant la majeure partie de leur différence de vitesse. Le 3^{ème} corps est dit naturel lorsqu'il est issu de l'un ou des deux 1^{ers} corps ou lorsqu'il se forme sur l'un ou les deux 1^{ers} corps. Il est artificiel lorsqu'il est apporté dans le contact comme pour la lubrification solide ou fluide. Un 3^{ème} corps naturel implique une période de formation par détachement de particules des 1^{ers} corps.

Les résultats expérimentaux montrent que l'accommodation de vitesse dans le troisième corps s'effectue [13] :

- Par glissement à la paroi,
- Par déformation dans son épaisseur,
- Le long de front de rupture.

Débites :

Le circuit tribologique Figure (I.2) décrit les différents débits de 3^{ème} corps susceptibles d'être activés dans un contact élémentaire en deux dimensions.

Le débit source, s , interne, i , Q_s^i correspond au détachement de particules, dû aux TTS, à la fissuration, à l'adhésion... Il conduit à la formation du 3^{ème} corps naturel. Le débit source externe Q_s^e provient de l'introduction d'un 3^{ème} corps artificiel dans le contact.

Le débit interne Q_i est le débit de 3^{ème} corps qui circule entre les 1^{ers} corps. Le débit externe Q_e est le débit du 3^{ème} corps qui s'échappe du contact. Il se divise en un débit de recirculation Q_r et en un débit d'usure Q_w . Q_r est constitué du 3^{ème} corps qui, réintroduit dans le contact, entraîné par exemple par un des 1^{ers} corps, contribuera à nouveau à l'accommodation de vitesse. En revanche, Q_w est constitué du 3^{ème} corps qui est définitivement éjecté du contact et qui ne participera plus jamais à l'accommodation de vitesse.

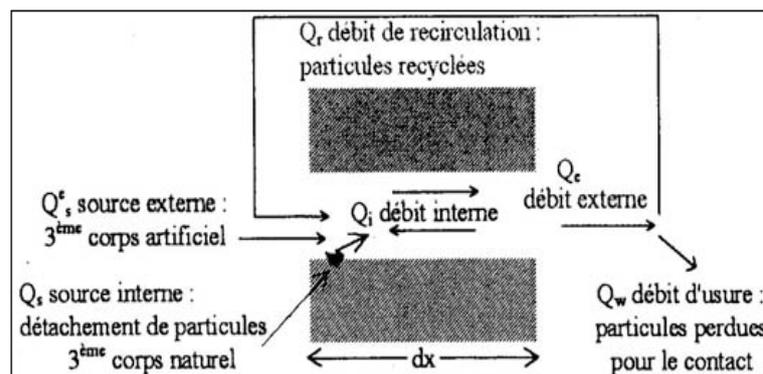


FIGURE I.2 – Circuit tribologique pour un contact élémentaire d'après [12].

I.6 Frottement

Le frottement correspond à la résistance au mouvement relatif d'un corps sur un autre [3]. Pour déplacer un solide sur une surface plane Figure (I.3), une force supérieure ou égale à la force de frottement qui agit parallèlement à la surface et dans le sens opposé du mouvement est nécessaire [14]. Le coefficient de frottement, noté μ , est le facteur de proportionnalité entre la force de frottement et la charge normale W d'où :

$$\mu = \frac{F}{W}$$

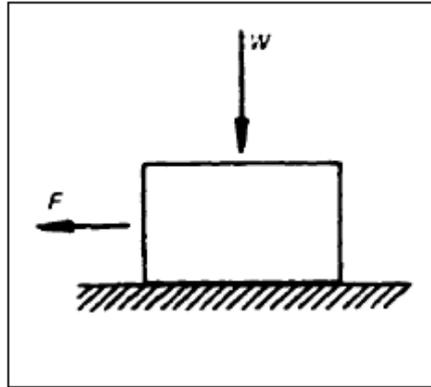


FIGURE I.3 – Nécessité d'une force F pour produire le mouvement.

Le coefficient de frottement dépend [15] :

- De facteurs mécaniques : force normale, vitesse de déplacement ;
- De facteurs chimiques : humidité, oxydants ;
- Des propriétés des matériaux : dureté, plasticité, énergie de surface...

Il correspond en fait à la somme de trois contributions soient les phénomènes d'adhésion, les déformations élastique et plastique des aspérités, et le déplacement de matière par labourage. Mais les scientifiques n'ont pas encore réussi à quantifier chacun des mécanismes.

Trois types d'essais sont généralement utilisés pour évaluer le coefficient d'usure Figure (I.4) :

- ❶ L'essai à crayon sur disque ;
- ❷ L'essai à cylindres croisés ;
- ❸ L'essai à mouvement alternatif.

Il est d'usage de distinguer le coefficient de frottement statique qui correspond au frottement des deux surfaces au repos, du coefficient dynamique où les deux surfaces sont en mouvement relatif. En général, il est souhaitable que le coefficient de frottement soit le plus faible possible mais des applications particulières, comme par exemple le contact des semelles de chaussures sur le sol, nécessitent une valeur élevée. .

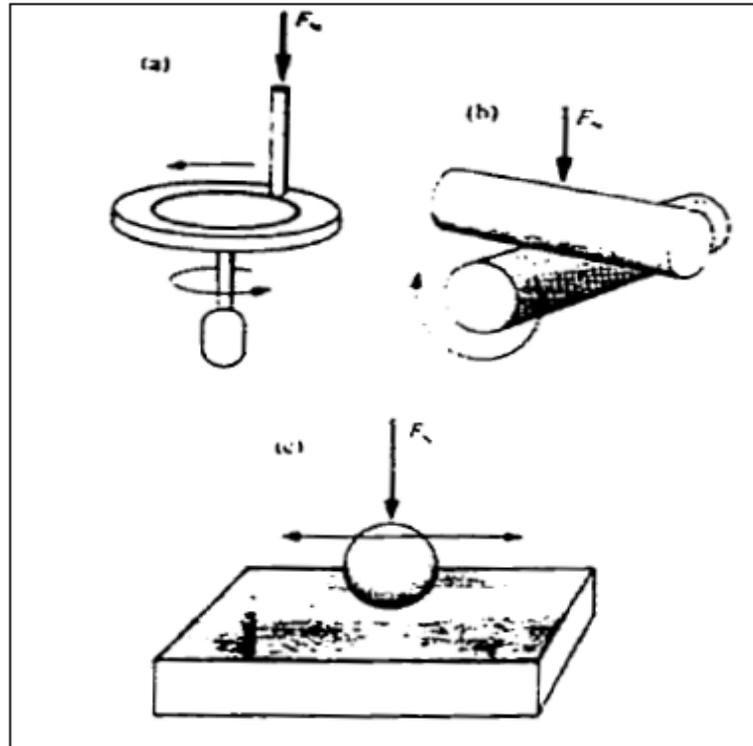


FIGURE I.4 – Evaluation du coefficient d'usure par un essai à crayon sur disque(a), un essai à cylindres croisés(b), ou un essai à mouvement alternatif(c)

I.7 Lubrification

La lubrification est le processus qui permet de diminuer le frottement et l'usure entre les surfaces de deux solides [1]. Il n'existe pas un processus unique de lubrification et de nombreux facteurs tels que la rugosité des surfaces, la géométrie des corps en contact, les propriétés du lubrifiant, la température et les vitesses de glissement vont intervenir.

Dans la lubrification hydrodynamique [14] les surfaces sont séparées par un film de fluide généralement épais. La pression hydrostatique dans le film, entraîne seulement une petite déformation élastique des surfaces qui pourront être considérées comme rigides en première approximation. Le contact est dit conforme car les deux surfaces ont des dimensions très voisines et elles sont séparées par un espace qui s'étend sur une surface importante.

Dans la lubrification élastohydrodynamique, les pressions locales sont importantes et le film lubrifiant est si mince que la déformation élastique des surfaces ne pourra pas être négligée. Les contacts sont dits non-conformes car ils ont lieu sur une zone très localisée.

Sous des pression élevées ou pour des vitesses de glissement très faibles, les forces hydrodynamiques sont insuffisantes pour maintenir un film entre les deux surfaces et une interaction considérable a lieu entre les aspérités. Certains lubrifiants pourront être adsorbés sur la surface du solide et gêner de façon significative le contact entre les aspérités. La lubrification est dite par adsorption.

Les lubrifiants servent à :

- réduire le frottement requis pour initier ou maintenir le mouvement entre les surfaces en contact ;
- minimiser l'usure des surfaces en contact ;
- contrôler, dans des limites raisonnables, les élévations de température engendrées par le frottement ;
- évacuer les débris d'usure.

Ils sont nombreux et prennent la forme de solides, liquides ou gaz.

I.8 Usure

L'usure caractérise la dégradation des corps et la perte matérielle à leurs surfaces. Elle peut être provoquée par le frottement de deux solides en contact (usure mécanique à deux ou trois corps), mais aussi par réaction chimique, par rayonnement,... Elle est fonction des propriétés du matériau, des conditions ambiantes et d'opération et de la géométrie. Nous cherchons à comprendre et modéliser l'usure suite à un frottement sec. Le processus d'usure est tout comme la force de frottement, un phénomène assez mal décrit théoriquement. L'usure se divise principalement selon des mécanismes principaux [11] :

- ❶ l'adhérence (*Adhesive wear*) : usure produite par le bris de point de soudure entre les surfaces.
- ❷ l'abrasion (*Abrasive wear*) : usure de coupe produit par des éléments durs et saillants.
- ❸ l'érosion (*Erosive wear*) : usure abrasive produite par des particules solides se déplaçant dans le contact.
- ❹ la fatigue (*Fatigue wear*) : usure produite par des cycles répétés de (chargement/déchargement) source de fissure et débris.

- ⑤ le fretting (*Fretting wear*) : usure produite par de petits déplacements successifs, produisant indirectement de l'usure par abrasion, par adhérence et favorisant la corrosion.
- ⑥ la corrosion (*Corrosive wear*) : usure de nature chimique qui se manifeste principalement par de l'oxydation.

Ces phénomènes d'usure sont proportionnels à la charge appliquée au contact et à la distance cinématique (distance effective de glissement cumulé). Suivant la valeur de ces paramètres, il existe des zones d'usure privilégiées délimitées par des vitesses de glissement ou des pressions critiques qui par exemple séparent l'usure sévère (*severe wear*) de l'usure douce (*mild wear*). La figure (I.5) représente une carte d'usure [17, 16] qui montre les différents phénomènes d'usure ainsi que les conditions d'existence. Plusieurs paramètres influent, notamment la température à travers des micro-soudures des surfaces [18] (dues à une élévation locale de température instantanée "temperature flash") ou par l'activation des réactions chimiques comme la corrosion. Pour de grandes vitesses de glissement, le nombre de points de fusion augmente produisant ainsi une usure majoritairement par oxydation. Pour des pressions très élevées la fatigue prédomine.

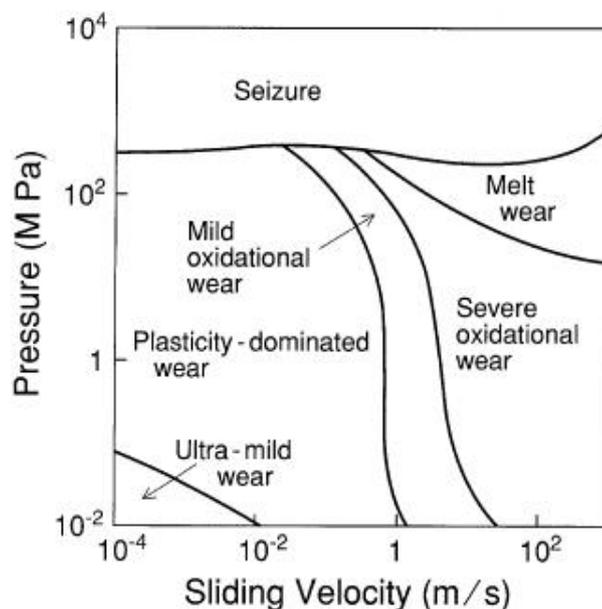


FIGURE I.5 – Exemple de carte d'usure.

Cas d'un contact pion/plan en acier. Suivant les conditions tribologiques (vitesse relative et pression), le mécanisme d'usure change de nature. [17].

I.8.1 Usure par adhérence

L'usure par adhérence est associée à la formation de points de contact entre les surfaces des corps en glissement au niveau notamment de la rugosité du contact. Le chargement normal à la surface est supporté par l'écrasement et la plastification des aspérités, ce qui forme des jonctions adhésives. L'origine de cette adhésion est de nature physique par la solubilité possible des matériaux qui réarrange leurs structures cristallines afin de créer des liaisons métalliques fortes. Les métaux, s'ils sont mutuellement solubles, forment des alliages par diffusion. Si le mouvement est rapide ou effectué sous forte pression, l'énergie dégagée au contact peut être suffisante pour faire apparaître des températures "flash" de plusieurs centaines de degrés Celsius, provoquant ainsi une véritable soudure des deux matériaux.

La résistance mécanique qui apparaît est due à l'énergie qu'il faut apporter pour vaincre ces liaisons. Cette énergie sera alors dissipée sous forme de chaleur au contact favorisant l'entretien du mécanisme d'adhésion. La rupture de la jonction peut présenter deux cas. Si sa contrainte de cisaillement est faible devant la limite de rupture alors le contact est simplement rompu. Dans le cas où l'effort pour cisailier la jonction est plus important que la plus petite des limites à la rupture des deux matériaux du contact, il y a alors arrachement d'un morceau de matière et transfert de celui-ci sur le matériau le plus "dur" figure (I.6). L'usure par adhésion se manifeste par le transfert et le dépôt du matériau le plus tendre sur l'autre. Ainsi, plusieurs paramètres influent directement sur l'usure par adhérence. Une dureté élevée (ou limite d'élasticité) permet de minimiser l'interpénétration des aspérités dans le corps le plus mou et de favoriser un cisaillement simple sans arrachement de matière. Bien que la présence inévitable de films d'oxyde puisse affaiblir localement la dureté et si ceux-ci sont arrachés de la surface, ils contribuent alors à lubrifier le contact en formant un lit ayant une faible résistance au cisaillement ou comme troisième corps. Si le mouvement relatif est court devant le temps d'oxydation des surface alors il y a entretien de cette couche. De plus, la nature des films d'oxyde en surface et leurs caractéristiques mécaniques propres sont d'autres paramètres importants. L'état de surface est primordial. Selon la rugosité, la pénétration est importante et la géométrie des irrégularités favorise l'arrachement.

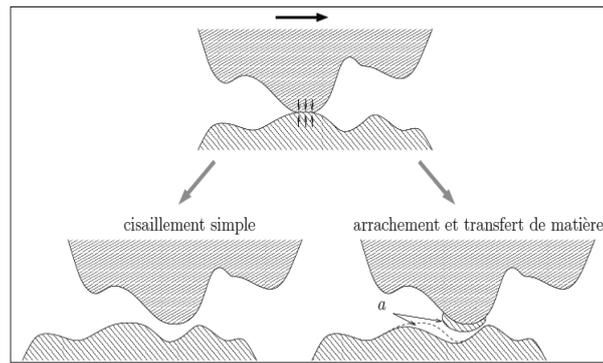


FIGURE I.6 – Usure par adhésion.
(a) volume arraché.

La loi d'Archard (1953) suggère que le taux d'usure par adhésion à sec entre deux corps, exprimé en perte de volume V (ou quantité de matière arrachée au contact) par unité de distance parcourue est liée à la charge appliquée, à la dureté des matériaux et à la vitesse de glissement [20]. L'expression de cette loi est :

$$\Delta V = K \cdot L \cdot \frac{F_N}{H}$$

Dans cette équation, ΔV est le volume arraché (m^3), K est le coefficient d'usure (typiquement pour les métaux de 10^{-7} à $10^{-2} \text{ mm}^3/\text{Nm}$), F_N est la charge appliquée (N), L distance de glissement (m) et H dureté du matériau le plus tendre ($\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$). La loi d'Archard est couramment utilisée dans l'ingénierie pour prévoir le taux d'usure. Nous parlerons donc de loi de type Archard même pour une usure différente de l'adhésion.

Les solutions pour réduire l'usure portent donc sur un choix pertinent du matériau usité offrant un coefficient d'usure K le plus faible possible. Il faut choisir des couples de matériaux n'offrant aucune possibilité de filiation cristalline résistante comme l'argent non oxydé, le cadmium, l'étain ou le plomb pour l'acier. A l'inverse, la combinaison d'aluminium et de l'acier est catastrophique. Leurs fortes compatibilités entraînent des coefficients de frottement dynamiques et statiques supérieurs à 1. Pour les métaux ferreux, les structures martensitiques, perlitiques ou encore bainitiques conviennent mieux que les structures continues ferritiques ou austénitiques. Les traitements thermiques de durcissement sont favorables : trempe, cémentation, nitruration, carbonitruration.... Les traitements de surface peuvent aussi limiter l'adhésion comme le polissage : le matériau le plus dur doit être le mieux poli pour ne pas abraser l'autre mais aussi pour limiter la déformation des aspérités.

Matériau	Coefficient d'usure K
Acier doux	$5,5 \times 10^{-5}$
Acier doux sur acier doux	7×10^{-3}
Acier à outils	$1,3 \times 10^{-4}$
Acier inoxydable	$1,7 \times 10^{-5}$
Cuivre	$3,7 \times 10^{-5}$
Bronze	6×10^{-4}
Teflon	$2,5 \times 10^{-5}$
Polyéthylène	$1,3 \times 10^{-7}$

TABLE I.1 – Valeurs des coefficients d'usure K pour différents matériaux glissant sur de l'acier

I.8.2 Usure par abrasion

L'usure abrasive correspond au cas où le plus dur des matériaux du contact déforme plastiquement le plus tendre et/ou crée des sillons figure (I.7) et (I.9) : le matériau est labouré et la matière repoussée sur le bord du sillon et/ou désolidarisée du matériau. Ces cicatrices sont constituées de sillons dirigés dans le sens du déplacement. Cette abrasion peut entraîner une perte de matière [13]. Dans le cas où ces particules arrachées restent fixées à l'un des deux matériaux, l'abrasion est dite à deux corps. Dans le cas où des particules circulent à l'intérieur du contact par roulement ou glissement (particules issues du contact ou venues de l'environnement extérieur), l'abrasion est à trois corps Figure (I.10). L'abrasion est aussi le mécanisme qui est utilisé pour l'usinage des métaux lorsque les outils de coupe (lime, couteau ou fraise) viennent découper une portion de métal (tournage, fraisage,...) Pour rayer une surface il suffit d'une autre plus dure de 20 à 25 %. Pour l'abrasion à deux corps, l'usure croît dès que la dureté de l'abrasif atteint 0,7 fois celle de la surface usée et se stabilise quand elle atteint 1,7 fois. Cette abrasion par coupe, fonction de la forme des aspérités, est négligeable si le rapport des duretés est compris entre 0,8 et 1,3 figure (I.8). Les débris émis par les surfaces acquièrent une dureté bien supérieure à celle des matériaux en présence à cause de leur écrouissage, provoquant ainsi une abrasion à trois corps. L'abrasion écrouit aussi les couches superficielles qui durcissent et résistent alors un peu mieux à l'abrasion elle-même. L'usure est principalement proportionnelle à la longueur cinématique du contact. Le taux d'usure dépend des vitesses relatives des surfaces, des particules, de la forme et de la résistance des grains et des aspérités. Les charges agissent aussi directement ou indirectement, en brisant ou en déformant les grains ou aspérités abrasifs.

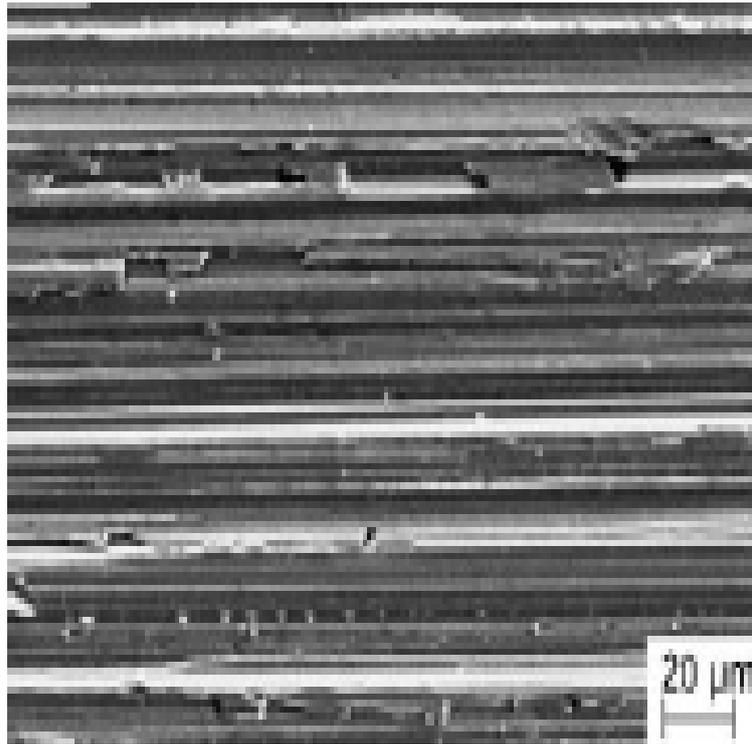


FIGURE I.7 – Effet d'une usure par abrasion

Photographie d'une surface d'acier 100Cr6 après un meulage par disque de diamant [21].

Pour limiter l'abrasion, il faut donner une dureté maximale à la pièce qui est en mouvement devant la zone de contact et faire l'autre aussi « tendre » que possible pour qu'elle puisse « absorber » les particules abrasives comme fait le plomb lorsqu'il « beurre » une lime, la rendant inopérante. Généralement l'abrasion est diminuée en augmentant la dureté superficielle de la matière sur une profondeur importante. Pour cela, les pièces du contact sont écrouies (procédé mécanique) ou traitées en surface (ex. dépôt de chrome). Les alliages peuvent contenir aussi un fort pourcentage de carbure ou nitrure comme les outils de coupe. Naturellement, il est aussi essentiel que les particules abrasives et les débris d'usure soient évacués des zones frottantes grâce à des sculptures ou des moletages, si aucune circulation de lubrifiant ne permet cette évacuation (film d'huile).

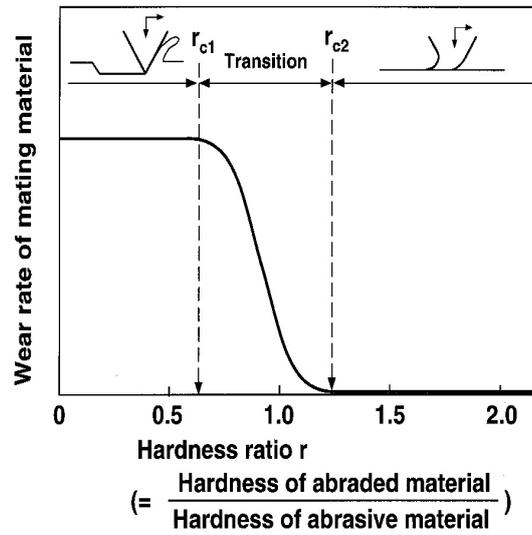


FIGURE I.8 – Effet du rapport de dureté H sur l'abrasion.
[22].

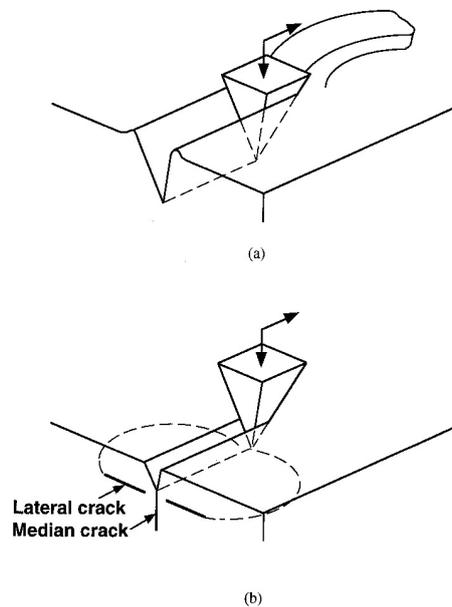


FIGURE I.9 – Usure par abrasion

l'abrasion se présente par arrachement de matière pour un matériau ductile (a) ou par labourage sans perte de matière pour un matériau fragile (b) et une plastification de la surface plus importante [22].

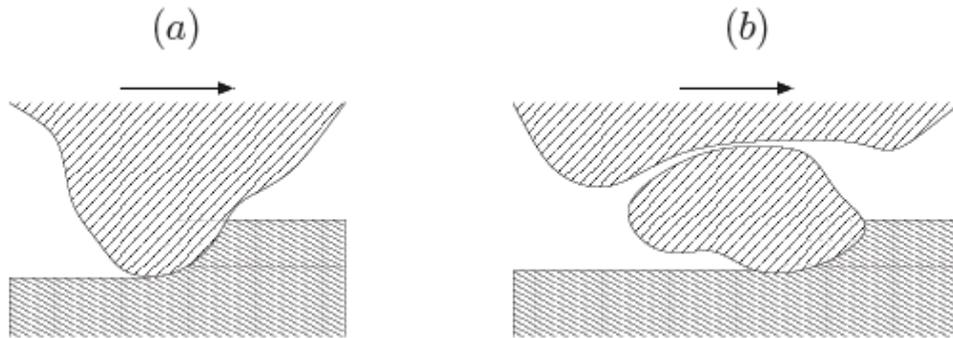


FIGURE I.10 – Usure par abrasion. (a) *Abrasion à deux corps* (b) *Abrasion à trois corps*.

I.8.3 Usure par érosion

L'érosion est une usure abrasive particulière, causée par des impacts de particules solides contenues dans un fluide en mouvement ou par des particules liquides en milieu gazeux. Lors de l'impact, la particule animée d'une grande vitesse percute et agresse le matériau en surface. Une partie de l'énergie cinétique libérée est transférée au système cristallin et peut être suffisante pour la briser (micro-usinage), la labourer ou la déformer plastiquement. Les dégradations sont alors fonction de l'énergie cinétique et donc de la masse et du carré de la vitesse de la particule. L'érosion se manifeste par des petits cratères formés par déformation plastique du matériau sous l'effet du cisaillement. La perte de matière résulte de la coupe ou des déformations alternées des aspérités formées par les impacts successifs. L'érosion est principalement sensible à deux paramètres :

- ❶ La nature du matériau. Le comportement est très différent selon la nature du matériau. Si ce dernier est ductile, on trouve des rides annulaires très écrouies et cassantes et le taux d'usure passe par un maximum pour des angles d'incidence de 20 à 30°. S'il est très dur et fragile, on ne trouve que des craquelures et l'usure augmente continûment avec l'angle d'incidence.
- ❷ l'angle d'incidence des aspérités. L'influence de l'angle d'attaque du corps indenteur est décrit sur la figure (I.11). Quand l'angle d'impact est faible, le phénomène de coupe est important, la résistance du matériau dépend très étroitement de sa dureté. S'il est grand, l'usure est due à la déformation des surfaces et le phénomène est beaucoup plus complexe : un matériau moins dur mais plus tenace peut fort bien résister.

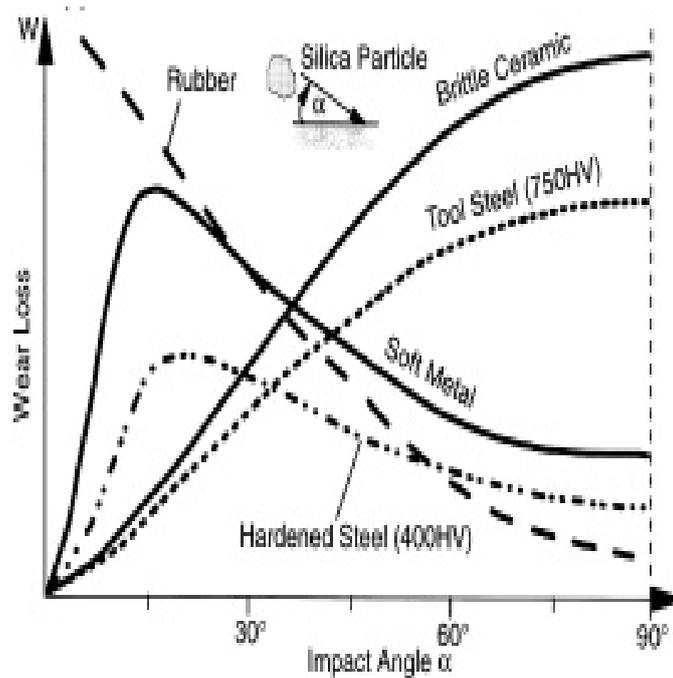


FIGURE I.11 – Usure par érosion selon l'angle d'attaque des particules [23]. *Suivant la nature de matériaux érodés, le maximum d'érosion a lieu pour des angles différents : proche de 20 à 30° dans le cas de matériaux ductiles et 90° pour des matériaux fragiles.*

I.8.4 Usure par fatigue

La fatigue est le phénomène de formation et de propagation de fissures sous l'action répétée d'efforts alternés "pitting". Le mécanisme de fatigue commence par la formation d'une fissure en surface qui plonge dans la matière. Puis sous l'action répétée du corps frottant, cette fissure se propage en profondeur et parallèlement à la surface pour ensuite remonter. Alors, un morceau de matière se détache et provoque un fragment d'usure appelé "écaillage". Ce fragment peut à son tour donner naissance à de l'abrasion à trois corps ou de l'érosion.

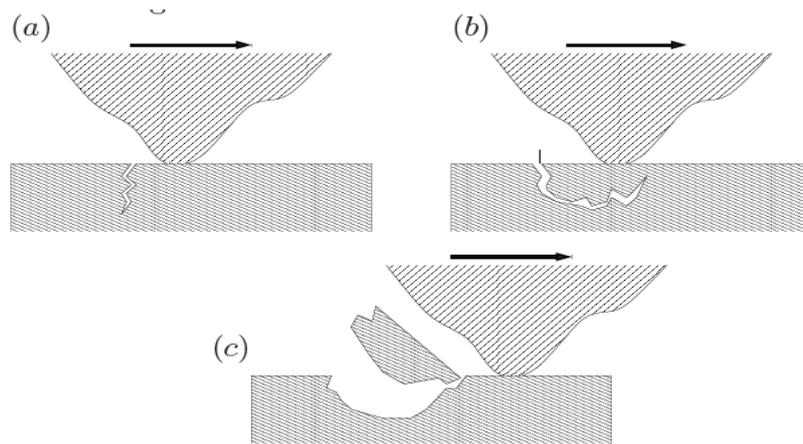


FIGURE I.12 – Usure par fatigue
 (a) Amorçage (b) Propagation (pitting) (c) Génération d'un débris (écaillage).

I.8.5 Usure par fretting

L'usure par fretting a été souvent appelée à tort corrosion de contact. Il s'agit d'une usure induite par petits débattements de l'ordre du micromètre jusqu'à une centaine de micromètres. Le fretting réduit la limite à l'endurance en fatigue d'un facteur 5. Les premiers travaux descriptifs du fretting sont ceux de Cattaneo C. (1938), Mindlin R.D. (1949) et Johnson K.L. (1955). L'usure des aubes d'un turboréacteur est un exemple typique dans lequel les vibrations de fonctionnement sollicitent l'embase. Cette usure va jusqu'à la désolidarisation de l'aube et la destruction du réacteur. L'évolution de l'usure provoquée par fretting a été décrite par les travaux de Fouvry et *al.* [19] dans lesquels il démontre qu'il existe un seuil d'endommagement irréversible (seuil de transition) au-delà duquel la durée de vie des pièces est diminuée. L'usure augmente linéairement avec le nombre de cycles si l'atmosphère n'est pas oxydante, sinon elle est quasi exponentielle. Peu de processus sont aussi destructeurs. Une fois qu'elle est amorcée, on ne peut que retarder la destruction par des apports massifs de lubrifiants.

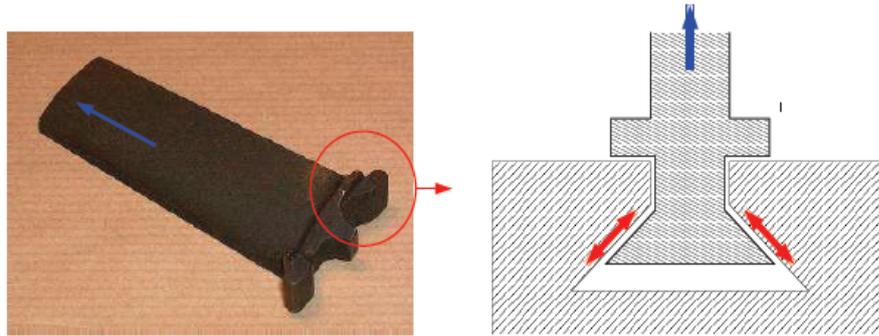


FIGURE I.13 – Phénomène de fretting dans une aube de turboréacteur.
La force centrifuge (en bleue) associée aux micros débattements de l'attache (en rouge) provoquent une usure et une dégradation du mécanisme pouvant aller jusqu'à la dramatique rupture.

Afin de prévenir le fretting, il faut limiter l'adhésion par l'emploi d'un traitement surfacique ou de matériaux peu solubles et par l'emploi d'un troisième corps lubrifiant. Il est astucieux de chercher à diminuer les petits mouvements alternés de diverses manières : remplacement du glissement par le roulement ou par des liaisons élastiques.

CHAPITRE

II

TECHNIQUES DE DÉPÔT DES REVÊTEMENTS

II.1 Introduction

Différentes technologies de dépôt permettent d'apporter un matériau à la surface d'une pièce pour en changer les propriétés de surface. Parmi les techniques les plus utilisées nous pouvons citer : l'électrodépôt, procédés de diffusion, les dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur et la projection thermique. Les applications de ces dépôts concernent essentiellement la protection contre l'usure et la corrosion, la décoration ou la réalisation de dépôts à propriétés physiques spécifiques (électrique, magnétique, thermique,...) [24, 25].

II.2 Méthodes de déposition du revêtement

II.2.1 Dépôts électrolytiques

C'est une des seules techniques par voie humide utilisée pour protéger les pièces mécaniques (chromage). Le substrat sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolyte dans lequel il baigne, contient des ions métalliques M^+ de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M . Les matériaux déposés par cette technique sont nombreux : zinc, étain, chrome, fer, cobalt, nickel, or, cuivre, argent, plus nombreux alliages. Nous allons voir plus particulièrement l'exemple de chromage, car le chrome dur est le revêtement privilégié dans le domaine de la mécanique pour les pièces en rotation ou en translation qui ont à résister à l'usure et doivent avoir de bonnes qualités de frottement (vérins), et pour les domaines où l'adhérence pourrait être un handicap pour le procédé (plasturgie, cylindres de laminoir,...).

II.2.1.1 Chromage

Le chrome possède de nombreuses propriétés mécaniques (grande dureté, faible coefficient de frottement) et physico-chimique (bonne résistance à la corrosion, pouvoir réflecteur). Le chromage "dur" est très développé dans l'industrie mécanique pour les pièces frottantes sur lesquelles l'épaisseur des couches de chrome peut varier de quelques microns à quelques centaines de micromètres. Les revêtements électrolytiques de chrome réalisés dans des conditions

d'électrolyse stationnaire possèdent une grande dureté (900 à 1000 vickers) et sont donc appelés chrome "dure". Leur principal défaut est la présence de contraintes internes de traction élevées dans le revêtement qui peuvent atteindre 1000 MPa en fonction des conditions de dépôt, liées notamment à la présence d'hydrogène occlus dans le revêtement . Ces contraintes résiduelles provoquent la fissuration du revêtement dès que son épaisseur est supérieure à $0,2\mu\text{m}$ La solution consiste en un traitement thermique du système revêtement/substrat désorber l'hydrogène, ce qui provoque une dégradation des propriétés du dépôt ,dont la dureté , et cela proportionnellement au temps de recuit . Enfin ,l'utilisation du chrome est limitée à cause de contraintes environnementales . En effet , le procédé fait intervenir du chrome hexavalent qui est maintenant interdit par les normes en vigueur . Les perspectives de développement du chromage passent par deux impératif :

- ❶ développer des procédés utilisant des sels moins toxiques (chrome trivalent) ou avec des rejets de chrome hexavalent les plus faibles possibles.
- ❷ Améliorer les performances des dépôts obtenus (contraintes résiduelles, dureté).

Néanmoins, l'utilisation du chrome trivalent laisse espérer une amélioration des qualités du dépôt ,même s'il paraît difficile de remplacer les très bonnes propriétés du chrome hexavalent en général.

II.2.2 Procédés de diffusion

Les procédés de diffusion sont caractérisés par l'insertion d'atomes étrangers dans un substrat pour en changer les propriétés. La matière diffusée forme des solutions solides, le plus souvent interstitielles et distord les réseaux cristallins. Il en résulte une augmentation de la dureté superficielle due à la création de contraintes résiduelles de compression et une amélioration de la résistance à la corrosion et à l'oxydation . A la différence des autres traitements de surfaces, il n'y a pas formation de dépôt. Le substrat est modifié superficiellement pour adapter ses propriétés mécaniques et chimiques à l'application visée. On distingue :

- la diffusion de métalloïdes, carbone, azote, soufre, bore, par voie liquide (bains de sels) ou gazeuse et plus récemment, par bombardement ionique.
- la diffusion de métaux , aluminium et chrome notamment , qui améliore la résistance à l'oxydation à haute température.

Les avantages de ces procédés sont une bonne résistance des pièces traitées à la corrosion et à la fatigue grâce à une évolution graduelle des propriétés dans la profondeur et une bonne reproductibilité du processus. Par contre, les couches obtenues sont relativement molles, ce qui limite leur domaine d'application. Le choix du substrat est très limité et le temps de traitement est relativement long. Parmi les procédés de diffusion, la nitruration est largement utilisée pour améliorer les propriétés des surfaces soumises à des contraintes d'origine tribologique (outils, roulement, engrenages). Quelques explications sur ce procédé sont données ci-dessous.

II.2.2.1 Nitruration

La nitruration est un traitement thermo-chimique au cours duquel de l'azote interagit et diffuse dans un matériau métallique dont la température est comprise entre 300 et 600°C pour les alliages à base de fer, ce type de traitement permet d'obtenir simultanément un gradient de contraintes de compression et un gradient de dureté suivant la profondeur du matériau, figure(II.1), qui peuvent être exploités pour améliorer leur résistance à l'usure et à la fatigue. Les techniques de nitruration sont largement décrites dans la littérature [27, 28, 29] du fait de leur grande utilisation pour le traitement des aciers.

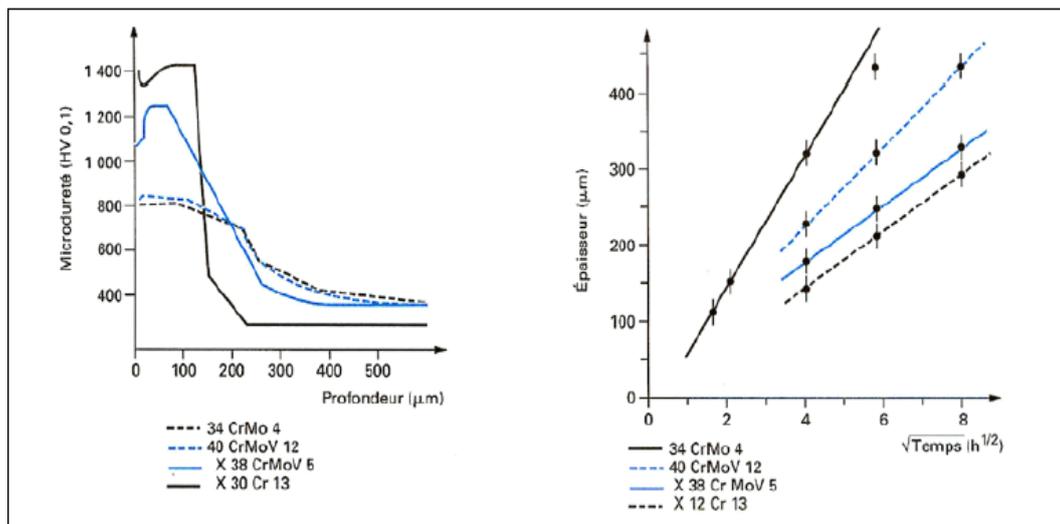


FIGURE II.1 – Influence du type d'acier sur la profondeur et la vitesse de traitement

la figure(II.1)montre que le procédé est relativement long. De plus, les transformations structurales et la vitesse de diffusion vont dépendre du type d'acier à traiter. Le processus

doit donc être adapté pour chaque nuance de substrat. Il faut noter que la caractéristique citée ici est la dureté. L'amélioration de la tenue à la corrosion et à la fatigue est indicative et non quantitative ce qui ne permet pas une sélection systématique.

II.2.3 Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt chimique en phase vapeur CVD¹ consiste à réaliser un dépôt sur un substrat (quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseurs) à partir de composés volatils. Ces composés volatils contiennent un ou plusieurs éléments nécessaires à la formation du revêtement. Ainsi, le mélange de ces gaz appelés précurseurs peut se faire dans l'enceinte réactionnelle même ou bien être réalisé avant d'être injecté dans cette même enceinte. D'une manière générale, deux précurseurs contenant chacun un des éléments à déposer sont utilisés. Un gaz porteur joue le rôle de diluant tout en limitant l'oxydation du dépôt à cause des vapeurs d'eau et de CO₂ toujours présentes en très faibles quantités.

Il est relativement facile de comprendre qu'il faudra apporter de l'énergie pour que cette réaction chimique puisse se produire. Dans le cas de la CVD conventionnelle, l'ensemble de l'énergie est apporté sous forme de chaleur.

Le substrat est chauffé jusqu'à des températures de l'ordre de 800 à 1300°C. De plus, des températures élevées favorisent une bonne adhérence du revêtement à la surface du substrat car à ces températures, les phénomènes de diffusion ne sont plus négligeables.

Il existe deux grands types de réacteurs : les réacteurs à murs froids où seul le substrat est chauffé, et les réacteurs à murs chauds où l'ensemble de l'enceinte est chauffé. Les réacteurs à murs chauds présentent des gradients thermiques moins élevés que ceux présents dans les réacteurs à murs froids. Ces forts gradients thermiques peuvent engendrer des circulations du mélange gazeux dues à la convection naturelle ainsi qu'à des effets de thermodiffusion comme l'effet Soret (les espèces gazeuses les plus lourdes ont tendance à migrer vers les zones froides du réacteur) qui sont à l'origine de problèmes de reproductibilité.

1. Chemical Vapor Deposition

Malgré tout, les réacteurs à murs froids sont les plus répandus car ils présentent deux avantages majeurs :

- les réactions en phase homogène sont peu probables sur les parois froides d'où une économie de précurseur,
- la vitesse de croissance est plus importante.

Concernant les précurseurs, dans le cas de dépôt de nitrure d'aluminium, l'azote provient soit du diazote gazeux N_2 (énergie de liaison à $25^\circ C$ égale $225,94 \text{ Kcal/mol}$) soit de l'ammoniac NH_3 (énergie de liaison N-H égale à 75 Kcal/mol). L'hydrazine pourrait également convenir mais ce précurseur est très peu employé du fait de sa toxicité [30]. L'aluminium, quand à lui, est généré à partir d'halogénures tels le trichlorure d'aluminium ($AlCl_3$), le tribromure d'aluminium ($AlBr_3$) et d'organo-métalliques tels le triméthylaluminium (TMA : $Al(CH_3)_3$), le triisobuthylaluminium (TIBA : $Al(C_4H_9)_3$) et le triéthylaluminium (TEA : $Al(C_2H_5)_3$). Il apparaît que les conditions expérimentales peuvent varier dans un large spectre de valeurs aboutissant à un large panel de vitesses de déposition.

II.2.3.1 Les différentes étapes d'un processus CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur de films minces fait appel nécessairement à des processus de transport de matière couplés à des réactions de surface présentées ci-dessous figure (II.2)

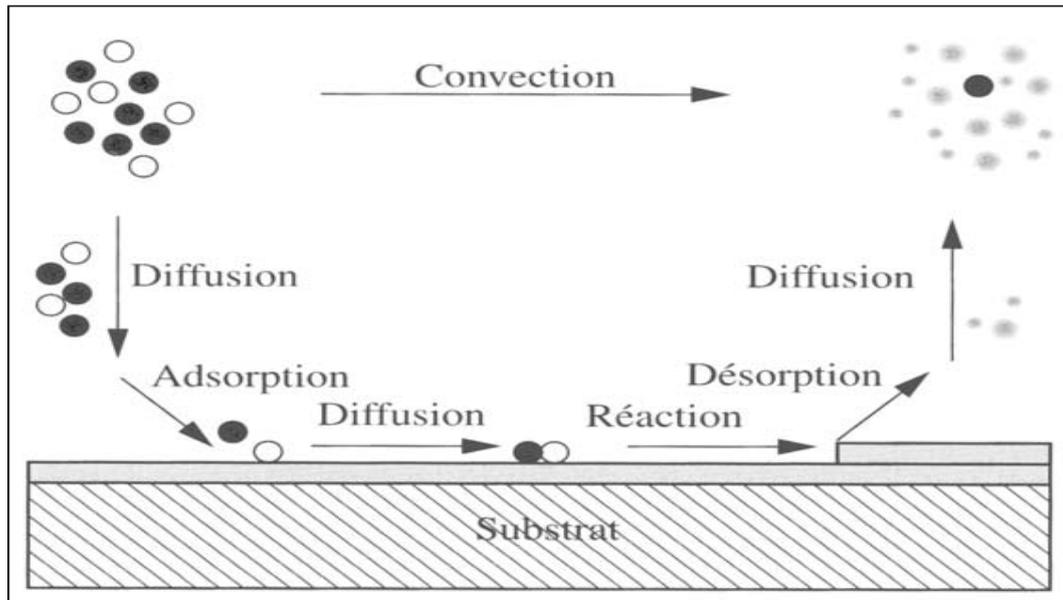


FIGURE II.2 – Modélisation du processus de dépôt chimique en phase vapeur [31].

Le processus de dépôt peut être décomposé en cinq étapes :

- ❶ Transport des réactifs vers la zone réactionnelle,
- ❷ Réactions en phase gazeuse conduisant à la formation d'espèces réactives et de produits secondaires,
- ❸ Transport des espèces réactives vers la surface en croissance,
- ❹ Réactions de surfaces (adsorption, diffusion en surface vers les sites de croissance, incorporation des constituants dans le film en croissance, désorption des produits résiduels de réactions de surface),
- ❺ Transport des produits résiduels vers la sortie du réacteur.

Les étapes du processus CVD décrites ci-dessus peuvent être regroupées en trois séquences majeures :

- l'introduction des précurseurs dans le réacteur,
- le transport des précurseurs vers la surface du substrat,
- les réactions de surface des réactifs.

La vitesse de croissance sera donc limitée par l'étape la plus lente. En général, l'introduction des précurseurs dans le réacteur est réalisée en quantité suffisante ; la croissance du

dépôt est donc limitée soit par la diffusion des espèces réactives à la surface soit par la ou les réactions de surface.

II.2.4 Dépôt physique en phase vapeur

La technique PVD² ou dépôt physique en phase vapeur est en plein essor, surtout pour des raisons environnementales. Elle s'effectue sous vide poussé et à des températures comprises entre 150 et 500 °C. Le matériau à déposer (des métaux comme le titane, le chrome ou l'aluminium), sous forme solide et d'une grande pureté est évaporé par chauffage (effet joule) ou par bombardement ionique, électronique ou photonique, simultanément, un gaz réactif (par exemple de l'azote ou gaz contenant du carbone) est introduit dans l'enceinte; il forme un composé avec la vapeur de métal et vient se déposer sur les outils ou composants, sous la forme d'une couche mince très adhérente. Pour obtenir une épaisseur de dépôt homogène, on fait tourner les pièces à vitesse constante sur plusieurs axes. Pour le PVD, on parle de famille de procédés puisqu'il existe plusieurs manières d'appliquer ce processus. Cette méthode de dépôt permet d'obtenir, à basse température, des couches denses ayant une bonne adhérence et de faibles contraintes internes. Un certain nombre de revêtement peut être produit avec ce système et notamment des combinaisons de métaux ou d'alliages, des nitrures ou des carbures d'alliages (TiAlN, TiCN,...). Enfin, le dernier avantage de cette famille est la bonne reproductibilité du processus. De ce fait, cette technologie permet de réaliser des dépôts multicouches ou des revêtements à gradient de propriétés [32]. Soulignons que les revêtements de Nitrure de Titane, utilisés pour les applications tribologiques se sont développés grâce à cette technique. De nombreuses améliorations ont été apportées à la technique PVD depuis sa création principalement au niveau du procédé d'évaporation de la matière et des champs électriques utilisés pour accélérer le processus. Les principales évolutions sont décrites ici :

II.2.4.1 évaporation par arc

L'évaporation de la cible par effet Joule présente des inconvénients et en particulier la dépendance de la vitesse d'évaporation à la pression de vapeur saturante de l'élément. L'évaporation par arc améliore la vitesse de dépôt grâce à une grande densité de puissance. La cible est évaporé par un arc électrique provoqué par une pointe proche de la cible. Les

2. Physical Vapor Deposition

sources de vapeur peuvent assurer à la fois une très forte activation de la vapeur métallique et le bombardement du substrat par les atomes très fortement ionisés. L'évaporation par arc permet d'atteindre un degré d'ionisation de 100%.

II.2.4.2 pulvérisation / sputtering

C'est un processus physique dans lequel les atomes d'une source solide sont éjectés dans un gaz grâce au bombardement de ce matériau par des ions issus d'un plasma réalisé dans une enceinte entre des parois à la masse de la cible portée à un potentiel négatif. L'éjection des atomes de surfaces est un effet purement mécanique dû au choc de ces ions sur la cible. Le gaz métallique ainsi créé réagit avec un autre gaz introduit dans l'enceinte du réacteur (réactif contenant le composant non-métallique du dépôt). Ce gaz qui n'est pas dans son état d'équilibre thermodynamique se dépose sur le substrat. Avec cette technique, la composition est connue à l'avance puisqu'elle est identique au matériau source.

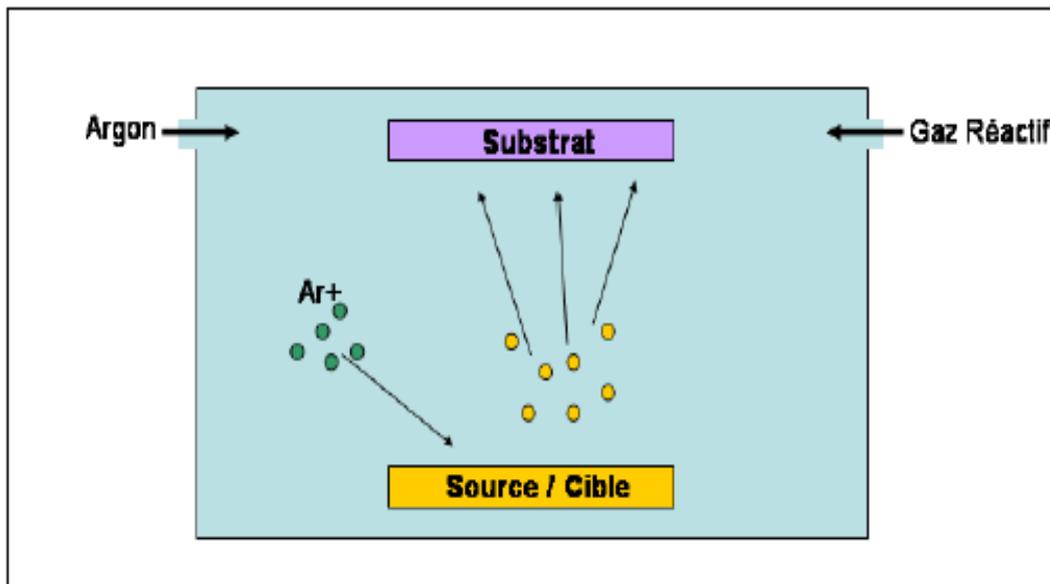


FIGURE II.3 – Principe du dépôt par pulvérisation [27].

Les proportions stœchiométriques des différents éléments formant l'alliage sont respectées, contrairement aux procédés par évaporation thermique où la pression de vapeur saturante va être différente pour chaque atome. Par contre, la vitesse de dépôt est faible à cause du degré d'ionisation du gaz formant le plasma (de 0.1 à 0.3%, [27]). Le processus est donc coûteux.

II.2.4.3 Pulvérisation magnétron

C'est une évolution de la pulvérisation classique. Le système classique de création des ions métalliques est appelé système diode à courant continu (diode DC), avec la cible formant la cathode et le substrat (anode) relié à la masse. Le substrat est alors entièrement immergé dans le plasma. Une décharge diode DC est entretenue par les électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Les électrons ne rencontrant pas des molécules de gaz s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode. L'ionisation du gaz autour de la cible est faible et par conséquent le bombardement de la cible et la vitesse de croissance du film (proportionnelle à la vitesse de pulvérisation) le sont aussi. L'utilisation d'un champ magnétique parallèle à la surface (perpendiculaire au champ électrique) confine la décharge autour de la cathode (cible) les trajectoires des électrons s'enroule autour des lignes de champ figure(II.4). Cet effet crée une forte ionisation du plasma autour de la cible augmentant considérablement la vitesse de pulvérisation.

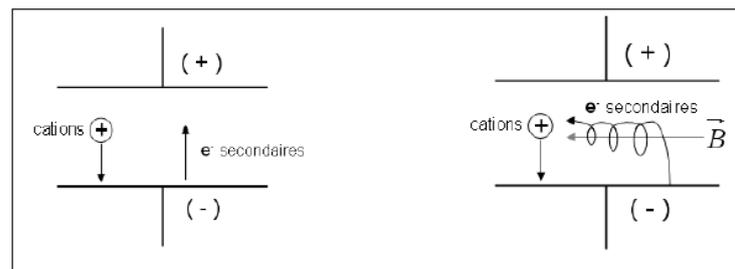


FIGURE II.4 – Système diode et système magnétron

II.2.4.4 Plaquage ionique

également appelée ion-plating c'est un procédé associé à une technique d'évaporation. Typiquement, le substrat est mis à un potentiel négatif, et les cations du gaz plasmagène sont attirés vers le matériau à revêtir. Cette différence de potentiel augmente l'énergie des ions venant se déposer sur la surface. Il y a plusieurs avantages à utiliser cette technique [31, 33] :

- les ions pulvérisent les espèces contaminant la surface ou éliminent les phases de dépôt liées faiblement à la surface densifiant ainsi la couche,

- Ils pénètrent sous la surface, créant une interface de pseudo-diffusion même avec des matériaux insolubles,
- la porosité à l'interface diminue,
- il y a formation de contraintes résiduelles de compression.

II.2.5 Projection thermique

La projection thermique regroupe l'ensemble des procédés dans lesquels un matériau d'apport est fondu ou porté à l'état plastique grâce à une source de chaleur, puis est projeté à l'aide d'un gaz vecteur sur la surface à revêtir sur laquelle il se solidifie. La matière à déposer, sous forme de poudre, de fil ou de baguette est fondue totalement ou partiellement dans la source de chaleur (flamme, arc électrique, plasma) [34]. Ces techniques permettent de projeter une grande gamme de matériaux : métaux et alliages, cermets, céramiques et dans certaines conditions, des polymères. Une différence de 300 K entre la température de fusion et la température de décomposition ou d'évaporation du matériau est nécessaire pour que le matériau puisse être projeté dans de bonnes conditions [35].

II.2.5.1 Flamme

Le procédé de projection par flamme est basé sur la combustion d'un carburant sous forme gazeuse avec l'oxygène de l'air. Dans la technologie dite flamme-poudre, le matériau est introduit sous forme de poudre dans la flamme diffusante qui le véhicule jusqu'au substrat figure(II.5). Les températures de la flamme sont de l'ordre de 3000 °C, et donc les températures atteintes par les particules à projeter ne dépassent pas environ 2000 °C. La vitesse des particules projetées par la flamme est faible (50m/s) et c'est pourquoi elles sont souvent accélérées avec de l'air. La distance entre la buse et le substrat est comprise entre 100 et 200 mm afin que les particules de poudre aient un temps de séjour suffisamment long pour être fondues. Ce procédé permet d'obtenir des dépôts de quelques dixièmes à quelques centièmes de millimètre d'épaisseur, à des taux horaires de dépôt d'environ 2 à 3kg/h, sans échauffement important du substrat ($T < 250^{\circ}\text{C}$).

Les matériaux les plus utilisés restent les alliages auto-fusibles (alliages à base Nickel ou Cobalt contenant des éléments de petite taille tels que le bore et/ ou le silicium et

chargés éventuellement en carbures), qui sont réchauffés à 1150 °C après dépôt pour améliorer l'adhérence, éliminer en partie les oxydes et diminuer la porosité du dépôt. Notons que cette température exclut l'usage de substrats à base d'aluminium. La projection d'acier, d'alliages à bas point de fusion ou de polymères est également possible par le procédé flamme-poudre [35].

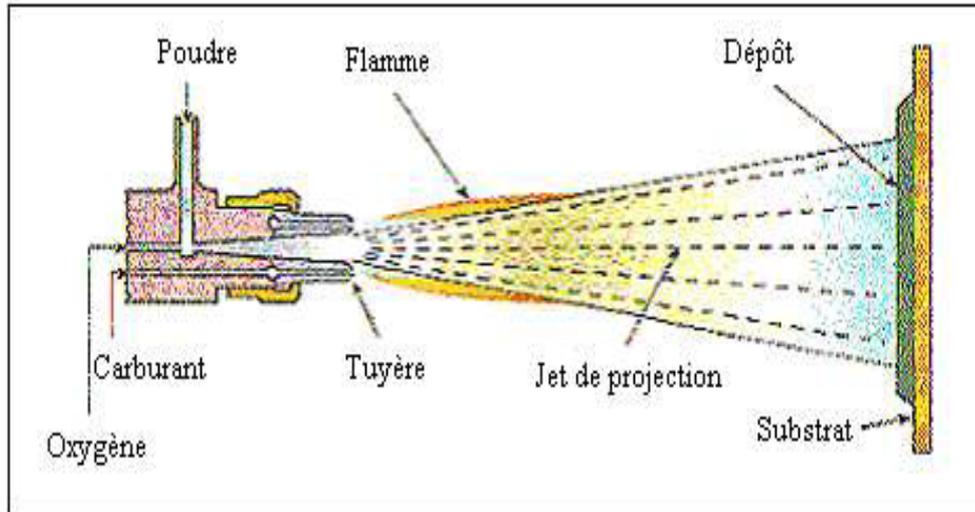


FIGURE II.5 – Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre [36].

Il existe également un procédé appelé « projection flamme-fil » où le matériau d'apport est sous forme de fil, de baguette ou de cordon. Il utilise les mêmes gaz que ceux utilisés en projection flamme-poudre (oxygène+gaz combustible) auxquels s'ajoute de l'air comprimé servant à l'atomisation de l'extrémité fondue des fils. La vitesse des particules est plus élevée (environ 150m/s). La température de l'extrémité du fil ou de la tige peut atteindre 0,95 fois la température de la flamme ce qui permet de projeter des céramiques. Les taux horaires varient de 1 kg/h à plus de 30 kg/h en fonction du matériau, des diamètres de fil ou de baguette utilisés et des propriétés de dépôts recherchées.

II.2.5.2 Flamme supersonique

- HVOF³

La projection à la flamme supersonique utilise également une torche à flamme mais la géométrie spéciale de la tuyère et l'ajout d'une chambre de combustion (où règne une pression de 0,5 à 0,7MPa), suivie d'une tuyère convergente-divergente, permet à la flamme d'atteindre des vitesses supersoniques. Le matériau à projeter se présente généralement sous forme de poudre. Il est injecté à l'aide d'un gaz neutre dans la flamme où il est fondu et accéléré dans la tuyère à une vitesse de 300–600 (m/s) figure (2.6)[37]. Les pressions importantes atteintes dans le pistolet n'autorisent pas l'utili-

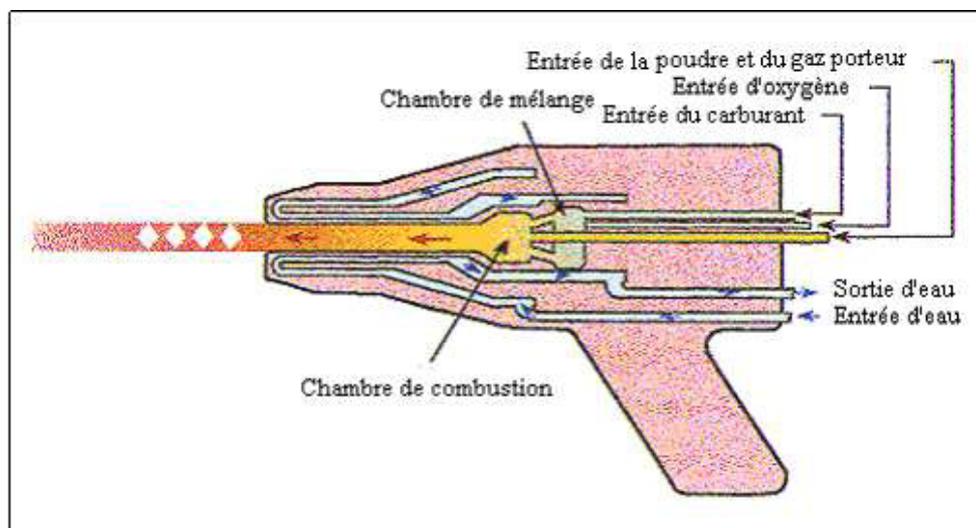


FIGURE II.6 – Schéma de principe d'un pistolet HVOF [36].

sation de l'acétylène comme gaz combustible (risque d'explosion). Pendant leur temps de séjour très court (quelques dixièmes de millisecondes) dans la flamme, les particules sont généralement chauffées à l'état pâteux, l'énergie cinétique (vitesse $>300\text{m/s}$) acquise permettant cependant la réalisation de dépôts caractérisés par une faible porosité ($<2\%$), une bonne adhérence (70 – 100MPa) et une faible rugosité de surface.

- Canon à détonation

Cette technique de projection consiste à introduire le matériau d'apport sous forme de poudre, dans un tube fermé à une extrémité, en même temps que les gaz de combustion (généralement oxygène et acétylène). Ce mélange détone grâce à une étincelle, les gaz

3. High Velocity Oxyfuel Flame

brûlés sont balayés par de l'azote et les gaz explosifs frais réinjectés à la fréquence de 6 à 60 allumages par seconde. La poudre est chauffée et éjectée à très grande vitesse (950m/s) par l'onde de choc qui se propage dans le tube avec une surpression de l'ordre de 2 MPa figure(II.7). Le régime de projection est discontinu. Les particules impactent dans un état plastique donc avec une oxydation très faible (moins de 0,1% en poids). La densification du dépôt est excellente compte tenu de la vitesse d'impact [37].

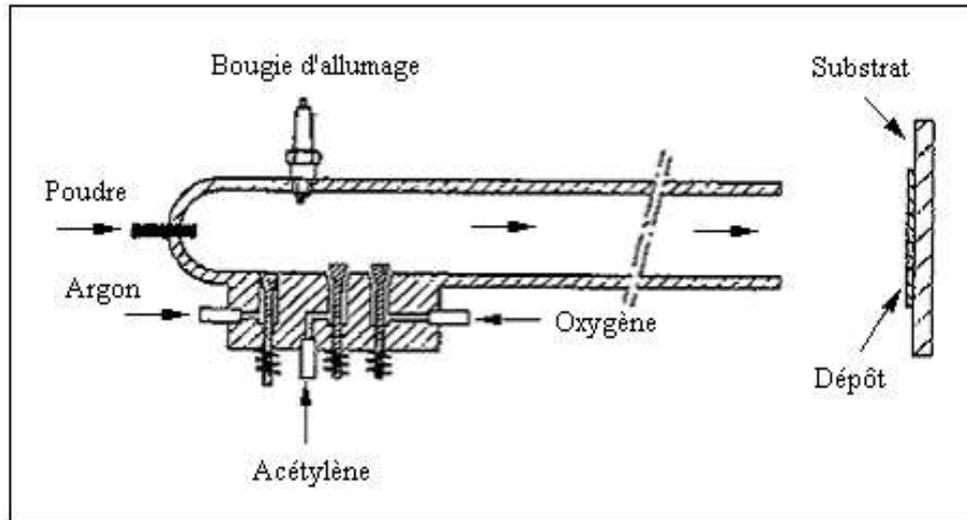


FIGURE II.7 – Schéma de principe d'un canon à détonation [34]

Ce procédé permet d'obtenir des dépôts très denses (porosité inférieure à 1) une adhérence élevée (souvent supérieure à 80 MPa) et une rugosité faible. Les taux de dépôt sont compris entre 2 et 5 kg/h. Il est, cependant, peu répandu du fait de la complexité et du prix du matériel. Les revêtements par canon à détonation sont réservés aux pièces techniques nécessitant une qualité de dépôt optimale. Les matériaux les plus fréquemment utilisés sont les carbures de chrome ou de tungstène avec un liant métallique (Ni ou Co), l'alumine et l'oxyde de chrome. Une des principales applications de cette technique est la protection de rouleaux d'imprimerie par le cermet WC-Co et le revêtement de têtes de foreuses.

II.2.5.3 Plasma d'arc

La source de chaleur utilisée est un plasma thermique créé par l'ionisation partielle d'un gaz plasmagène. Le jet de plasma est caractérisé par des températures comprises entre 10000

et 14000 K. Celles-ci dépendent essentiellement de la composition du gaz plasmagène et de son enthalpie spécifique. Les vitesses de l'écoulement sont typiquement de l'ordre de 800 à 2200m/s en sortie de tuyère avec un plasma ayant une très faible densité (1/30 à 1/40 du gaz froid). Cependant, l'écoulement resté subsonique du fait des vitesses élevées du son à ces températures. Ainsi, elle est supérieure à 2800 m/s à 14000 K pour les mélanges Ar-H₂ qui sont très utilisés pour la projection des matériaux réfractaires.

Les particules de poudre sont introduites dans le jet de plasma à l'aide d'un gaz porteur, généralement de l'argon en raison de sa masse molaire élevée figure(II.8). Les dépôts réalisés

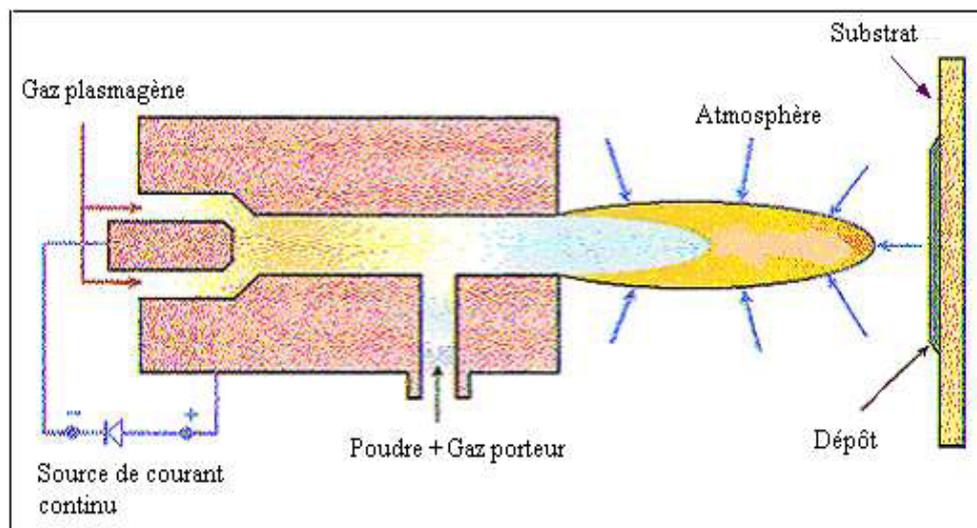


FIGURE II.8 – Schéma de principe d'une torche à plasma d'arc

avec cette technique ont de nombreuses applications : barrières thermiques, protection contre l'oxydation et la corrosion, résistance au frottement et à l'usure, revêtements conducteurs électriques et isolants, implants médicaux, etc...[38]

II.2.5.4 Arc-fil

La projection arc-fil est une technique de revêtement de surface relativement économique qui compte de nombreuses applications industrielles. Elle est utilisée industriellement en Europe depuis 1945 [39].

Le principe consiste à faire éclater un arc électrique entre deux fils ductiles consommables et à atomiser le matériau aussi fondu par un jet de gaz comprimé (généralement de l'air)

qui le projette sur le substrat figure (II.9). Les pistolets à arc électrique sont alimentés par des générateurs à courant continu avec des tensions d'arc comprises entre 25 et 40 V, pour des intensités de courant allant de 100 à 500 A. Ils sont essentiellement constitués de deux parties :

- la première sert à l'entraînement des fils ;
- la seconde assure la fusion et la projection du métal fondu ;

Les fils sont conditionnés en bobines et sont tirés, au travers de gaines souples, par des molettes d'entraînement intégrées au pistolet et mues par des moteurs électriques. Dans le cas de fils très rigides ou de grandes distances entre le pistolet et les bobines (supérieures à 5m), il est nécessaire d'adjoindre à l'installation un système d'entraînement des fils par poussée à l'entrée des gaines. Ce type d'équipement est communément appelé « poussé-tiré ». A l'intérieur du pistolet, les fils sont guidés par deux tubes permettant, d'une part, le

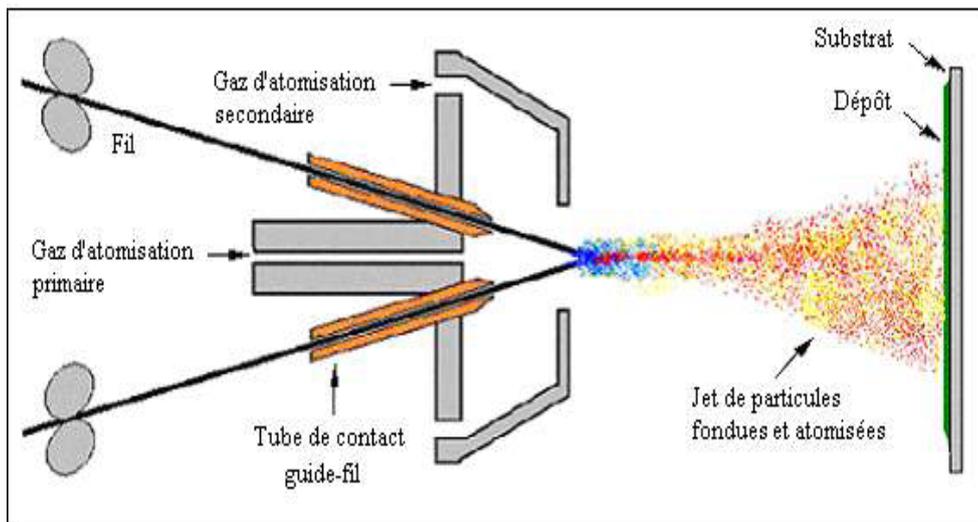


FIGURE II.9 – Schéma de principe d'un dispositif de projection à l'arc électrique [40]

positionnement du fil avant son entrée dans la zone de fusion et, d'autre part, la transmission du courant électrique aux fils. Une buse située derrière le point d'intersection des fils, dirige un flux de gaz comprimé à grande vitesse sur l'extrémité des fils en fusion, et propulse le matériau atomisé sur le substrat.

La température de l'arc, d'environ 6000K dans l'aire à pression ambiante, est largement au-dessus du point de fusion des matériaux projetés, ce qui peut entraîner une vaporisation relativement importante et un chauffage excessif des gouttelettes. Cependant, ce dernier

peut aider à créer des zones d'interaction métallurgique dans le dépôt ou à l'interface dépôt-substrat et des zones de diffusion améliorant, ainsi, sensiblement l'adhérence et la cohésion des dépôts.

L'avance des fils à vitesse constante permet la projection en continue avec des débits de matière élevés (jusqu'à 20kg/h), ceci en dépit du caractère discontinu qu'induit la création et l'extinction de l'arc électrique lors de la formation et de l'atomisation des gouttelettes de matériau fondu figure(II.10).

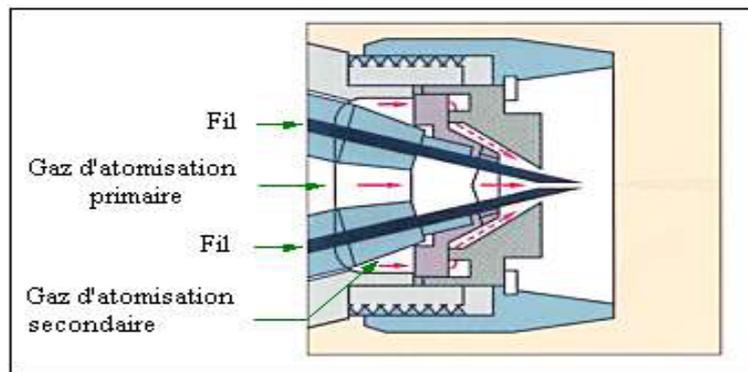


FIGURE II.10 – Schéma de la tête d'un pistolet de projection Arc-Fil équipé d'un système de gaz d'atomisation secondaire[41]

L'utilisation d'un gaz d'atomisation secondaire (gaz de gainage) conduit à une meilleure canalisation du jet des particules et à l'augmentation de leurs vitesses à l'impact sur le substrat, ce qui améliore les propriétés du dépôt. Le gaz d'atomisation secondaire permet aussi de réduire l'entraînement de l'air ambiant et l'oxydation du dépôt.

En effet, l'air comprimé utilisé comme gaz d'atomisation ainsi que l'air ambiant provoquent une oxydation des gouttelettes métalliques surchauffées. L'inclusion d'oxydes dans le dépôt métallique a pour effet de diminuer la ductilité du dépôt et d'augmenter la dureté du matériau, ce qui peut être un inconvénient pour certaines applications, en particulier celles qui nécessitent un ré-usinage, mais un avantage dans les cas où une résistance à l'usure est recherchée. Elle peut aussi affecter la cohésion du dépôt. Cette oxydation est diminuée en utilisant un gaz d'atomisation neutre (azote, par exemple).

La plupart des matériaux métalliques tels que le zinc, le cuivre, l'aluminium, le bronze, l'acier ainsi que de nombreux alliages peuvent être projetés par cette technique. En raison d'une température d'arc élevée, la variété des matériaux métalliques déposés n'est limitée que par la fabrication des fils. Récemment, l'émergence de fils fourrés ductiles, composés d'une gaine métallique remplie de poudre de matériaux non ductiles a permis de projeter une gamme plus large de matériaux, ce qui rend cette technique concurrente de la projection à la torche à plasma ou à la flamme pour certaines applications et, en particulier, pour le revêtement de grandes surfaces.

II.3 Substrat

Dans le cas de la projection thermique, l'état physico-chimique de la surface du substrat joue un rôle très important sur la structure des lamelles, la formation du dépôt et, par conséquent, son adhérence. Cette propriété est un critère de qualité important, car il est en effet inutile de réaliser un revêtement aux propriétés remarquables, si celui-ci n'adhère pas à son substrat [42]

II.3.1 Préparation de substrat

Les techniques de préparation de surface doivent permettre de nettoyer les matériaux et de modifier l'état géométrique de leur surface. La réalisation d'un dépôt par projection thermique impose de réaliser une série d'opérations indispensables dans un ordre bien établi [43] :

- un dégraissage qui consiste à débarrasser la surface des films passivants et des graisses. C'est la première étape de préparation des pièces destinées à être revêtues. En effet, elle a pour conséquence la destruction et l'élimination de la plupart des impuretés (graisses, inclusions superficielles, etc.) généralement responsables de la mauvaise tenue des revêtements ;
- un traitement mécanique appelé grenailage « sablage et projetage » qui permet la création d'un état de surface rugueux. Après le nettoyage des pièces, il est nécessaire de créer une rugosité sur la surface à revêtir afin de permettre aux particules en fusion ou à l'état pâteux de venir épouser les rugosités de la surface et réaliser ainsi un bon accrochage mécanique. Outre la création d'une grande surface d'adhérence, la rugosité

permet également de diminuer les contraintes résiduelles générées au sein du dépôt en empêchant leur addition par la séparation des grains écrasés, notamment pour les contraintes parallèles au substrat qui tendent à provoquer le décollement des dépôts.

En contrepartie, cependant, le grenailage crée des contraintes de compression dans le substrat au voisinage de la surface sablée. Le grenailage se fait généralement à l'aide de particules d'abrasifs, le plus souvent de l'alumine, entraînées par de l'air sous pression et dirigées sur le substrat. Un nettoyage ultérieur (par ultrasons et solvant par exemple) est indispensable pour éliminer les particules de sablage incrustées dans les creux et toute trace de graisse (introduite par exemple par l'air de sablage).

II.4 Synthèse

Les cinq méthodes décrites ci-dessus ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients. A part les techniques PVD et CVD utilisées pour des applications semblables, les autres restent spécifiques et certaines technologies telles que les barrières thermiques nécessitent la mise en place de techniques appropriées.

Le tableau ci-dessous récapitule les avantages et les inconvénients de chaque technique ainsi leurs domaines d'applications.

Méthode	Avantages	Inconvénients	Applications
❶ Dépôt électrolytique	<ul style="list-style-type: none"> – Rapide – Economique 	<ul style="list-style-type: none"> – Polluant 	<ul style="list-style-type: none"> – Chromage "dur" – Decoration : plaquage
❷ Procédés de diffusion	<ul style="list-style-type: none"> – Gradient de propriétés – Résistance à la corrosion 	<ul style="list-style-type: none"> – Procédé long – Choix de substrats limités 	surfaces soumises à : <ul style="list-style-type: none"> – L'usure – La fatigue
❸ CVD	<ul style="list-style-type: none"> – Economique – Dépôt dans les irrégularités – Diversité des matériaux 	<ul style="list-style-type: none"> – Température – Dépendance à la pression de vapeur saturante 	Films minces à base carbonée
❹ PVD	<ul style="list-style-type: none"> – Température de dépôt – Reproductibilité – Contrôle : multicouches 	<ul style="list-style-type: none"> – Lent – Coûteux – Difficiles dans les irrégularités 	<ul style="list-style-type: none"> – Films minces – Films durs, ultra-durs – Dépôts multicouches pour applications critiques
❺ Projection thermique	<ul style="list-style-type: none"> – Rapide – Economique – Matériaux non miscibles 	<ul style="list-style-type: none"> – Porosités – Faible reproductibilité – Contraintes résiduelles 	<ul style="list-style-type: none"> – Barrières thermiques – Céramiques – Revêtements réfractaires

TABLE II.1 – Avantages et inconvénients pour chaque technique de dépôt de revêtement

CHAPITRE

— III —

L'HYDROGÈNE DANS LES ACIERS

III.1 Introduction

L'hydrogène fut reconnu comme une substance distincte en 1776 par *Henry Cavendish*, physicien et chimiste britannique. Un chimiste, philosophe et économiste français, *Antoine Lavoisier*, lui donna son nom hydrogène qui vient du grec *hudôr*, «eau» et *gennen*, «générer». *Lavoisier* prouva analytiquement que l'hydrogène est un constituant de l'eau.

L'utilisation de l'hydrogène vint rapidement : un autre physicien, *Jacques Charles*, avec l'aide des *frères Robert*, construisit un ballon gonflé à l'hydrogène, gaz plus léger que l'air, et réussit à le faire voler en août 1783.

L'époque de l'hydrogène dans l'aviation dura pendant cent cinquante ans, jusqu'à la tragédie du dirigeable Hindenburg en 1937.

Malgré cet accident, l'hydrogène continue d'être utilisé dans le domaine des transports. La molécule d'hydrogène et oxygène – peroxyde – fut utilisée comme comburant pour les propulseurs de fusée de V2 allemands durant la deuxième guerre mondiale, et après la guerre pour beaucoup d'autres propulseurs.

L'hydrogène est un élément le plus abondant dans l'Univers et sur notre planète. Pour autant, il n'existe pas de gisements d'hydrogène sur la Terre. Il faut le produire et le stocker, ce qui représente une chaîne de problèmes, des coûts élevés et un besoin de nouvelles technologies. Derrière tout cela, se pose la question de la sécurité. Mais malgré tout, il semble que ce soit une bonne voie

Un problème important lié à l'hydrogène est la fragilisation des métaux. Pour des raisons techniques, et surtout économiques, c'est dans l'industrie pétrolière et énergétique que ce problème de dégradation des matériaux par l'hydrogène est le plus crucial.

III.2 Production d'hydrogène

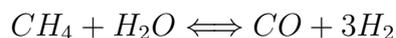
La production de l'hydrogène représente aujourd'hui 630 Milliards de Nm³, utilisé essentiellement pour produire des acides (H₂SO₄, HNO₃, ...) et de l'ammoniaque (NH₃). Cette production devra fortement augmenter pour satisfaire les nouveaux besoins énergétiques. La demande mondiale en énergie primaire était de 443 EJ en 2003, dominée majoritairement

par le pétrole et le charbon suivis du gaz naturel, ce qui signifie que la production actuelle d'hydrogène ne couvrirait que 1,5% de la demande. Il y a donc de nombreux efforts à faire dans le domaine de la production en masse de l'hydrogène pour que celui ci atteigne une part significative (surtout en considérant une demande d'énergie mondiale en pleine croissance).

Les principales méthodes de production actuelles sont[44] :

III.2.1 Le vaporeformage

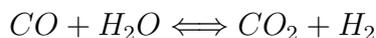
Le gaz de synthèse est produit par vaporéformage, à 800 - 900°C et à 3,3 MPa, en présence de catalyseur à base d'oxyde de nickel sur des anneaux d'alumine imprégnés par 10 à 16 % en masse de Ni (durée de vie : 8 à 10 ans) et selon la réaction :



Enthalpie de réaction à 298 K = + 206,1 kJ/mole

Cette réaction, très endothermique, nécessite un apport continu d'énergie. Le mélange gazeux circule dans des tubes, chauffés extérieurement, contenant le catalyseur. De l'ordre d'une dizaine à quelques centaines de tubes (jusqu'à 500) de 10 cm de diamètre et 11 m de long sont placés dans un four. Après reformage, le gaz de synthèse contient encore de 5 à 11% en volume de méthane non transformé.

Le CO du gaz de synthèse est ensuite transformée, par conversion, en CO₂ avec production complémentaire de H₂, selon la réaction suivante :



Enthalpie de réaction à 298 K = - 41 kJ/mole

III.2.2 L'électrolyse

Ce processus repose sur le fait que l'énergie électrique permet de dissocier la molécule d'eau en ses deux éléments constitutifs, (i.e. l'hydrogène et l'oxygène). L'utilisation de sources d'énergie renouvelables et propres, telles que l'hydroélectricité, l'énergie éolienne et l'énergie solaire, comme source d'électricité, présente des avantages sur le plan environnemental. Le

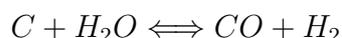
coût de l'hydrogène produit par électrolyse est d'abord et avant tout lié à celui de l'électricité et à son mode de production.

III.2.3 La gazéification de la biomasse

La production d'hydrogène à partir de la biomasse repose principalement sur le procédé de gazéification thermique par lequel des composés organiques tels que le bois, les produits agricoles, les déchets urbains se décompose principalement en hydrogène et monoxyde de carbone. Dans ce cas, l'émission de CO₂ est équivalente à celle qui est nécessaire pour sa régénération, l'écobilan est de ce fait à peu près nul.

III.2.4 La gazéification du charbon

Source principale d'H₂ avant l'utilisation du gaz naturel. Elle n'est plus utilisée actuellement sauf en Afrique du Sud (société Sasol) qui produit ainsi du gaz de synthèse destiné à fabriquer du carburant synthétique. Le principe est le suivant : formation du gaz à l'eau ou gaz de synthèse, à 1000°C.



Enthalpie de réaction à 298K = +131 kJ/mole.

Cette réaction endothermique nécessite un soufflage de dioxygène pour maintenir la température par combustion du carbone.

III.2.5 La photobiologie

Certains micro-organismes (microbes, bactéries) dites photosynthétiques produisent de l'hydrogène en captant de l'énergie lumineuse. Cette dernière voie reste très « confidentielle » à l'heure actuelle, mais pourrait être amené à se développer considérablement dans un avenir proche. Des recherches sont actuellement conduites sur des micro algues (notamment sur la Chlamydomonas) et les résultats semblent prometteurs.

III.2.6 La production à partir de l'énergie nucléaire

L'énergie nucléaire est déjà une source d'électricité importante pour les réseaux. Au cours des prochaines décennies, le développement de la production d'hydrogène pourrait l'orienter

vers les créneaux suivants :

1. électrolyse de l'eau en utilisant la capacité électrique excédentaire pendant les heures creuses ;
2. utilisation de la chaleur des réacteurs nucléaires pour le reformage à la vapeur du gaz naturel ;
3. électrolyse à haute température de la vapeur a l'aide de la chaleur et de l'électricité produite par les réacteurs nucléaires ;
4. production thermochimique à haute température à l'aide de la chaleur des réacteurs nucléaires.

Les points 3 et 4 sont ceux qui connaissent le plus gros effort de recherche actuellement.

III.3 Localisation de l'hydrogène dans un réseau cristallin parfait

Selon Chêne et Brass [45], les différents états possibles de l'hydrogène (dépendant de son activité, de la température, de la nature du métal et sa microstructure) conditionnent sa mobilité dans le matériau. Même dans le réseau cristallin parfait du fer, cet état est controversé puisqu'on se trouve en présence de quatre états :

- ❶ état atomique (H) : en relation ou non avec d'autres atomes
- ❷ état partiellement ionisé (H^+) : proton plus ou moins écranté, présent dans le réseau en sites substitutionnels ou interstitiels
- ❸ état moléculaire (H_2)
- ❹ état combiné : par exemple CH_4 ou hydrures

L'état le plus fréquent est vraisemblablement celui de l'hydrogène dissous dans le réseau parfait (état 1 ou 2 - hydrogène diffusible) [46] – [47], les états 3 et 4 étant ceux où l'hydrogène est présent au voisinage des imperfections du réseau (hydrogène piégé) [48].

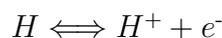
Deux modèles ont été proposés pour définir la localisation de l'hydrogène dans le réseau parfait [45]. Le modèle basé sur des interactions élastiques consiste à prendre pour référence le faible diamètre de l'atome d'hydrogène (0,106 nm selon le modèle de Bohr) qui admet

sa présence sous une forme interstitielle dans le réseau du fer α . Ainsi on peut envisager l'existence de l'hydrogène sous une forme atomique dans les sites interstitiels et admettre que les distorsions induites ont pour origine des interactions élastiques. Pour ce genre d'étude, la technique la mieux adaptée est le frottement intérieur. Celle-ci a mis en évidence l'existence de l'hydrogène interstitiel sans préciser toutefois sa localisation exacte.

Gibala [49] a mis en évidence, pour le fer chargé en hydrogène, l'existence à basse température, d'un pic de frottement intérieur analogue à un pic de Snoek. Il a pu confirmer la présence d'hydrogène atomique, localisé préférentiellement dans des sites octaédriques.

Le modèle basé sur des interactions électroniques tient compte de la structure électronique des métaux, faisant apparaître pour le solvant des rayons atomiques plus faibles donc des sites interstitiels de plus grandes dimensions ; ceci n'est cependant pas suffisant pour admettre un état atomique du fait que les espaces interatomiques sont occupés par un nuage d'électrons. Par contre, on constate généralement que la solubilité d'un gaz dans un métal s'élève si les possibilités d'interactions électroniques sont plus grandes.

La solubilité relativement élevée de l'hydrogène laisse prévoir de fortes interactions électroniques au sein du système Fe - H. Les valeurs de l'énergie d'ionisation du fer et de l'hydrogène ainsi que la structure électronique du fer à l'état métallique, indiquent que l'hydrogène dans le réseau aura tendance à céder son électron à la couche 3d incomplète du fer [50] – [47]. On peut admettre un équilibre de l'hydrogène dans le réseau, tel que :



Cet équilibre se déplacera préférentiellement vers la gauche, si le proton est situé dans des sites interstitiels de grande dimension et, vers la droite au cours de la diffusion lors du passage d'un «col» d'énergie potentielle.

Certains paramètres peuvent être susceptibles de déplacer l'équilibre dans un sens ou dans un autre, en plus de la configuration géométrique du réseau métallique. Ce sera en particulier le cas pour la température, la concentration en hydrogène dans le réseau [51], la présence

d'un champ électrique supplémentaire et l'état de contrainte. Ainsi les valeurs divergentes des mesures du coefficient de diffusion peuvent être expliquées par les variations des paramètres régissant cet équilibre.

III.4 Techniques d'hydrogénation

III.4.1 Chargement électrolytique en milieux aqueux

A température ambiante et jusqu'à 80 °C, l'hydrogène peut être introduit par électrolyse en solution aqueuse, avec ou sans désaération par bullage de gaz inerte (les solutions utilisées sont le plus souvent des solutions d'acide sulfurique ou de soude)[52]. Les conditions de polarisation cathodique (choix de la densité de courant cathodique totale appliquée à la surface de l'échantillon ou de la surtension) peuvent être déterminées par le tracé préalable de courbes intensité-potential dans le milieu choisi à la température considérée. Une polarisation de l'échantillon à potentiel constant imposé nécessite un montage électrochimique à trois électrodes, l'électrode de travail étant l'échantillon, l'électrode de référence une électrode telle que Hg/HgCl₂, Hg/HgSO₄, Hg/HgO..., et la contre-électrode une électrode de platine. Un chargement par voie galvanostatique ne nécessite que deux électrodes (cathode et anode). Du fait de réactions évolutives de surface durant le chargement cathodique, il est utile de connaître la variation du courant ou du potentiel correspondant, respectivement, soit au potentiel imposé, soit à la densité de courant imposée. La durée du chargement cathodique est fonction du but recherché, de l'épaisseur de l'échantillon et du coefficient de diffusion de l'hydrogène à la température choisie. Un calcul simple permet donc d'évaluer le temps nécessaire à l'obtention d'une concentration uniforme d'hydrogène dans toute l'épaisseur de l'échantillon.

L'usage de << poisons >> dans la solution aqueuse (As₂O₃, par exemple) est largement répandu dans le but d'augmenter la fraction d'hydrogène qui pénètre dans le matériau aux dépens de celle qui se recombine en hydrogène moléculaire sur la surface. L'utilisation de << poisons >> comme l'application de densités de courant cathodique trop élevées ne sont cependant pas recommandables dans la mesure où de trop grandes concentrations en hydrogène dans les premières couches métalliques peuvent provoquer la formation de défauts (fissures, cloques) ou bien encore une hydruration du matériau sur des distances qui

dépendent de la durée du chargement.

III.4.2 Chargement électrolytique en bain de sels fondus

L'introduction d'hydrogène dans des matériaux dans lesquels la mobilité de l'hydrogène est faible à température ambiante (structures austénitiques, par exemple) peut être réalisée jusqu'à 300 °C environ, par électrolyse dans un mélange de sels fondus (solide à température ambiante) constitué par exemple de 57 % (masse) de sulfate acide de sodium et 43 % (masse) de sulfate acide de potassium. Les échantillons doivent être trempés rapidement dans un milieu à basse température à la fin du chargement pour éviter une redésorption de l'hydrogène lors du refroidissement. Ce type de chargement est difficile à réaliser pendant des durées longues du fait de l'évolution de la composition du bain. D'autres mélanges de sels fondus peuvent être utilisés pour une hydrogénation cathodique à température élevée.

III.4.3 Chargement gazeux

Le chargement en hydrogène peut être effectué sous pression d'hydrogène gazeux de la température ambiante à quelques centaines de degrés. Cette méthode onéreuse et délicate de mise en oeuvre, si des pressions élevées d'hydrogène doivent être utilisées, nécessite un dispositif expérimental soigneusement étudié pour assurer toute absence de contamination de la surface métallique par de l'oxygène qui perturberait l'absorption d'hydrogène. Il faut également éviter une redésorption d'hydrogène au cours du démontage de l'échantillon et, bien sûr, tout risque de fuite ou d'explosion.

L'hydrogène peut aussi être introduit dans les matériaux par exposition dans une atmosphère d'hydrogène ou d'hydrocarbure soumise à une décharge luminescente. L'échantillon, placé dans le plasma ainsi engendré ou en aval de la décharge, peut être hydrogéné dans différentes conditions de température (100 à 400 °C), de puissance (0,1 à 1 W · cm⁻²), de pression (0,1 à 1 bar) ainsi que dans une atmosphère d'hydrogène contenant différents types d'impuretés. Les mécanismes d'adsorption et d'absorption de l'hydrogène présent sous forme H et H⁺ dans le plasma ne sont pas encore bien connus.

III.5 Solubilité, perméabilité et diffusion de l'hydrogène

L'hydrogène se dissout sous forme atomique ou protonique dans le fer et les aciers et se localise dans les sites cristallographiques les plus probables, tétraédriques ou octaédriques. La solubilité de l'hydrogène dépend de la structure de l'acier ; ainsi elle est beaucoup plus importante dans l'austénite γ , réseau cubique à faces centrées (c.f.c), que dans la ferrite α , réseau cubique centré (c.c) [53],

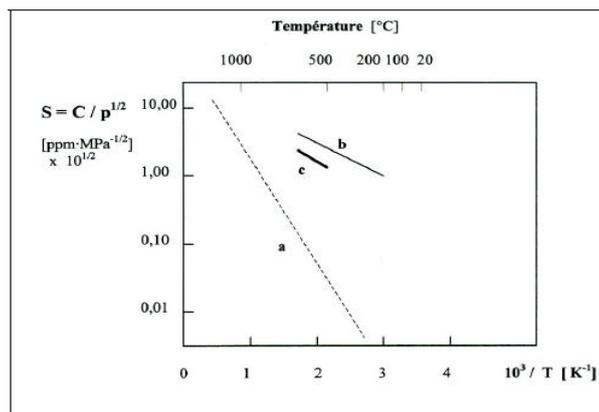


FIGURE III.1 – Variation de la solubilité de l'hydrogène S en fonction de la température pour l'austénite et la ferrite

(C - concentration de l'hydrogène, p - pression partielle de l'hydrogène).

- (a) Fe - α (selon Oriani [54])
- (b) Aciers inoxydables austénitiques (selon Louthan et al. [55])
- (c) Aciers inoxydables ferrite-austénitiques (selon Sozanska [56])

La différence de solubilité en hydrogène dans les deux phases γ et α ($S_H^\gamma - S_H^\alpha$) augmente avec la diminution de la température. Ce phénomène est surtout très important dans le cas d'une transformation allotropique « $\gamma \rightarrow \alpha$ ». Cependant, dans les métaux et les alliages, il existe des pièges qui favorisent la solubilité : c'est le cas par exemple des dislocations, des joints de grains, ou encore des interfaces « précipités – matrice ».

La solubilité de l'hydrogène diffusible est ainsi beaucoup plus grande dans les aciers inoxydables austénitiques que dans les aciers peu alliés. Exemple : à 20°C [56] :

$$S_\alpha (20^\circ\text{C}) = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ H}_2 / \text{cm}^3 \text{ métal}$$

$$S_\gamma (20^\circ\text{C}) = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ H}_2 / \text{cm}^3 \text{ métal}$$

A la température ambiante, la concentration d'hydrogène diffusible est donc environ 500 fois plus grande dans les aciers inoxydables austénitiques que dans les aciers peu alliés.

Les phénomènes de diffusion, provoqués par un gradient de potentiel chimique, résultant soit d'une variation de la concentration en hydrogène, soit d'un gradient de contrainte ou encore d'un gradient de température, sont étudiés à l'aide des deux équations, appelées lois de Fick [57] dans le cas de diffusion de matière :

1^{ère} lois de fick

Elle définit le flux des atomes d'hydrogène P_H :

$$\vec{P}_H = -D \overrightarrow{\text{grad } c} \quad (\text{III.1})$$

pour le cas unidirectionnel :

$$P_H = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{III.2})$$

où D : coefficient de diffusion [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

x : distance [m] c : concentration en hydrogène [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

P_H : flux de particules diffusibles [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

2^{ème} loi de Fick

Cette équation est un cas particulier de l'équation de continuité très générale en physique, et exprime ici la conservation de la matière :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div} \vec{P}_H = 0 \quad (\text{III.3})$$

L'équation (III.3), après substitution de P_H grâce à l'équation (III.1), peut être écrite sous une forme plus connue, pour un milieu homogène et isotrope :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad (\text{III.4})$$

Dans le cas de diffusion unidirectionnelle :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{III.5})$$

La diffusion est un phénomène thermiquement activé. La *loi d'Arrhenius* lie la température au coefficient de diffusion :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (\text{III.6})$$

où

D_0 : facteur de fréquence dépendant généralement du matériau et de la structure cristallographique [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$];

E_d : énergie d'activation de la diffusion [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$];

R : constante de gaz parfait ($R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

T : température [K].

Pour la diffusion d'hydrogène dans un système « fer α - H », les valeurs de ces constantes sont : $D_0 \sim 1.10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $E_d \sim 13,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. [58]

La diffusion interstitielle n'est pas le seul mode de transport de l'hydrogène dans le métal ; on connaît d'autres mécanismes, comme le transport par les dislocations mobiles, ou les « courts-circuits de diffusion ».

Le transport de l'hydrogène par les dislocations mobiles intervient en général lors d'une déformation plastique locale (fond de fissure par exemple). Il existe un champ supplémentaire de contraintes autour des dislocations. Ce champ de contraintes y favorise l'accumulation des atomes. L'hydrogène est « accroché » (piégé) par la dislocation et la suit dans son mouvement.

Donovan [59] a proposé une relation pour le transport d'hydrogène dû à une dislocation mobile en fonction de la densité de dislocations mobiles, la concentration en atomes d'hydrogène piégés autour d'une dislocation de longueur unité et la vitesse moyenne des dislocations mobiles. Il a montré que dans le cas de la structure c.f.c à la température ambiante, le flux d'hydrogène transporté par les dislocations mobiles est du même ordre de grandeur que le flux global, ce qui explique que le mode de transport par diffusion y joue un rôle secondaire. Dans une structure a (c.c), la vitesse de transport par les dislocations mobiles est 10^5 fois supérieure à celle du transport par diffusion.

Les court-circuits de diffusion sont des endroits du matériau où la diffusion est plus rapide que dans le réseau. Chêne et Brass [45] expliquent que ce phénomène est associé à la présence de défauts linéaires (dislocations) ou planaires (joints de grains) et intervient fréquemment lors de la diffusion de nombreux éléments, interstitiels ou non. On n'observe pas ces effets pour l'hydrogène lorsque son coefficient de diffusion est très élevé (par exemple dans Fe- α , Pd, ...). Cela s'explique à la fois par la très forte mobilité réticulaire de l'hydrogène et par des effets antagonistes : court-circuit de diffusion / piégeage sur les défauts. Brass et al.[60] ont montré qu'il existe des phénomènes de diffusion préférentielle le long des joints de grains dans certaines structures austénitiques stables, comme le nickel ou les aciers inoxydables austénitiques. Sur la Figure(III.2), on peut voir l'influence de la taille de grains sur la perméation de l'hydrogène dans le nickel, où l'effet de court-circuit de diffusion est évident : la perméabilité la plus élevée correspond à la structure la plus fine (petits grains).

On constate, d'après la figure (III.3), que le coefficient de diffusion D de l'hydrogène dans la structure austénitique est faible. En effet, la structure ferritique (c.c.) est en général plus sensible à la présence d'hydrogène que la structure austénitique (c.f.c.). Mais, la situation n'est pas aussi simple, car la phase austénitique peut être sensible à l'hydrogène grâce à des modifications structurales dues à l'écroutissage, à la formation de martensite, etc. On peut

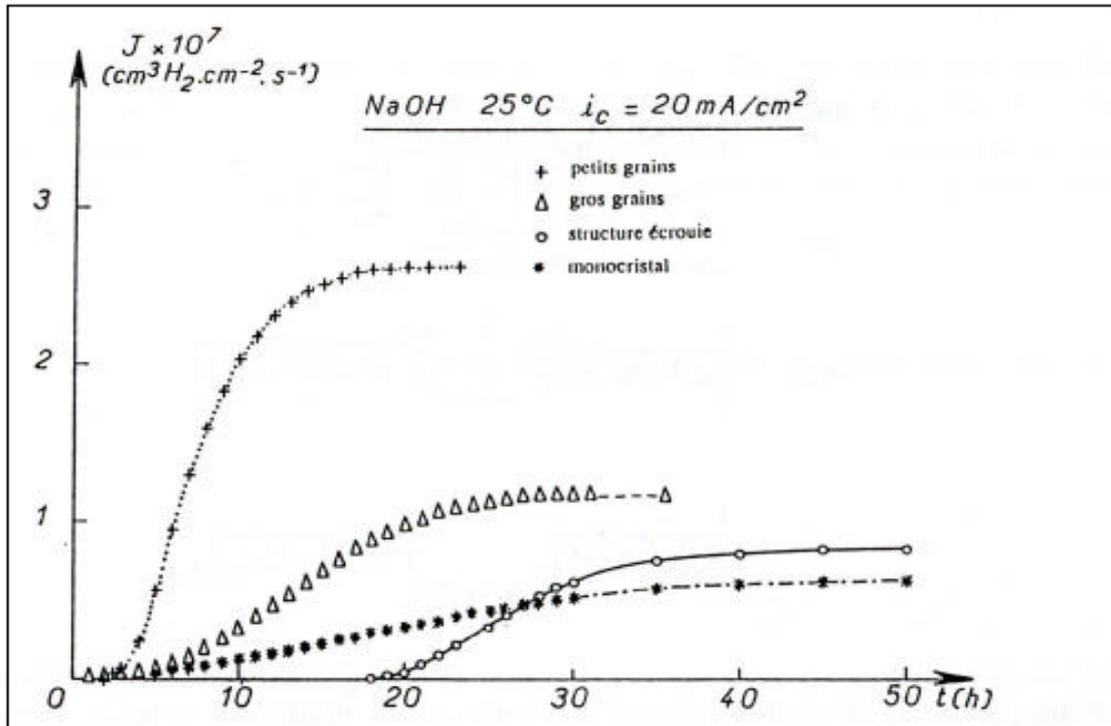


FIGURE III.2 – Influence de la taille de grains sur la perméation de l'hydrogène dans le nickel de haute pureté : effet de court-circuit de diffusion (d'après [60]).

observer qu'à la température ambiante, le coefficient de diffusion de l'hydrogène est environ : $D_\alpha = 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la ferrite et $D_\gamma = 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'austénite.

A la température ambiante, l'hydrogène a donc des difficultés à pénétrer dans l'austénite, mais à 200°C, le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'austénite devient $D_\gamma = 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ainsi la diffusion de l'hydrogène dans l'austénite est plus facile.

Si les structures sont mixtes, par exemple pour l'acier de type duplex austéno-ferritique (22% de chrome, 5% de nickel), la solubilité et les valeurs du coefficient de diffusion dépendent surtout des fractions volumiques de la phase austénitique γ et de la phase ferritique α [56].

III.6 Mécanismes de piégeage

La diffusion de l'hydrogène dans les métaux est perturbée par la présence de défauts dans le réseau cristallin. Ces défauts ayant une énergie d'interaction avec l'hydrogène plus élevée que celle des sites interstitiels du réseau, ils provoquent une localisation de l'hydrogène. On

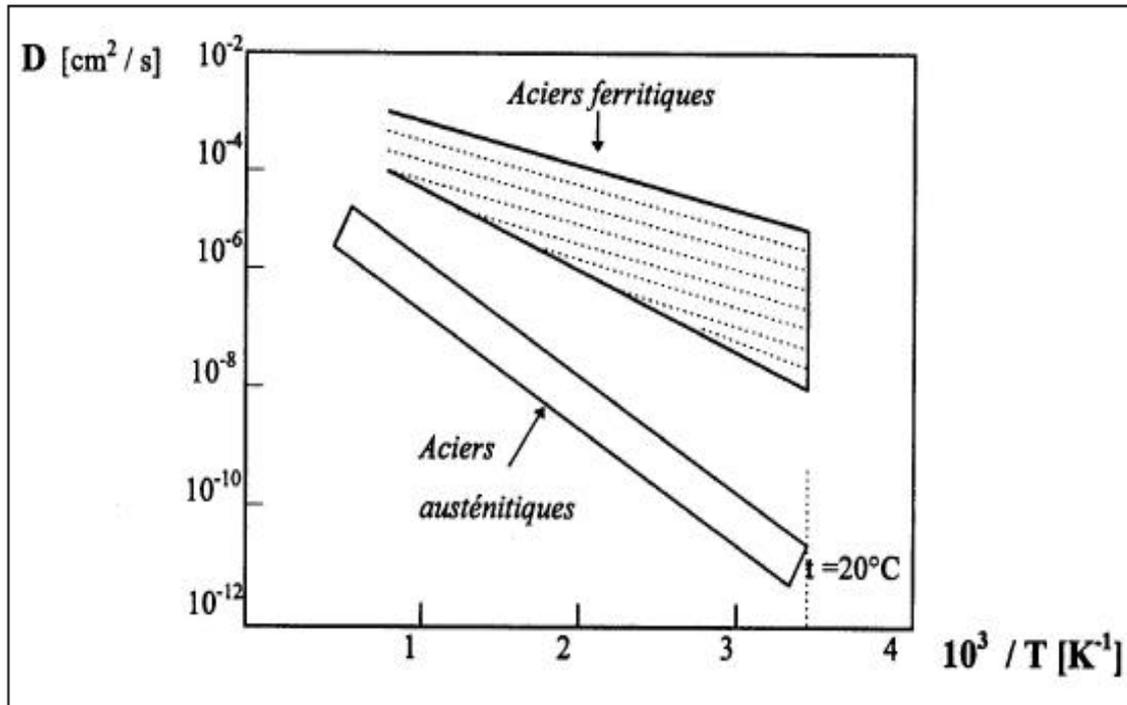


FIGURE III.3 – Variation du coefficient de diffusion de l'hydrogène en fonction de la température pour l'austénite et la ferrite.

[61].

les appelle « pièges » de l'hydrogène et la probabilité d'en sortir est faible [54], dépendant de cette énergie d'interaction.

Le passage de l'hydrogène dans les aciers présente alors un retard, dû à la réaction de piégeage et le coefficient de diffusion calculé par les formules présentées dans le paragraphe précédent (section III. 5.) apparaît plus faible, car ces formules ne tiennent pas compte de la réaction de piégeage. On parle alors dans la littérature d'un coefficient « effectif » (D_{eff}), ou aussi coefficient « apparent » (D_a).

Pour la première fois, le phénomène de piégeage et son influence dans le transport de l'hydrogène dans les aciers a été reconnu par Darken et Smith (1949). Depuis, de très nombreuses études ont pris en considération ce phénomène.

Ainsi les pièges peuvent être identifiés en plusieurs catégories :

a) Piège attractif

Il résulte de l'existence de forces d'attraction pouvant maintenir en place un atome d'hydrogène dans un réseau. Elles ont quatre origines :

- ❶ électroniques
- ❷ contraintes
- ❸ thermiques
- ❹ gradient de potentiel chimique.

Il existe des pièges de taille atomique. Les éléments, à gauche du fer dans la classification périodique, peuvent attirer l'hydrogène ainsi que les atomes de substitution de plus petite taille que le fer.

- ⇒ Les forces d'attraction d'origine électronique ont lieu chaque fois qu'un défaut introduit un manque d'électrons.
- ⇒ Les forces engendrées par les contraintes doivent leur origine à l'existence de zones de tension où la solubilité de l'hydrogène est plus grande, par exemple dans la zone de traction au cœur d'une dislocation coin.
- ⇒ Les forces dues au gradient de température accroissent la solubilité de l'hydrogène avec l'augmentation de la température.

b) Piège physique

Ce sont des discontinuités du réseau cristallin, où l'état énergétique est favorable pour y placer de l'hydrogène. C'est le cas par exemple des joints de grains incohérents, des interfaces « particules – réseau », dislocations.

c) Piège mixte

Ce sont des combinaisons de pièges attractifs et de pièges physiques comme les dislocations, avec le champ tridimensionnel de contraintes autour de chaque dislocation. La réversibilité ou irréversibilité du piège est liée à son énergie de dépiégeage : il est évident que les pièges où l'énergie de piégeage est égale à celle de dépiégeage sont des pièges réversibles, c'est-à-dire où est facilitée la probabilité pour l'hydrogène de s'échapper.

Les phénomènes de piégeage ont les effets suivants :

- augmenter la solubilité apparente de l'hydrogène ;
- diminuer sa diffusivité apparente ;
- introduire une éventuelle dépendance dans la cinétique de pénétration de l'hydrogène vis-à-vis de son activité sur la surface, ce qui n'est pas prévisible à partir des lois classiques de la diffusion ;
- favoriser des phénomènes de concentration locale qui sont à l'origine des mécanismes de la fragilisation par l'hydrogène.

III.7 Mécanismes de la fragilisation des métaux par l'hydrogène

Au cours des années, ont été élaborées plusieurs théories ou mécanismes qui cherchent à expliquer le principe de la fragilisation par l'hydrogène - la cause de la dégradation des aciers sous l'action de l'hydrogène. La dégradation des propriétés mécaniques du fer par l'action de l'hydrogène est connue depuis longtemps. Ce phénomène a été mis en évidence déjà en 1875 par Johnson [62]. Depuis, les recherches fondamentales et appliquées concernant ce phénomène, se sont multipliées.

Dans la littérature existent plusieurs modes de classification des phénomènes de la fragilisation par l'hydrogène :

- Pressouyre [63] avait proposé une classification dans le cas des aciers, basée sur les domaines d'apparition des problèmes dans l'industrie : élaboration de l'acier, transformation de l'acier, problèmes en service ;
- Fidelle [64] a établi une classification graphique des principaux modes d'action de l'hydrogène dans les métaux. Cette classification montre comment le comportement des matériaux peut être prédit à partir de tableau de Mendeleïev ;
- une classification basée sur l'aspect phénoménologique des différents types de manifestations des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène est réalisée par Hirth et Johnson [65] et élargie par Coudreuse [66]

La figure (III.4). présente une classification possible, selon Coudreuse [66], des différents types d'endommagements à partir de la source d'hydrogène :

- ⇒ La source d'hydrogène est dite interne lorsque la fissuration intervient dans un matériau qui n'est pas exposé à un environnement susceptible de provoquer l'introduction d'hydrogène ; l'hydrogène se trouve déjà présent dans le matériau, introduit au cours de l'histoire du matériau. La source d'hydrogène est considérée comme externe lorsque le matériau se trouve dégradé en présence de l'environnement hydrogénant.
- ⇒ Forte et faible activités en hydrogène traduisent le fait que des quantités importantes ou négligeables d'hydrogène puissent être introduites dans le volume du matériau.
- ⇒ Le 3^{ème} critère pris en compte est la contrainte : on distingue contraintes appliquées et contraintes internes, bien que dans les cas réels, il soit difficile de faire la distinction puisqu'il y a souvent conjugaison de ces deux types de contraintes.

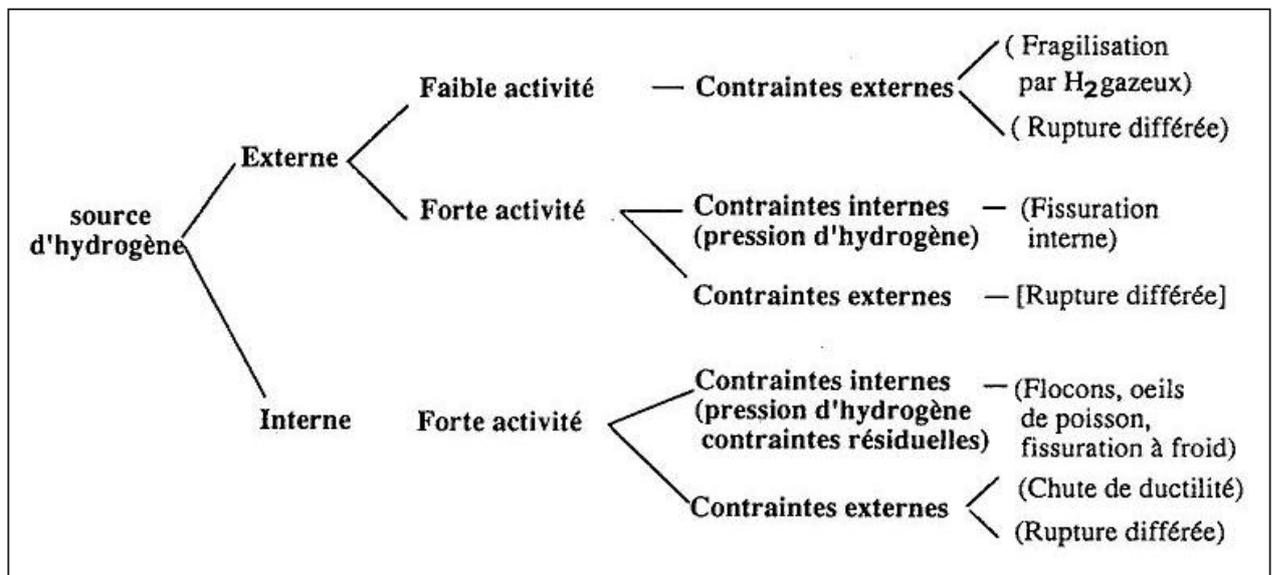


FIGURE III.4 – Classification des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène [66].

Cette classification suggère les points suivants :

- Tous les phénomènes faisant intervenir une fissuration interne du matériau nécessitent une activité importante de l'hydrogène associée à des contraintes internes (contraintes résiduelles, ou provenant de pressions élevées d'hydrogène) ;
- Le phénomène de rupture différée peut être observé dans de nombreux cas :
 - hydrogène interne ou externe
 - forte ou faible activité en hydrogène.

III.8 Les principaux modèles de fragilisation par l'hydrogène

La plupart des théories ont été développées pour expliquer des cas concrets de fragilisation par l'hydrogène. Mais l'hétérogénéité des cas individuels fait que la plupart des théories existantes expliquent bien des dégradations spécifiques des aciers, et s'avèrent insuffisantes dans de nombreux autres cas. On ne peut pas prétendre qu'il y a une théorie universelle qui pourrait prendre en compte tous les cas de fragilisation par l'hydrogène. Nous allons décrire successivement les types de mécanismes des principales théories suivantes :

⇒ Pression interne de l'hydrogène (Zapffe, Sims)

⇒ Théorie de l'énergie de surface (Petch)

⇒ Décohésion (Troiano, Oriani)

⇒ Structure électronique du métal (Fidelle)

⇒ Interactions « hydrogène – déformation plastique » (Bastien, Azou, Lynch)

⇒ Formation des hydrures ou transformation de phases (Birnbbaum)

III.8.1 Mécanismes basés sur la pression interne de l'hydrogène

Ce mécanisme, le plus ancien, (Zapffe, 1940 [67]) repose sur la recombinaison de l'hydrogène moléculaire sous forme gazeuse dans des défauts de la microstructure (cavités, joints de grains, interfaces, etc.). La fissuration serait alors la conséquence de la présence des pressions élevées en hydrogène ($>0,5$ MPa). Ce mécanisme semble a priori séduisant pour expliquer les cas de fissurations internes tels que cloquages ou fissures de ségrégations.

Des pressions d'hydrogène élevées dans le matériau peuvent être obtenues à partir de deux situations [66] :

- a) l'activité en hydrogène externe est importante (fugacité $f(\text{H}_2) = 10^3$ MPa). Comme illustré sur la Figure(3.5.a), il y a un équilibre entre activité en hydrogène externe (fugacité) $f(\text{H}_2)$ et pression interne d'hydrogène $p(\text{H}_2)$:

$$p(\text{H}_2) = f(\text{H}_2)$$

- b) la sursaturation en hydrogène provoquée par un refroidissement rapide Figure(3.5. b). Cette sursaturation sera la conséquence des différences de solubilité en hydrogène entre températures élevées et basses températures y compris dues à d'éventuelles transformations de phases. Dans ce cas, on peut obtenir la pression interne à partir de la loi de Sieverts (la concentration en hydrogène est proportionnelle à $[p(H_2)]^{1/2}$).

Le mécanisme de la pression interne présente néanmoins de nombreux points faibles [66] :

- Il ne permet pas d'expliquer les ruptures et fissurations intervenant pour des faibles activités en hydrogène (hydrogène gazeux à la pression atmosphérique, protection cathodique) ;
- En présence d'une forte activité en hydrogène externe, la fissure devrait se propager jusqu'à la rupture finale (augmentation du facteur d'intensité de contrainte lorsque la fissure se propage), ce qui est rarement observé.

En résumé, il semble que ce mécanisme soit insuffisant pour expliquer tous les aspects de la fragilisation par l'hydrogène. Il n'en reste pas moins que des pressions internes élevées peuvent être créées dans un matériau, et qu'elles contribuent à la fissuration. Ces contraintes viennent s'ajouter aux contraintes appliquées ou résiduelles.

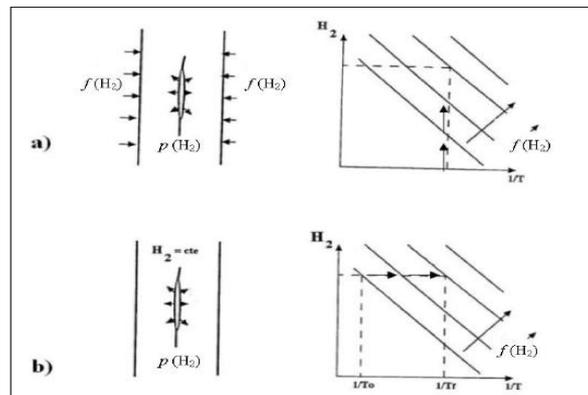


FIGURE III.5 – Situations pouvant conduire à des pressions élevées d'hydrogène dans un matériau

[66].

- a) Activité externe élevée, la teneur en hydrogène dépend de la température et de l'activité externe \Rightarrow équilibre entre pression interne $p(H_2)$ et activité externe (fugacité $f(H_2)$) ;
- b) Refroidissement rapide, lorsque la température diminue, la pression d'équilibre avec une teneur en H_2 donnée augmente.

III.8.2 Mécanismes basés sur la réduction de l'énergie de surface

Petch a été le premier à proposer ce type de mécanisme [68]. Il suggère que la fragilisation par l'hydrogène puisse s'expliquer par une réduction de l'énergie de surface due à l'hydrogène adsorbé. Selon le modèle de Griffith de la rupture fragile dans le cas d'un matériau parfaitement élastique, la contrainte de rupture est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie de surface. Une diminution de l'énergie de surface doit donc conduire à une augmentation de la fragilité.

Il existe plusieurs objections à l'encontre de ce type de mécanisme [69] :

- a) L'énergie de surface, qui caractérise la rupture, est généralement nettement plus élevée que l'énergie de surface thermodynamique. L'adsorption d'hydrogène affectant principalement l'énergie de surface thermodynamique ne doit pas affecter de façon importante la contrainte de rupture.
- b) D'autres gaz qui ont des énergies d'adsorption plus élevées que l'hydrogène tels que O_2 , N_2 , H_2O , etc. devraient dans ces conditions avoir un effet fragilisant. Au contraire, il est admis que des traces d'oxygène ou de vapeur d'eau dans l'hydrogène réduisent les risques de fragilisation par l'hydrogène.

On a présenté ci-dessus succinctement les principaux modèles pour expliquer les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène. Les mécanismes proposés sont qualitatifs et il ne semble pas qu'il existe un mécanisme général qui puisse expliquer l'ensemble des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène. En fait, il est probable que les différents mécanismes proposés interviennent séparément ou de façon combinée, et de façon plus ou moins importante selon les phénomènes observés. De l'ensemble de ces modèles, on peut faire ressortir un ensemble de facteurs qui jouent un rôle important dans les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène :

- *Piégeage de l'hydrogène* :

Sur les défauts de structure, physiques ou chimiques (inclusions, carbures, amas de dislocations, joints de grains).

- *Etat de contrainte* :

La présence de zones où il y a une concentration de contraintes semble être indispensable pour que les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène se manifestent.

- *Déformation plastique* :

Les interactions « hydrogène - déformation plastique » semblent jouer un rôle fondamental dans les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène.

III.8.3 Mécanismes basés sur la réduction des forces de cohésion

Ce type de mécanisme est dérivé du concept introduit par Troiano [70] qui propose que l'hydrogène influence les ruptures des liaisons atomiques en pointe de fissure et agit ainsi sur les forces de cohésion interatomique. Dans ce sens, ces mécanismes se rapprochent des mécanismes d'énergie de surface ; néanmoins on suppose ici que l'hydrogène est absorbé dans le matériau. Ce modèle est à la base de la théorie de Oriani [71].

L'hypothèse de base des mécanismes de décohésion est que la rupture fragile intervient quand les contraintes locales dépassent les contraintes de liaison interatomique et que la présence d'hydrogène soluble réduit ces forces de cohésion.

Ce mécanisme suppose des concentrations locales en hydrogène dissous élevées, dans le réseau, aux joints de grains, aux interfaces « matrice – inclusions », précipités etc. Les pièges à hydrogène sont considérés comme des sites privilégiés d'enrichissement en hydrogène, mais le principal facteur d'enrichissement en hydrogène à la pointe d'une fissure résulte des concentrations de contrainte en traction (zones de triaxialité de contraintes en traction).

III.8.4 Mécanisme basé sur la structure électronique du métal

Fidelle [72] a montré une corrélation entre la sensibilité à la fragilisation des métaux par l'hydrogène et la structure électronique d'un métal, par l'analyse du tableau de Mendeleïev. Il a pu ainsi affecter à tous les métaux, en fonction des sources d'hydrogénation (atomique, moléculaire, hydrure, composé chimique gazeux tel que H_2O ou CH_4), un critère qualitatif de dégradation : sûr, probable, possible, improbable, impossible.

III.8.5 Mécanismes basés sur les interactions « hydrogène - déformation plastique »

L'hydrogène peut interagir avec des dislocations. Le transport de l'hydrogène par les dislocations a reçu de nombreuses preuves expérimentales [73]. De même, il a pu être démontré

que les dislocations pouvaient constituer des pièges pour l'hydrogène.

Bastien et Azou [74] ont été les premiers à suggérer que les interactions « hydrogène - dislocations » interviennent dans les mécanismes de fragilisation par l'hydrogène. Leur idée de base est que l'hydrogène sous forme de proton peut être transporté par les dislocations et contribue à la création d'une microfissure au niveau de l'empilement des dislocations.

Cette théorie exige que les protons puissent accompagner les dislocations en mouvement, ce qui implique que la vitesse de diffusion des protons soit supérieure ou égale à la vitesse de déplacement des dislocations. Ceci est en accord avec les observations expérimentales qui montrent au moins dans le cas des aciers que la fragilisation par l'hydrogène disparaît aux basses températures et aux grandes vitesses de déformation. Il a été montré ci-dessus que la déformation plastique pouvait agir sur la diffusion et le piégeage de l'hydrogène. Inversement, on peut poser la question de l'influence de l'hydrogène sur la déformation plastique. Dans le cas des alliages cet effet de l'hydrogène sur la déformation plastique reste un sujet de discussion.

Deux effets opposés ont été décrits dans la littérature dans le cas des alliages ferreux :

⇒ L'hydrogène conduirait à une diminution de la plasticité

⇒ L'hydrogène conduirait à une diminution des contraintes d'écoulement.

Il semble que ces effets dépendent des conditions expérimentales. Kimura et Matsui [75] ont montré que selon la composition chimique de l'acier et selon la température, un durcissement ou un adoucissement pouvait être observé.

Stroh [76] a été le premier à suggérer que la fragilisation par l'hydrogène dans les aciers puisse s'expliquer par un durcissement en pointe de fissure dû à la présence d'hydrogène dissous. Dans ce modèle, l'hydrogène bloque le mouvement des dislocations et augmente la contrainte d'écoulement, la forte mobilité de l'hydrogène lui permettant de suivre la propagation de la fissure.

Beachem [77] prend le contre-pied du modèle précédent et suggère que l'enrichissement en hydrogène en pointe de fissure facilite les mécanismes de déformation plastique conduisant

à la rupture du matériau. Les modes de rupture observés en fragilisation par l'hydrogène, intergranulaire, quasi-clivage ou ductile, dépendraient des conditions de déformation et de la microstructure du matériau. On peut parler de plasticité induite par l'hydrogène.

Galland [78] suggère que l'enrichissement en hydrogène dans le matériau crée des dislocations facilement mobiles, libres, non ancrées par des atomes interstitiels (tel que le carbone dans les atmosphères de Cottrell des dislocations) et diminue ainsi la limite d'élasticité supérieure des aciers extra - doux. Pour un niveau de contrainte compris entre les limites d'élasticité supérieure et inférieure, il y a un passage spontané du domaine élastique au domaine plastique grâce aux mouvements faciles de ces dislocations, si l'hydrogénation est suffisante. L'interaction de ces dislocations mobiles avec l'hydrogène peut drainer une quantité importante d'hydrogène au voisinage d'obstacles dans la microstructure du métal, et provoquer ensuite une fissuration.

III.8.6 Formation d'hydrures métalliques et transformations de phases

Enfin, signalons que dans certains systèmes métalliques, il a été montré que la fragilisation par l'hydrogène résultait de la formation d'hydrures métalliques ou de phases fragiles et de la rupture fragile de ces phases [79]. La formation de ces phases fragiles est favorisée d'une part par la présence d'hydrogène et d'autre part par l'existence d'un champ de contraintes en pointe de fissure.

Les matériaux qui subissent une fragilisation par formation d'hydrures se trouvent tous parmi les métaux A du tableau de Mendeleïev mais tous ne sont pas sensibles [72]. Dans un certain nombre de systèmes métalliques, des « pseudohydrures » peuvent se former, qui sont en fait une solution solide à forte concentration en hydrogène. Ceci est le cas pour nickel et ses alliages, le palladium et ses alliages [80].

Une des conditions nécessaires pour observer la fragilisation par formation d'hydrures métalliques est que la vitesse de formation des hydrures soit suffisante pour empêcher d'autres modes de déformation de se produire (pour des vitesses de déformation trop élevées, ou des températures trop basses une rupture ductile peut se produire). Une autre condition pour

qu'il y ait fragilisation est que l'hydrure métallique soit une phase intrinsèquement fragile, ce qui est généralement le cas.

Un cas particulier de fragilisation par l'hydrogène associé à la formation de phases fragiles est celui des aciers inoxydables. Pour les aciers inoxydables austénitiques métastables, la fragilisation par l'hydrogène peut être associée à la formation des phases martensitiques induites par l'hydrogène et par la contrainte, ce qui a été prouvé par Hyspecká et Mazanec.[81]. Des observations en microscopie électronique in situ ont pu prouver la formation de phases martensitiques en pointe de fissures.

III.9 Prévention de la fragilisation par l'hydrogène

Compte tenu de la diversité des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène, il n'existe pas une réponse unique au problème, mais plusieurs types de réponse qui dépendent du problème particulier posé mais aussi de paramètres technico-économiques. La fragilisation par l'hydrogène nécessite la coexistence de 3 facteurs :

- une activité en hydrogène (interne ou externe) ;
- une structure sensible ;
- la présence de contraintes.

Selon l'importance de l'un ou l'autre des paramètres, on pourra être plus ou moins tolérant sur les autres. Ainsi en présence d'une activité en hydrogène forte, la fragilisation par l'hydrogène pourra se manifester pour des niveaux de contrainte faibles ou pour des structures a priori peu sensibles. Inversement, en présence d'une activité en hydrogène faible, seules les structures les plus sensibles pourront être fragilisées en présence de contraintes importantes. Il est, par conséquent, possible de prévenir les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène en agissant sur l'un des trois facteurs cités précédemment.

Dans le cas de matériaux sensibles, des mesures devront être prises pour réduire les niveaux de contraintes : augmentation des épaisseurs, dessins des pièces évitant les zones de concentration de contraintes, détensionnement des structures soudées...

Dans la pratique, il est souvent difficile d'agir sur les niveaux de contrainte. Dans ce qui suit, nous présenterons les voies possibles de prévention des risques de fragilisation par l'hydrogène en agissant sur les paramètres, activité en hydrogène et microstructure.

III.9.1 Réduction de l'activité en hydrogène :

III.9.1.1 Hydrogène externe

► Barrières à la pénétration d'hydrogène

- La première solution permettant de diminuer l'activité en hydrogène consiste à revêtir le matériau avec un matériau à bas coefficient de diffusion ou à faible solubilité en hydrogène. En fait, il est plus intéressant de raisonner sur le paramètre perméabilité qui est le produit de la solubilité par la diffusivité. La figure (III.6) montre que des revêtements de Cu, Mo, Co, Ni, Pt-Ir, W peuvent constituer des barrières efficaces à la diffusion d'hydrogène. L'or et l'argent constituent également des barrières.

La valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les aciers austénitiques est faible comparée à celle mesurée dans les aciers ferritiques, figure (3-6). Un revêtement d'acier inoxydable (déposé par soudage ou plaqué) constitue ainsi une barrière efficace à la diffusion d'hydrogène.

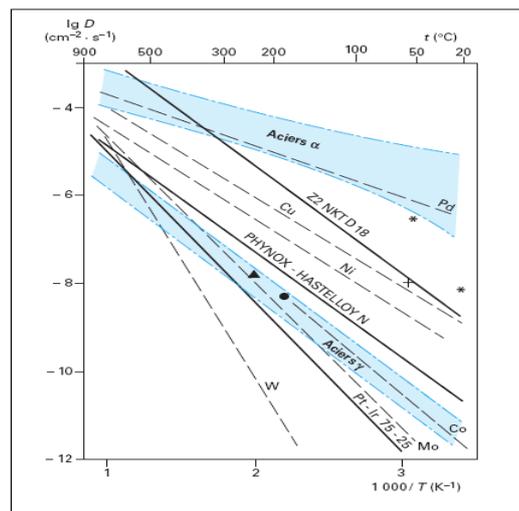


FIGURE III.6 – Évolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans différents métaux et alliages industriels en fonction de la température [85].

Les revêtements ont parfois un double effet. Ainsi les revêtements anticorrosion, en limitant les réactions de corrosion, réduisent la production d'hydrogène à la surface du matériau et, par conséquent, les risques de fragilisation par l'hydrogène. Les revêtements électrolytiques (chromage, zingage, cadmiage...) qui sont effectués sur les aciers haute résistance pour les protéger de la corrosion limitent également les risques de fissuration par corrosion sous contrainte, associés à la fragilisation par l'hydrogène de ce type de matériau. Ces revêtements doivent cependant être réalisés dans des conditions ne conduisant pas à des phénomènes de rupture différée[82].

- Il est également possible de réduire la pénétration de l'hydrogène dans le matériau en modifiant la surface du matériau lui-même : traitement thermique, mécanique, traitement de surface. Il a été démontré, par exemple, qu'une nitruration ionique pouvait réduire sensiblement la pénétration d'hydrogène dans un matériau[83]

Les produits de corrosion eux-mêmes peuvent avoir un effet protecteur vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène. Du cuivre est parfois ajouté dans les aciers pour pipeline. Dans des conditions spécifiques d'environnement H_2S humide, un sulfure de cuivre adhérent se forme à la surface du matériau, réduisant les cinétiques de corrosion et, par conséquent, la pénétration d'hydrogène dans le matériau [84].

► Diminution de l'activité en hydrogène dans l'environnement

La pénétration d'hydrogène dans l'acier fait appel à des étapes d'absorption sur la surface et de diffusion en volume. La modification de l'environnement par des espèces pouvant agir sur ces mécanismes va donc modifier les conditions d'entrée de l'hydrogène dans le matériau.

- La présence d'oxygène ou de vapeur d'eau dans l'hydrogène gazeux, même en quantité faible, réduit considérablement les risques de fragilisation du matériau. Des essais de rupture de disques sous pression, à température ambiante, ont montré clairement l'effet bénéfique de traces d'oxygène [86].
- Dans les milieux aqueux, des inhibiteurs de corrosion peuvent être ajoutés. Ils ont pour effet soit de réduire les cinétiques de corrosion, soit de favoriser la formation d'hydrogène moléculaire à la surface du matériau. De tels inhibiteurs sont utilisés dans l'industrie pétrolière dans les environnements $H_2S + CO_2$. Dans les procédés de revêtements électrolytiques, des additifs sont également ajoutés pour réduire la pénétration d'hydrogène dans le matériau.

III.9.1.2 Hydrogène interne

► Dégazage

Compte tenu de la grande vitesse de diffusion de l'hydrogène à haute température dans les aciers ferritiques, le dégazage de pièces susceptibles de contenir des concentrations en hydrogène élevées est envisageable. Les températures de dégazage doivent être choisies de telle sorte que la structure du matériau reste ferritique d'une part et que, d'autre part, elles n'affectent pas les propriétés du matériau. Ces techniques de dégazage sont largement utilisées par les aciéristes pour la fabrication de produits épais (tôles, pièces forgées...). Les dégazages sont obtenus soit par des refroidissements lents des produits (refroidissement en tas, sous cloche...), soit par des dégazages isothermes dans un four (à 650 °C, par exemple).

Les postchauffages imposés lors du soudage de nuances d'aciers sensibles ont également pour but de faire diffuser l'hydrogène hors des zones sensibles avant de les refroidir. Après revêtement électrolytique, les aciers à hautes caractéristiques mécaniques subissent également un traitement de dégazage à des températures de l'ordre de 180 °C, de façon à homogénéiser la répartition de l'hydrogène dans les pièces sans dégrader les caractéristiques mécaniques. Des dégazages sont également effectués avant de refroidir des appareils ayant fonctionné à haute température sous pression élevée d'hydrogène, de façon à limiter les risques d'endommagement lors du retour à froid des installations (appareils d'hydrotraitement dans l'industrie du raffinage, réacteurs de synthèse d'ammoniaque) [87].

► Addition de pièges

L'hydrogène peut être piégé par les défauts microstructuraux (inclusions, carbures, dislocations...). Les pièges ont parfois un effet néfaste dans la mesure où ils peuvent être des sites privilégiés d'amorçage des fissures. Le piégeage peut également avoir un effet favorable.

Une illustration du rôle favorable du piégeage de l'hydrogène est donnée par les aciers Cr-Mo-V utilisés pour la fabrication de réacteurs d'hydrotraitement. Au cours de ces dix dernières années, afin de répondre à la demande de l'industrie du raffinage, les sidérurgistes ont dû faire évoluer l'acier 2,25 Cr - 1 Mo jusqu'alors largement utilisé pour la fabrication d'appareils fonctionnant à température élevée sous pression d'hydrogène [88].

III.9.2 Actions sur le matériau

III.9.2.1 Choix d'un acier

Le choix d'un matériau pour une application donnée dépend de nombreux facteurs techniques et économiques : caractéristiques mécaniques, résistance à la fatigue, soudabilité, usinabilité, résistance à l'usure, résistance à la corrosion, coût... La résistance à la fragilisation par l'hydrogène est rarement le critère premier du choix du matériau. Il s'agit souvent d'une contrainte supplémentaire qui peut être une limitation à l'utilisation de certains matériaux. Ainsi dans beaucoup d'applications où il y a risque de fragilisation par l'hydrogène, des limitations de caractéristiques mécaniques sont spécifiées. C'est le cas, par exemple, pour les matériaux devant être utilisés en présence d' H_2S humide. Le document NACE MR01-75 définit ainsi une liste d'aciers pouvant être utilisés en spécifiant des limites de dureté maximale admissible par classe de matériaux. Il existe des limitations du même type pour les matériaux mis en oeuvre pour le transport et le stockage d'hydrogène gazeux [89]. Il est cependant possible d'agir au niveau de l'acier lui-même, pour améliorer son comportement vis-à-vis de la fragilisation par l'hydrogène

III.9.2.2 Actions sur la propreté inclusionnaire

Les inclusions non métalliques sont des sites privilégiés d'amorçage des fissures dans les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène. Cela est particulièrement vrai pour le phénomène HIC (Hydrogen Induced Cracking) rencontré dans les aciers au carbone ou faiblement alliés utilisés pour la fabrication de pipelines ou d'appareils à pression fonctionnant en présence d' H_2S humide. Les inclusions les plus nocives sont les inclusions grossières et allongées. Par ordre de sévérité décroissante, on citera les sulfures de manganèse allongés, les alignements d'oxydes et, enfin, les oxydes globulaires. Les aciers utilisés aujourd'hui en environnements H_2S humide présentent une excellente propreté inclusionnaire obtenue grâce aux moyens d'élaboration moderne (affinage en poche sous vide...) [90]. Ces aciers possèdent des teneurs en soufre très basses ($\leq 0,002\%$, voire $0,001\%$ pour les produits laminés) et subissent une désoxydation poussée ($O_2 \leq 0,002\%$). Un traitement au calcium est parfois utilisé pour globuliser les inclusions, mais des études ont pu montrer que, dans le cas d'acier à très basse teneur en soufre, un tel traitement n'était pas utile car les sulfures sont quasi inexistantes [90]. Au contraire, ce traitement peut favoriser la formation d'oxydes globulaires.

CHAPITRE

— IV —

PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

IV.1 Aciers inoxydables

Introduction

Les aciers inoxydables ont connu un extraordinaire développement essentiellement en raison de la disponibilité à grande échelle des métaux entrant dans leur composition, c'est-à-dire le chrome, le nickel, le molybdène et le manganèse, ce dernier pouvant être utilisé comme substitut au nickel.

Un acier inoxydable a une excellente résistance à la corrosion. Cette propriété donne au matériau inoxydable une durée de vie quasi exceptionnelle dans une grande diversité de milieux et pour de nombreuses applications. A cette propriété fondamentale, nous devons ajouter les caractéristiques mécaniques (résistance mécanique, ductilité, ténacité) qui couvrent une très grande plage de température, allant des températures cryogéniques jusqu'à celles dépassant 1000 °C.

IV.2 État structural

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer, plus exactement à base d'acier, qui doivent contenir au moins 10,5 % de chrome et souvent d'autres éléments d'addition tels que le nickel et, dans une moindre mesure, le molybdène.

Avant d'examiner les différents équilibres, il est utile de rappeler les variétés allotropiques du fer. Les aciers inoxydables présentent une grande variété de structures et donc de propriétés physiques, mécaniques et surtout chimiques. L'une des principales raisons est le fait que l'élément majoritaire, le fer, présente deux variétés allotropiques de structures cristallines différentes entre les basses températures et sa température de :

- ❶ en-dessous de 910°C, le fer a une structure cubique centrée, c'est le fer α ou ferrite,
- ❷ de 910°C à 1400°C, le fer se transforme en fer γ ou austénite dont la structure est cubique à faces centrées,
- ❸ une nouvelle transformation intervient de 1400°C à 1538°C pour donner le fer δ dont la structure est à nouveau cubique centrée.

Ces transformations qui sont réversibles peuvent se résumer suivant le tableau ci-dessous

Fer α (ferrite) ($T < 910\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Fer γ (austenite) ($910\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$)	Fer δ (forme haute température) ($T > 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$)
Structure cubique centrée	Structure cubique à faces centrées	Structure cubique centrée

TABLE IV.1 – Variétés allotropiques du fer et structures correspondantes.

Les éléments d'addition présents dans les aciers inoxydables ont tendance à favoriser une structure aux dépens d'une autre, suivant leur concentration. Ces éléments sont ajoutés à l'acier inoxydable de base afin d'en modifier ou d'en d'améliorer les propriétés physiques, chimiques et mécaniques.

IV.3 Diagramme d'équilibre de phases

IV.3.1 Système fer-nickel

Le nickel, de structure cubique à faces centrées, favorise la formation d'une solution solide austénitique (cubique à faces centrées) étendue aux dépens de la structure cubique centrée ferritique α : le nickel est dit γ -gène. Aussi, aux fortes teneurs en nickel, les alliages sont austénitiques à la température ambiante alors qu'aux faibles teneurs en nickel (< 5 à 6%) ils peuvent être ferritiques figure(IV.1)

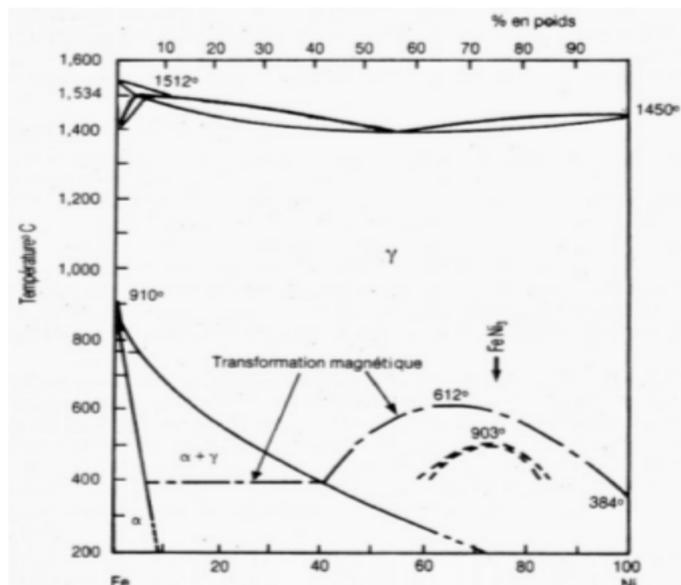


FIGURE IV.1 – Diagramme d'équilibre fer-nickel.

A cet alliage ternaire Fe-Cr-Ni, nous pouvons ajouter un quatrième élément comme le manganèse ou le molybdène. Le manganèse, bien que classé comme élément γ -gène, a un rôle α -gène pour les teneurs supérieures à 7 % renforçant ainsi la résistance à la fissuration à chaud lors de solidification rapide. Et le molybdène, élément $alpha$ -gène, est fréquemment ajouté à raison de 2 à 5 % pour améliorer la tenue à la corrosion dans presque tous les milieux.

IV.3.2 Système fer-chrome

Le diagramme binaire complet à l'équilibre fer-chrome Figure (IV.2) montre que l'existence de la phase γ est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé à boucle $\langle \gamma \rangle$; cette situation étant due au chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique (cubique centrée), favorise le développement du domaine α .

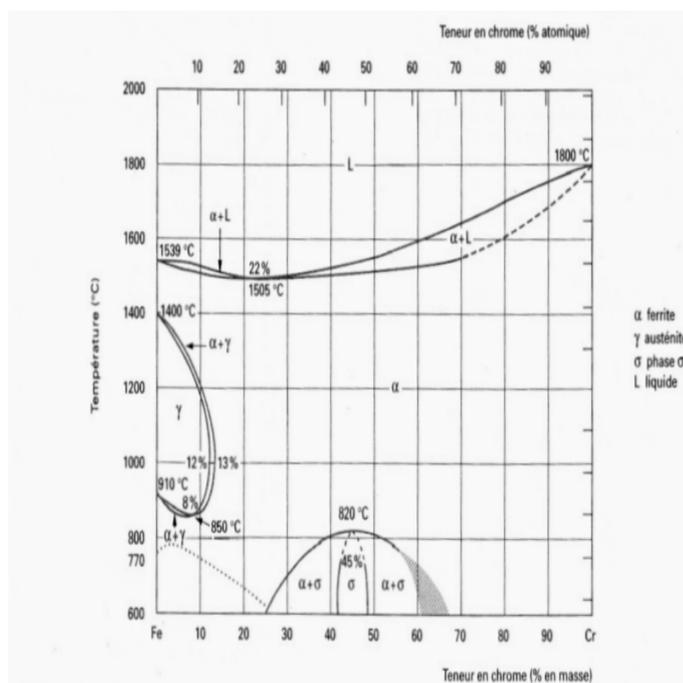


FIGURE IV.2 – Diagramme d'équilibre de phases du système fer-chrome.

L'étendue du domaine γ va être très fortement influencée par d'autres éléments d'addition. Certains auront tendance à favoriser l'existence de la phase α (structure ferritique); ce sont les éléments dits α -gènes qui sont le chrome, le bore ou le molybdène. D'autres, à l'opposé, auront tendance à favoriser l'existence de la phase γ (structure austénitique); ce sont les éléments dits γ -gènes parmi lesquels on trouve le carbone ou l'azote.

IV.4 Diverses classes

IV.4.1 Aciers martensitiques

Pour obtenir un acier inoxydable de structure martensitique, deux conditions indispensables doivent être satisfaites :

- ❶ présence d'une teneur en chrome supérieure à 11 % pour assurer l'inoxidabilité,
- ❷ existence d'un domaine de température où l'acier prend la structure austénitique.

L'obtention d'une structure entièrement martensitique, après trempe, confère à ces aciers inoxydables une limite d'élasticité, une résistance à la rupture et une dureté élevées, conjuguées à une résistance à la corrosion. De tels aciers inoxydables sont utilisés pour les instruments chirurgicaux et en coutellerie.

IV.4.2 Aciers ferritiques

Les aciers inoxydables ferritiques sont caractérisés par le fait que leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température, c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas de transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$.

Avec les aciers ferritiques, plus la teneur en chrome sera élevée et plus le risque dit de « fragilisation à 475 °C » sera grand. Ce phénomène se caractérise par une augmentation de la dureté accompagnée d'une diminution de la ténacité par suite du maintien durant plusieurs centaines d'heures à des températures comprises entre 400 et 500 °C.

IV.4.3 Aciers austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques de composition Fe-Cr-Ni ont leur structure cristallographique de type cubique à faces centrées qui leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelle. Il faut ajouter également une excellente soudabilité métallurgique, ce qui facilite leur mise en oeuvre. Ce sont les aciers inoxydables les plus utilisés, dans les industries chimiques et agro-alimentaires, pour fabriquer les couverts de table, etc.

Dans les aciers inoxydables austénitiques fer-chrome-manganèse-nickel, le rôle du manganèse est fondamentalement différent de celui du nickel car il n'élargit pas le domaine

d'existence de la phase γ aux températures élevées. Autrement dit, le manganèse stabilise l'austénite formée à haute température mais ne contribue pas à sa formation.

Les aciers inoxydables superausténitiques résistent à des milieux particulièrement agressifs. Leurs compositions chimiques sont adaptées pour optimiser la résistance à la corrosion vis-à-vis de milieux spécifiques. Outre le chrome et le nickel, ces aciers contiennent du molybdène et de l'azote.

IV.4.4 Aciers austéno-ferritiques

Un alliage contenant environ 25 % de chrome et 5 % de nickel aura à la température ambiante, et après avoir subi un traitement thermique approprié, une structure formée de ferrite et d'austénite. Pour améliorer leur résistance à la corrosion, on ajoute fréquemment du molybdène ce qui conduit, corrélativement, à baisser la teneur en chrome à un niveau de l'ordre de 20 %. Ainsi, une structure de 50 % de ferrite α et 50 % d'austénite est formée, d'où le nom de structure duplex. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques présentent d'excellentes performances (ductilité, tenacité, résistance à la corrosion entre - 40 et 75 °C).

IV.4.5 type d'acier utilisé

Dans notre travail nous avons utilisé un acier inoxydable austénitique dont la composition chimique est présentée dans le tableau ci-dessous et cette analyse est effectuée au niveau de laboratoire de BCR (Oued R'hiou) avec une dureté initiale de 145 HV (dureté vickers) et ces résultats sont obtenus après, un traitement thermique à une température de 1050°C pendant 45 minutes, et une trempe à l'eau dans le but d'avoir une structure cristalline homogène de l'acier.

C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Mo	Al	Cu
%	%	%	%	%	%	%	%	%
0.0475	0.404	1.48	0.0295	18.11	8.17	0.189	0.0037	0.192

Nb	Ti	V	W	Pb	B	Fe	S	Co
%	%	%	%	%	%	%	%	%
0.0322	0.0037	0.0870	0.0217	0.0057	0.0017	69.9	> 1.2	0.125

TABLE IV.2 – Composition chimique de l'acier inoxydable utilisé

IV.5 La cémentation des aciers

Introduction

De nombreuses applications nécessitent l'utilisation d'un acier présentant une bonne résistance à l'adoucissement aux températures de fonctionnement. On peut citer, à titre d'exemple, les pignons, roulements, arbres à cames et autres pièces utilisées dans les systèmes de distribution des moteurs thermiques. De plus, les zones superficielles des pièces d'aciers soumises à des sollicitations mécaniques ont un rôle important car leurs propriétés conditionnent la tenue à l'usure, à l'abrasion et à la fatigue. On cherche donc souvent à réaliser des couches superficielles de dureté élevée reposant sur un coeur résistant. La cémentation apparaît comme le meilleur compromis.

IV.5.1 But de la cémentation

La cémentation est un traitement thermochimique superficiel qui consiste à augmenter la teneur superficielle en C d'une pièce, puis à durcir par trempe la structure ainsi obtenue. Le traitement se décompose en deux phases distinctes :

- Enrichissement de la surface en carbone à haute température (généralement 900 à 980°C). On distingue trois types de cémentation suivant l'état du milieu cémentant : Cémentation solide, cémentation liquide, cémentation gazeuse.
- Trempe de la pièce afin d'obtenir une structure martensitique en surface (<900 HV) et une structure plus douce (bainite) à coeur.

On sait que le durcissement superficiel d'un alliage fer-carbone est directement relié à sa teneur en carbone figure (IV.3). La recherche d'une dureté maximale conduit à obtenir des teneurs superficielles en carbone comprises entre 0,7 et 0,9 % de carbone.

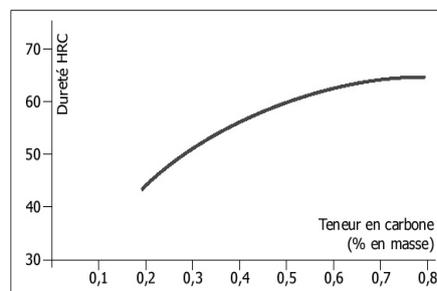


FIGURE IV.3 – Dureté en fonction du % de carbone

Appliquée sur un acier à faible teneur en carbone, la cémentation est un moyen de durcissement superficiel permettant d'assurer une forte mise en précontrainte de compression de la surface et une bonne résistance à l'usure grâce à l'obtention d'une martensite à haute teneur en carbone, tout en garantissant à coeur une bonne ductilité grâce à l'obtention d'une martensite à bas carbone figure (IV.4).

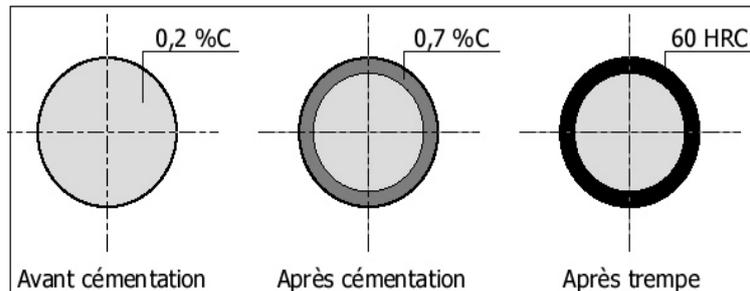


FIGURE IV.4 – Principe de la cémentation

Les profondeurs de diffusion du carbone seront pratiquement limitées à 4 mm pour des raisons économiques évidentes. Ce traitement s'effectue sur des aciers à faible pourcentage en carbone ($C < 0,25 \%$), donc non trempant, possédant une bonne ductilité en vue d'augmenter la dureté superficielle.

IV.5.2 Principe de cémentation

Les pièces à cémenter sont mises en présence d'un corps riche en carbone appelé ciment (Elément apportant le C). Celui-ci peut être solide, liquide ou gazeux. L'ensemble (pièce - ciment) est porté à une température élevée (875° à 925° C) nécessaire à la diffusion du carbone. La cémentation s'effectue en trois temps Figure (IV.5)

- Production du carbone.
- Absorption du carbone à la surface de la pièce.
- La diffusion du carbone : à l'intérieur de la pièce. La teneur souhaitée de carbone en surface est comprise entre 0.7 et 0.9 % de carbone.

La profondeur de la couche cémentée et la rapidité de l'opération sont fonction des trois paramètres suivants :

- Le pouvoir cémentant du ciment caractérisé par son potentiel carbone.
- La cinétique de réaction gaz-métal.
- La diffusion du C dans l'acier.

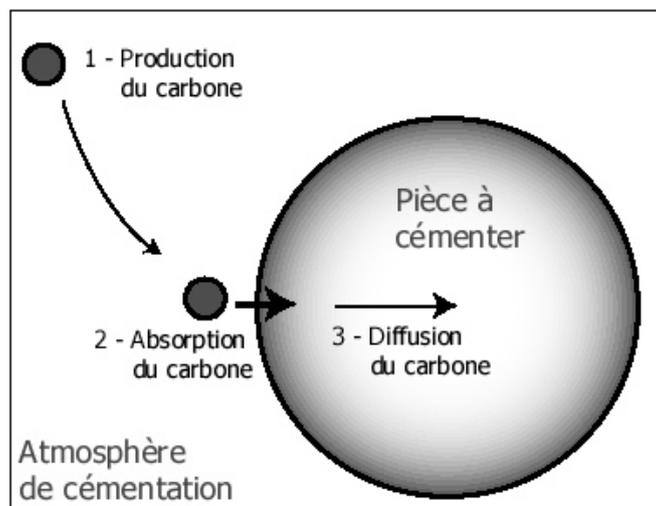


FIGURE IV.5 – Phases de cémentation

IV.6 Modes de cémentation

IV.6.1 Cémentation solide

Le principe consiste à noyer les pièces dans un ciment solide à base de charbon de bois. Ce ciment est pulvérisé ou granulé et additionné d'adjuvants (20 à 40 % de carbonate de baryum (BaCO_3), lequel facilite la circulation des gaz à travers les caisses [91]. Celles-ci sont scellées, puis portées en température de traitement vers (870°C à 930°C) pendant un temps très long (environ 1 heure pour 0,2 mm traité). Il se crée, au contact des pièces, une atmosphère riche en oxyde de carbone CO qui va permettre la cémentation.

Dans ces conditions, le carbone est absorbé par les couches superficielles et l'on obtient une teneur en carbone d'environ 1,0 %. En huit heures environ on obtient une profondeur de cémentation qui peut atteindre 1,6 mm.

C'est une technique pratiquement abandonnée, qui conserve cependant un intérêt pour le traitement des pièces de grandes dimensions et qui n'exige pas d'installation spéciale.

IV.6.2 Cémentation et carbonitruration gazeuse

Le traitement est réalisé dans un four étanche dans lequel on maintient une atmosphère contrôlée constituée d'un gaz support auquel on ajoute si nécessaire, pour atteindre le potentiel carbone souhaité, un gaz d'enrichissement en carbone et, en plus, en azote dans le

cas de la carbonituration [92].

Les réactions principales de cémentation sont :



Les proportions de CO et H_2 varient selon le mode d'élaboration de l'atmosphère.

IV.6.2.1 Gaz support

IV.6.2.1.1 Gaz de générateur endothermique Le générateur endothermique est un réacteur de combustion d'un alcane (methane, propane ou butane) dans lequel on réalise une oxydation en défaut d'air par rapport à la réaction stoechiometrique qui transformerait tout le carbone en CO_2 . De ce fait, on produit essentiellement du CO. Selon le regime de marche du générateur (temperature et rapport air-gaz), on obtient environ 20 % de CO ($\%CO \approx 20$, $\%H_2 \approx 40$, $\%N_2 \approx 40$) avec une temperature de rosée de 0 à $-5^\circ C$ et une teneur en CO_2 de 0,15 a 0,05 correspondant à un potentiel carbone de 0,20 à 0,50 %.

Cette réaction étant endothermique, elle a donné son nom au générateur.

IV.6.2.1.2 Mélanges azote-méthanol Azote et méthanol sont injectés dans le four de cémentation aux débits fixés par une canne d'injection.

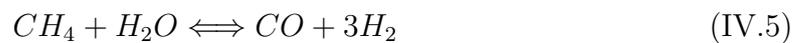
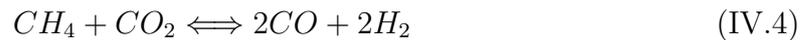
Le méthanol est pulvérisé finement dans le four par le débit d'azote. La quantité de méthanol injecté est mesurée en L/h (1 litre de méthanol libère $1,67 \text{ Nm}^3$ de phase gazeuse $CO + H_2$).

L'utilisation de ce type d'atmosphère est largement développée dans l'industrie depuis les années 1975-1980 avec des résultats équivalant à ceux obtenus avec un gaz endothermique.

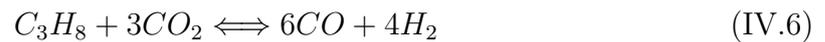
IV.6.2.2 Gaz d'addition

IV.6.2.2.1 Enrichissement en carbone L'augmentation du potentiel carbone d'une atmosphère de cémentation sera obtenue en abaissant la teneur des éléments oxydants CO_2 et H_2O ; l'apport d'un hydrocarbure comme gaz additionnel permet d'obtenir cette évolution.

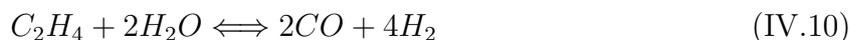
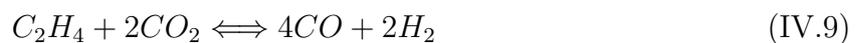
– Avec le méthane :



– Avec le propane :



En fait, on sait que le propane se dissocie d'abord en méthane et éthylène :



Ces réactions montrent que l'enrichissement est beaucoup plus important avec le propane qu'avec le méthane, le débit d'addition nécessaire est de 3 à 6 fois inférieur.

Enrichissement en azote : cas de la carbonituration L'azote est apporté dans le four par l'introduction d'ammoniac NH_3 qui se dissocie instantanément :



On sait que seul l'azote atomique a la capacité de diffuser et qu'une très faible part de l'azote provenant de la dissociation d'ammoniac reste sous cette forme, la majorité du processus se faisant suivant la réaction suivante sans effet sur l'acier :



d'où la nécessité d'introduire l'ammoniac directement dans le four et de maintenir un débit. Ce débit est fixe et continu durant certaines séquences du cycle.

À une température donnée, le débit de NH_3 détermine la teneur en azote de la couche carbonitrurée.

L'azote a cependant des effets négatifs :

- il favorise l'apparition de défauts superficiels : carbonitrures, porosités, chute de dureté superficielle ;
- il perturbe les dépôts électrolytiques ultérieurs.

IV.6.2.2.2 Addition d'air Le développement des méthodes de cémentation dite optimisée avec des atmosphères riches travaillant à activité carbone voisine de 1 nécessite en fin de cycle de ramener rapidement le potentiel carbone à la valeur souhaitée sur la pièce finie.

L'addition d'air permet de réaliser cet objectif en augmentant la teneur en éléments oxydants :



L'apport d'air doit avoir lieu par séquences de très courte durée et doit être piloté par le modèle de régulation (risque d'explosion).

IV.6.3 Cémentation en bains de sels

Les pièces sont immergées dans un bain de sels fondus maintenu à la température choisie pour la réaction chimique et la diffusion. L'agent de carburation a pour base le groupe des cyanures alcalins. Le ciment liquide contient de cyanure dont le rôle est d'accélérer la diffusion du carbone dans l'acier (la pénétration est de l'ordre 0.33mm/h). Le traitement s'effectue de 700 à 900 °C [91]

La cémentation en bains de sels présente les inconvénients liés au retraitement des déchets à base de cyanure et aux risques de pollution. Elle est plutôt réservée au traitement de petites pièces.

IV.7 Procédé de cémentation utilisé

Dans notre travail nous avons opté pour le traitement de carbonituration, ce traitement est réalisé dans un four étanche qu'on chauffe à une température de 920°C, et on introduit à l'intérieur de ce four un gaz endogène à une pression de 300 bar, un gaz naturel de 68 mbar et l'ammoniac à une pression de 400 bar, ensuite on met les échantillons dans le four, et on les maintiens pendant un temps bien déterminer. dans notre cas on maintient les échantillons pendant 1heure 15min et 1heure 30min pour avoir deux duretés différentes.

On plonge ensuite les pièces cémentées dans un bain d'huile. On utilise généralement l'huile, car elle permet un refroidissement relativement lent tout en donnant une dureté élevée. Ce milieu de trempe moins brutal que l'eau évite la formation de fissures à l'intérieur des pièces. D'un point de vue pratique, il faut veiller à ce que le temps de transfert entre le four et le bac de trempe soit suffisamment court pour que la pièce n'atteigne pas une température trop faible avant d'être refroidie par le fluide de trempe. La vitesse de refroidissement à l'air étant faible et dans la majorité des cas supérieure à la vitesse critique. Le traitement thermique se termine par une étape de revenu. En effet, les aciers utilisés directement après la trempe peuvent faire apparaître des déformations et comporter des tapures. Pour éliminer ces tensions, on procède à l'opération de revenu, qui permet de contrôler exactement les propriétés mécaniques de l'acier. Afin d'obtenir les valeurs maximales de dureté de la couche cémentée, et de résilience et de ténacité de la sous-couche, les pièces cémentées trempées subissent un revenu aux basses températures. Il faut faire attention au réchauffage

des pièces qui doit être conduit lentement au début du revenu, une trop brusque élévation de température pouvant produire des contraintes internes et il est conseillé d'éviter un refroidissement trop violent qui pourrait provoquer des tensions internes aussi.

IV.8 Mécanismes de chargement en hydrogène de l'acier

L'entrée de l'hydrogène dans un métal résulte de sa mise en contact avec différentes sources possibles d'hydrogène, soit d'hydrogène à l'état gazeux, soit issu d'une espèce hydrogénante (H_2O , H_3O^+ , H_2SO_4 , ...) plus précisément, ces espèces sont présentes en solution à l'état de gaz dissous ou résultent des phénomènes de réduction, appelés aussi processus de décharge cathodique de l'hydrogène et qui sont liés aux réactions de corrosion.

IV.8.1 Mécanismes classiques de chargement cathodique en milieu acide

Les processus de décharge cathodique de l'hydrogène ont fait l'objet de nombreuses études [93],[94],[95]. Lorsque le matériau est en contact avec un milieu acide, la source d'hydrogène est le proton H^+ , plus ou moins solvaté, c'est-à-dire H^+ , nH_2O (par exemple l'ion hydronium H_3O^+). Au voisinage de l'électrode, l'ion subit une réaction de désolvatation selon la réaction suivante :



trois étapes sont associées à la décharge cathodique de l'hydrogène :

- le transfert électronique à travers la double couche qui conduit à l'adsorption chimique selon l'équation dite de Volmer :



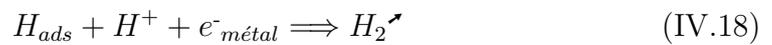
une fois adsorbé, l'hydrogène peut alors soit se recombiner pour former de l'hydrogène gazeux, soit pénétrer dans le métal :

La recombinaison des atomes adsorbés conduit au dégagement de di-hydrogène gazeux, selon deux mécanismes possibles illustrés par les deux équations suivantes :

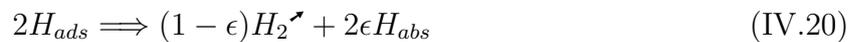
1. réaction de Tafel



2. réaction d'Heyrovsky



La pénétration dans le métal conduit à l'absorption d'une partie ϵ de l'hydrogène suivant l'équation



la figure(IV.6)résume les différentes étapes des mécanismes classiques de dégagement et de chargement de l'hydrogène au sein d'un métal[96]

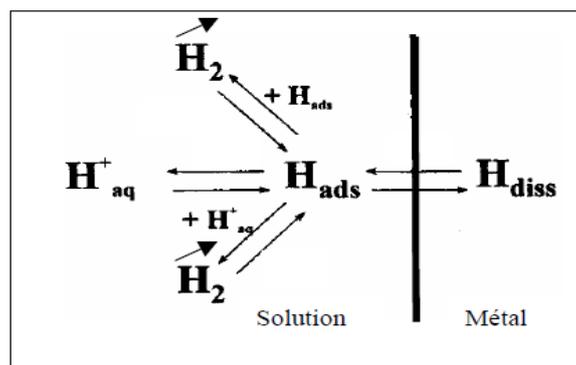
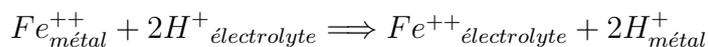


FIGURE IV.6 – Illustration des mécanismes classiques de chargement en hydrogène [96]

Quel que soit son état, le transfert de l'hydrogène en solution vers le métal est un mécanisme complexe faisant intervenir des sites présentant des niveaux d'énergie différents. De façon schématique, l'absorption de l'hydrogène peut être considérée comme un passage d'un site d'adsorption chimique en surface vers un site interstitiel au sein du métal [97] sous la forme d'un hydrogène dissous tel qu'indiqué ci-dessus. A noter également que le mécanisme de Frumkin [94] envisage un transfert global identique mais étape intermédiaire particulière en surface.

IV.8.2 Transfert protonique direct

Si la description précédente faisant appel à une étape d'adsorption préalable du proton, les travaux de Darmois [98] Galland [78] et plus récemment Crolet [99] convergent vers un autre mécanisme. Sans exclure l'étape de dégagement d'hydrogène, ils évoquent la pénétration directe du proton de la phase aqueuse vers la phase solide. La réaction globale de corrosion fait intervenir une réaction cathodique protonique, comme un échange de cations entre les deux phases solide et liquide, telle que :



La figure (IV.7) proposée par Crolet [100] reprend de manière schématique ce mécanisme de transfert protonique direct.

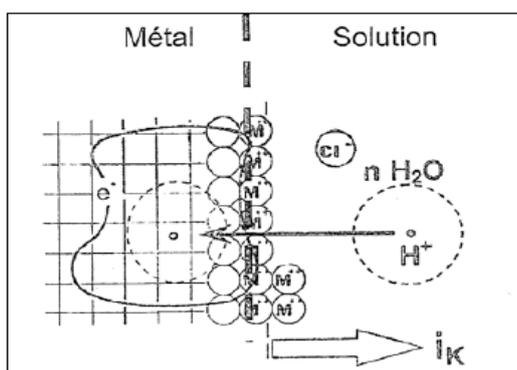


FIGURE IV.7 – Illustration du mécanisme de transfert protonique direct [100] (i_K : courant cathodique)

Sur ce schéma, le proton solvaté en solution pénètre dans le métal sans changement d'état. Le métal est en effet constitué par un édifice d'ions Fe^{2+} dont la cohésion est assurée par le nuage électronique. A noter aussi que le mécanisme de Frumkin qui fait intervenir l'association en surface puis une redissociation immédiate, revient à un transfert direct du proton.

IV.8.3 Intervention de l' H_2S en tant que promoteur d'entrée d'hydrogène

Comme les espèces AsH_3 , H_3P , SbH_3 , l' H_2S est considéré comme un promoteur d'entrée de l'hydrogène dans les matériaux. En premier lieu, rappelons qu'en solution aqueuse, H_2S se comporte comme un diacide selon les réactions acido-basiques suivantes :



En second lieu, en présence de sulfure d'hydrogène et en milieu acide, les ions ferreux issus de la réaction anodique précipitent sous la forme de sulfure de fer pour former un film en surface de l'acier :



Plusieurs mécanismes possibles ont été envisagés pour expliquer l'action des promoteurs d'entrée d'hydrogène. Les principaux mécanismes sont basés, soit sur la modification des énergies de liaison entre le métal et l'hydrogène adsorbé, soit sur le blocage des sites d'adsorption de l'hydrogène[97].

Par exemple, pour certains auteurs [101] le promoteur d'entrée d'hydrogène, dans notre cas l' H_2S , diminuerait l'énergie de liaison entre le métal et l'hydrogène adsorbé. IL en résulterait une diminution de l'énergie de barrière à franchir pour le transfert de l'hydrogène vers le métal. Ce mécanisme ne permet pas à lui seul d'expliquer l'augmentation de la perméation de l'hydrogène sous des conditions potentiostatique[96]. Plus récemment, d'autres auteurs

ont proposés que les adsorbats de sulfure se fixent sur les sites d'adsorption de l'hydrogène, abaissant ainsi la probabilité de recombinaison (Eq IV.17). La réaction d'absorption au sein du métal est alors favorisée (Eq IV.20)[102] Dans ce dernier mécanisme, l' H_2S joue le rôle de "poison", bloquant la réaction de recombinaison de l'hydrogène(Eq IV.17) en faveur de la pénétration de l'hydrogène dans le métal(Eq IV.20). Les mécanismes d'absorption de l'hydrogène en milieu H_2S basés sur le blocage de la réaction de recombinaison de l'hydrogène (Eq IV.17)sont remis en cause par la mise en évidence de l'existence d'une rétrodiffusion de l'hydrogène en surface [103]. Ce dernier point est détaillé ci-après paragraphe (IV.8.3).

Associé à la théorie du transfert protonique direct, Crolet[103] propose donc une autre voie d'absorption où les adsorbats de sulfure HS_{ads}^- apparaissent comme des catalyseurs de la réaction cathodique protonique, en favorisant électriquement la traversée de la surface par H^+ grâce à un environnement local semblable à un complexe neutre H_2S_{ads} , processus intervenant en deux temps :



Selon la théorie proposée par crolet, l'hydrogène sulfuré favorise ainsi l'absorption de l'hydrogène au sein du métal selon le mécanisme schématisé sur la figure(IV.8)

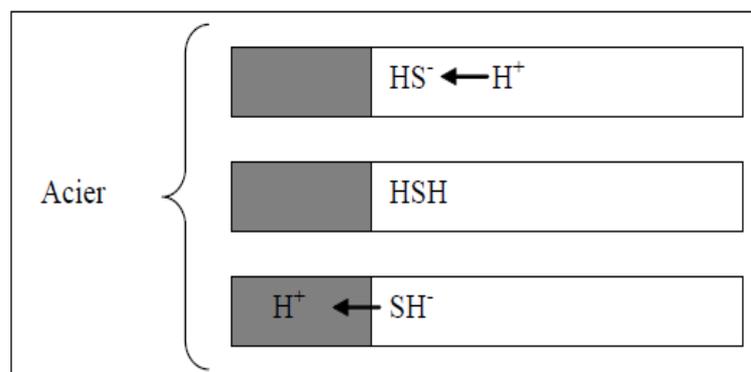


FIGURE IV.8 – Catalyse du transfert direct de proton par des adsorbats HS_{ads}^-
[103]

IV.9 Procédure de chargement en hydrogène

Plusieurs méthodes peuvent être employées pour charger des éprouvettes en hydrogène. Les plus utilisées restent le chargement cathodique et le chargement en hydrogène gazeux à chaud. La première méthode offre l'avantage d'un chargement à température ambiante, prévenant ainsi tout risque de modification microstructurale, mais présente l'inconvénient d'un chargement inhomogène et provoque la formation d'une couche superficielle d'hydrures, comme le mentionne Huez[104]. Le chargement gazeux offre lui l'avantage d'une répartition plus homogène de l'hydrogène dans les échantillons mais peut engendrer, selon la température à laquelle il est effectué et la durée du maintien à cette température, une modification de la microstructure[105].

pour cette étude, la méthode utilisée est celle du chargement cathodique. la figure (IV.9) montre le dispositif de chargement cathodique utilisé



FIGURE IV.9 – Dispositif expérimentale de chargement électrolytique d'hydrogène à température ambiante

Une cellule d'électrolyse est constituée de deux électrodes reliées à un générateur de courant continu, et d'un électrolyte. L'électrolyte est généralement une solution aqueuse acide ou basique, dans notre cas, on a utilisé une solution électrolytique avec une concentration de 0.5 M de H_2SO_4 et une densité de courant de $100\text{mA}/\text{cm}^2$.

Sous l'influence du passage d'un courant électrique, tous les conducteurs électrolytiques se décomposent. Pour un conducteur électrolytique le courant reste pratiquement nul et l'électrolyse reste invisible tant que la différence de potentiel aux bornes n'a pas atteint une valeur E_0 appelée différence de potentiel minimale (ou tension minimale) d'électrolyse .

Pour que le courant passe il faut une différence de potentiel E supérieur à E_0 , et dans notre cas on a utilisé une différence de potentiel $E=15$ volts.

Lorsqu'un courant électrique passe dans un électrolyte, des couples d'oxydoréductions naissent aux électrodes. Ainsi l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 donne naissance aux couples $2\text{H}^+/\text{H}_2$ à la cathode et $\text{O}_2 + 4\text{H}^+/2\text{H}_2\text{O}$ à l'anode. Ces deux couples reliés par un conducteur forment un élément galvanique doué de sa propre force électromotrice ou (f.e.m) de polarisation, le sens de cette force est opposé à celle d'origine extérieure que l'on utilise pour l'électrolyse, par conséquent l'électrolyse d'une solution nécessite un potentiel égal ou supérieur au potentiel de polarisation propre à la solution.

Pour les temps de chargement en hydrogène des éprouvettes, on a opté pour les durées de 24, 48 et 144 heures, pour mettre en évidence l'influence de la concentration de l'hydrogène sur la fragilisation des matériaux.

CHAPITRE

V

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

V.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus et leurs interprétations. Dans un premier temps nous discuterons les résultats obtenus pour la perte de masse en fonction de temps de chargement en hydrogène pour différents temps d'usure obtenus pour chaque dureté et par la suite nous discuteront les résultats obtenus par comparaison de la perte de masse en fonction de temps de chargement en hydrogène entre les deux duretés utilisées et on terminera par une conclusion générale.

V.2 Résultats de perte de masse obtenus

Dans notre travail, pour l'usure des échantillons, on a utilisé un dispositif comme la montre la figure ci-dessous. Le rôle de l'étau-limeur est de garantir le mouvement de va et vient et le frottement des échantillons se fait sur un papier en carbure de silicium n° 180 sous une charge de 120 N.



FIGURE V.1 – Dispositif expérimental utilisé lors de frottement.

Les figures ci-dessous présentent les profils de perte de masse mesurées pour différents temps de chargement en hydrogène (24, 48 et 144 heures) pour des duretés fixes respectivement 460 HV, 535 HV, en fonction de temps de l'usure.

V.2.1 résultats obtenus pour une dureté de 460 (HV)

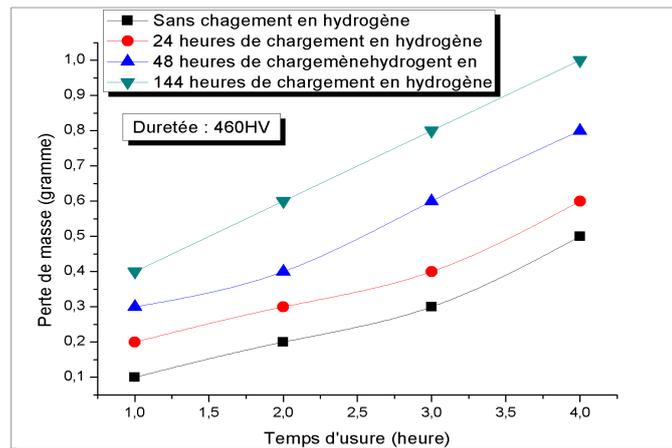


FIGURE V.2 – La variation de la perte de masse en fonction de la durée d'usure pour différents temps de chargement en hydrogène pour une dureté de 460(HV)

V.2.2 Résultats obtenus pour une dureté de 535 (HV)

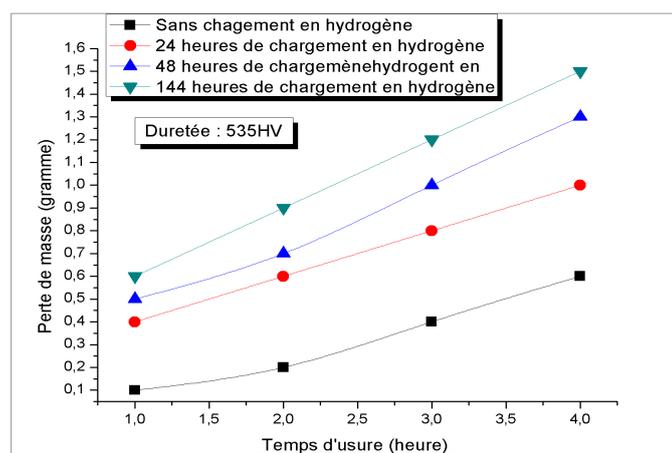


FIGURE V.3 – La variation de la perte de masse en fonction de la durée d'usure pour différents temps de chargement en hydrogène pour une dureté de 535(HV)

on observant les courbes des deux figures ci-dessous(figure V.2 et V.3), on peut déduire les remarques suivantes :

- La perte de masse augmente avec l'augmentation de la durée de l'usure, et cette croissance est remarquable pour les différents temps de chargement en hydrogène, et pour les différentes duretés utilisées. La diffusion de l'hydrogène dans la couche superficielle du matériau provoque sa fragilisation, ce qui traduit par une perte de masse importante dans les échantillons chargés en hydrogène, par rapport à ceux non chargés lors de l'usure.
- La perte de masse augmente avec la croissance du temps de chargement en Hydrogène, c'est à dire la concentration de l'hydrogène dans les matériaux diminue la résistance à la fragilisation par l'hydrogène, et cette remarque est valable pour les différentes duretés utilisées.

Discussions des résultats

Dans notre discussion, nous confrontons ces résultats obtenus avec ceux de la littérature pour discriminer parmi les mécanismes généralement proposés pour interpréter la fragilisation des revêtement anti-usure par l'hydrogène.

1- Fragilisation des métaux par l'hydrogène

Sous l'effet de chargement cathodique, l'hydrogène entre facilement dans le matériau localement au niveau des surfaces mises à nu et jouer un rôle fragilisant.

Différents modèles ont été proposés dans la littérature pour expliquer les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène.

Le premier modèle proposé dès 1940 par Zapffe et Sims [67] repose sur la recombinaison et l'accumulation de l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire sous forme gazeuse sur des défauts qui jouent le rôle de pièges. Si la sursaturation en hydrogène dans le réseau est grande, la pression d'hydrogène dans les microcavités ainsi créées peut être suffisamment élevée pour conduire à une fissuration. Ce modèle explique bien les phénomènes de fissuration interne tels que la fissuration HIC en milieu H_2S .

Les modèles suivants font intervenir l'application d'une contrainte extérieure.

Le modèle de fissuration basé sur la réduction des forces de cohésion a été introduit par Troiano[71] et développé par Oriani[72]. Il propose que l'hydrogène conditionne les ruptures de liaisons atomique en pointe de fissure agissant ainsi sur les forces de cohésion interatomique. L'hypothèse de base de ce modèle est que la rupture fragile intervient quand les contraintes locales dépassent les forces de cohésion du réseau qui sont réduites par la présence d'hydrogène.

Beachem[78] suggère que l'enrichissement en hydrogène en pointe de fissure facilite le mouvement des dislocation et les mécanismes de déformation plastique conduisant à la rupture du matériau.

Tous ces modèles expliquent le rôle de l'hydrogène sur la fragilisation des matériaux, ce qui es compatible avec nos résultats.

2- Effet de la concentration de l'hydrogène

L'influence de la concentration en hydrogène a principalement été étudiée sur l'amorçage apparent de la fissuration [106, 107]. Les résultats de la littérature s'accordent sur un diminution de la durée d'incubation de l'amorçage apparent lorsque la concentration en hydrogène augmente. Dans notre cas la diminution de la durée d'incubation de l'amorçage se traduit par une perte de masse importante.

Pour expliquer l'effet de la concentration en hydrogène dans les matériaux, Pressouyre[63] a proposé une représentation schématique qui reprend l'ensemble de ces mécanismes Figure(V.4). Cette schématisation illustre la situation en tête d'un défaut (microfissures ou défaut interne) en absence ou en présence d'hydrogène.

En l'absence d'hydrogène, il n'y a pas de fissuration puisque la contrainte totale σ_T^0 , c'est-à-dire la somme des contraintes appliquées σ_A^0 et résiduelles σ_R^0 est inférieure aux forces de cohésion du matériau σ_C^0 :

$$\sigma_T^0 = \sigma_R^0 + \sigma_A^0 < \sigma_C^0$$

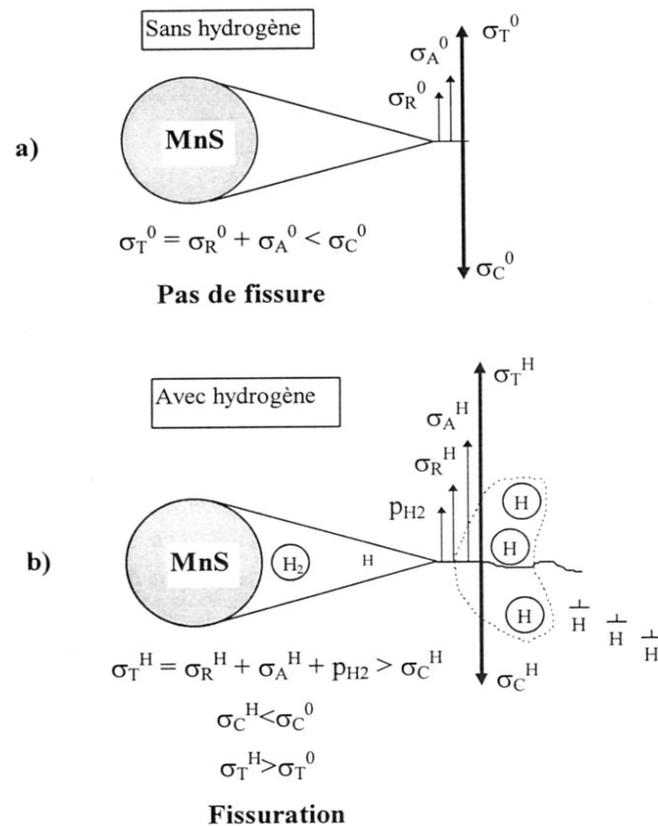


FIGURE V.4 – Critère schématique de fragilisation par l'hydrogène selon Pressouyre

En présence d'hydrogène, plusieurs phénomènes peuvent se produire simultanément ou successivement :

1. Augmentation de la contrainte appliquée σ_A^0 due à la pression d'hydrogène P_{H_2} ou à la distorsion du réseau par l'hydrogène dissous.
2. Réduction des forces de cohésion liée à la présence d'hydrogène dans la zone plastique en pointe de fissure ou à la réduction d'énergie de surface,

$$\sigma_C^H < \sigma_C^0$$

3. Interaction «hydrogène - déformation plastique » en pointe de fissure, c'est-à-dire évolution des contraintes internes σ_R^H sous l'action de l'hydrogène conduisant au dépassement de la force de cohésion

$$\sigma_T^0 < \sigma_T^H$$

La fissuration se produira lorsque la somme des contraintes appliquées ($\sigma_A^H + \sigma_R^H$) deviendra supérieure aux forces de décohésion du matériau chargé en hydrogène σ_C^H .

Pressouyre a émis l'hypothèse que la fissuration se produit à la pointe d'un défaut lorsque la concentration en hydrogène dépasse une concentration critique C_K . Par définition, la concentration critique d'un défaut C_K est la valeur atteinte par la concentration en hydrogène piégé sur ce défaut C_H , conduisant à l'initiation d'une fissure. Cette valeur est déterminante quant au degré de fragilisation.

Les figures ci-dessous présentent une comparaison entre les profils de la perte de masse en fonction de la durée de l'usure obtenus pour une dureté de 460 HV et celle de 535 HV et cela pour différents temps de chargement respectivement(24, 48 et 144 heures)

V.2.3 Résultats pour 24 heures de chargement en hydrogène

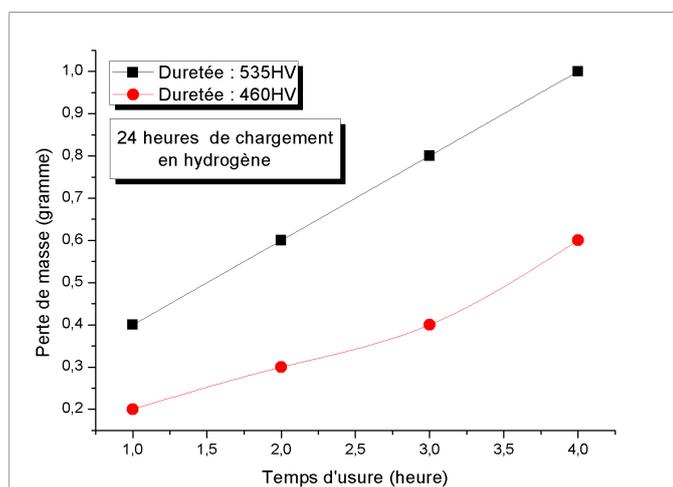


FIGURE V.5 – La variation de la perte de masse en fonction de la durée d'usure pour 24 heures de chargement en hydrogène pour les duretés 460(HV)et 535(HV)

V.2.4 Résultats pour 48 heures de chargement en hydrogène

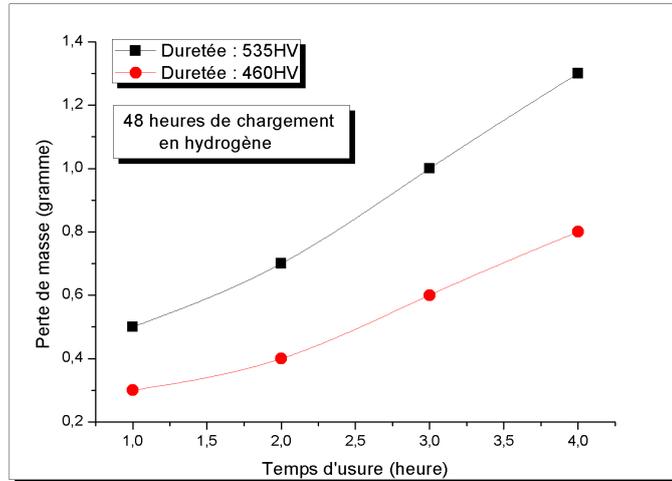


FIGURE V.6 – La variation de la perte de masse en fonction de la durée d'usure pour 48 heures de chargement en hydrogène pour les duretés 460(HV)et 535(HV)

V.2.5 Résultats pour 144 heures de chargement en hydrogène

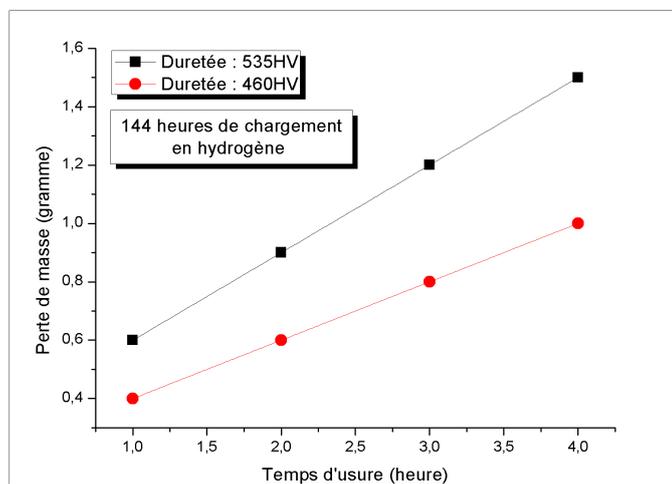


FIGURE V.7 – La variation de la perte de masse en fonction de la durée d'usure pour 144 heures de chargement en hydrogène pour les duretés 460(HV)et 535(HV)

Dans ces courbes qui présentent la perte de masse en fonction de temps de l'usure, pour différentes duretés, on remarque que La perte de masse augmente avec l'augmentation de

la dureté, c'est à dire les matériaux qui ont une grande dureté sont trop sensibles à la fragilisation par l'hydrogène, et dans notre cas cette fragilité se traduit par la perte de masse importante pour l'échantillon le plus dure pour un temps de chargement donné. Et cette remarque est valable pour les différents temps de chargement en hydrogène.

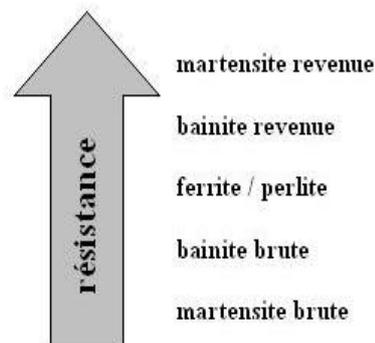
Discussions des résultats

Effet de la dureté sur la fragilisation par l'hydrogène

En ce qui concerne le rôle que joue le niveau de résistance mécanique dans le phénomène de fragilisation par l'hydrogène, il est généralement accepté que plus la dureté des aciers est élevée, plus ces aciers sont sensibles à la fragilisation par l'hydrogène [108].

Il est évident qu'il n'est pas possible de séparer le rôle de la dureté de celui de la microstructure des aciers.

Concernant les caractéristiques principales de la microstructure des aciers, on peut établir, pour un niveau de propriétés mécaniques donné, le classement des microstructures suivant par ordre de résistance à la fragilisation par l'hydrogène croissante selon Coudreuse[66].



Dans le cas de la martensite et bainite revenue, on peut dire de façon simplifiée que la résistance des aciers à la fragilisation par l'hydrogène augmente avec la température croissante de revenu. Ce classement est justifié en considérant les concepts de piège et de concentration critique en hydrogène.

La structure martensitique brute fait apparaître un niveau des contraintes résiduelles très élevé. De plus il s'agit d'une structure qui contient de nombreux défauts structuraux ce qui signifie que, d'une part la quantité absorbée de l'hydrogène peut être assez importante, et d'autre part que la concentration critique peut être facilement dépassée localement.

En ce qui se concerne le carbone, sa teneur élevée peut faciliter la pénétration de l'hydrogène dans l'acier et donc la teneur en hydrogène peut augmenter pour les aciers contenant plus de carbone, à conditions égales [109]

Dans notre cas les échantillons sont soumis au traitement de carbonituration, donc y a présence de carbone dans l'acier. La différence de duretés des échantillons, se traduit par la différence en teneur de carbone, c'est à dire que l'échantillon le plus dure contient une teneur de carbone plus que l'échantillon le moins dure, ce qui implique que la perte de masse augmente avec l'augmentation de la dureté du matériau.

Conclusions générales

La Fragilisation par Hydrogène est à l'origine de la dégradation de certains équipements au contact de l'hydrogène. Bien que ce phénomène soit complexe et, à l'heure actuelle, difficile à prédire et à prévenir, la compréhension des mécanismes sous-jacents est un enjeu industriel majeur pour le développement d'une économie énergétique basée sur l'hydrogène, ce qui justifie la multiplicité des études menées sur le sujet.

Dans ce contexte, l'objectif de notre étude était, d'une part, d'étudier la sensibilité des revêtements anti-usure à l'hydrogène et, d'autre part, de voir les paramètres qui influent sur la résistance des revêtement anti-usure à la fragilisation par l'hydrogène.

Cette étude a comporté principalement trois phases.

La première a permis de mettre en évidence la sensibilité de revêtement anti-usure à la fragilisation par l'hydrogène. Cette étude, effectuée au moyen d'essai d'usure, a montré que la perte de masse est importante dans les échantillons chargés en hydrogène par rapport a ceux qui sont pas chargés, et cela pour les différentes duretés utilisés.

La deuxième phase a permis de mettre en évidence l'effet de concentration de l'hydrogène dans les acier sur la fragilisation par l'hydrogène. Pour des durées de (24, 48 et 144 heures) de chargement en hydrogène, et par l'essai d'usure, les résultats montrent que la perte de masse est proportionnelle à la concentration de l'hydrogène dans le matériau. Cela veut dire, plus la concentration de l'hydrogène dans le matériau est grande, plus le matériau est sensible à la fragilisation par l'hydrogène, et cela valable pour toutes les duretés utilisés.

Enfin, nos résultats ont montré que les échantillons qui ont des duretés plus élevés sont plus sensible à la fragilisation par l'hydrogène. Dans notre cas nos échantillons sont soumis au traitement de carbonitruration à 920°C ce qui a engendré des défauts dans le matériau, et de carbone à la surface de matériau. Et comme le matériau le plus dure contient plus de défaut et plus de carbone à la surface, donc plus sensible à la fragilisation par l'hydrogène.

Du point de vue industriel, nos résultats montrent que les revêtements anti-usure est à utiliser avec un compromis entre la dureté et les sollicitations mécaniques qu'on doit soumettre le revêtement. Plus les sollicitations mécaniques sont grandes, plus il faut une grande dureté, plus la dureté est grande plus la fragilisation par l'hydrogène est grande, plus la dureté est faible, plus l'usure est grande.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Groupe de recherche sur l'usure des matériaux industriels, *Glossaire des termes et définitions dans le domaine du frottement. de l'usure et de la lubrification*, Organisation de coopération et de développement économique, Paris, 1969, page 181
- [2] CHUNG Y.-W., HOMOLA AM- and STREET G.B *Surface Science Investigations in Tribology : Experimental Approaches*, ACS Symposium Series 485, American Chemical Society, Washington, 1992, page 253.
- [3] VINGSBO.O, *Fundamentals of Friction and Wear. Engineered Materials for Advanced Friction and Wear Applications : Conference Proceedings*, Edited by F.A. Smidt and P.J. Blau Published by ASM International, Ohio, 1998, pages 1-9.
- [4] DOWSON D., *Tribology before Columbus, Lubrication Engineering*, vol. 29, no. 6, 1973, pages 245-252
- [5] ZUM GAHR K.H., *Microstructure and Wear of Materials*, Tribology Series 10, Elsevier Science Publishers, New-York, 1987, page 560
- [6] DOWSON D., *Progress in Tribology : A Historical Perspective, New Directions in Tribology*, First World Tribology Congress organized by Imech.E. Mechanical Engineering Publications Limited, London, Sept. 1997, page 20.
- [7] D.DOWSON *History of Tribology*, Longman Group Limited, London. 1979, page 677 .
- [8] J. FRENE, *La tribologie de l'antiquité à nos jours*, Mécanique et Industrie, Vol. 2, 2001, pages.263-282

- [9] S. DESCARTES, Y. BERTHIER, *Rheology and flows of solid third bodies : background and application to a MoS_{1.6} coating*, *Wear* 252, 2002, pages 546-556
- [10] M. GOUIDER, *The third-body approach : a mechanical view of wear*, *Wear* 100, 1984, pages 437-452
- [11] M. CARTIER, P. KAPSA, *Usure des contacts mécaniques – Eléments de tribologie*, Techniques de l'Ingénieur BM5066, 2001, pages 1-13
- [12] S. DESCARTES, Y. BERTHIER, *Frottement et usure étudiés à partir de la rhéologie et des débits de 3ème corps issu d'un revêtement de MoS_x (2001)*, *Matériaux et Techniques*, Vol. 1-2, pages 3-12.
- [13] G. ZAMBELLI, L. VINCENT, *Matériaux et Contacts – une approche tribologique (1998)*, Presses polytechniques et Universitaires Romandes.
- [14] HUZCHINGS I.M., *Tribology : Friction and Wear of Engineering Materials*, CRC Press. Boca Raton. 1992, page 273
- [15] D.LANDOLT, *Corrosion et chimie de surface des métaux*, *Traité des matériaux* 12. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1993, page 552
- [16] M. F. ASHBY, S. LIM et J. BRUNTON, *The effects of sliding conditions on the dry friction of metals*, *Acta Metallurgica*, vol. 37, no Issue 3, pages 767–772, march 1989.
- [17] M. F. ASHBY, S. LIM et J. BRUNTON, *Wear-mechanism maps*, *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 24, no Issue 5, pages 805–810, may 1990
- [18] J. ARCHARD, *The temperature of rubbing surfaces*, *Wear*, vol. 2, pages 438–455, 1956.
- [19] S. FOUVRY, P. KAPSA et L. VINCENT *Quantification of fretting damage*, *Wear*, vol. 200, pages 186–205, 1996.
- [20] J.-M. GEORGES, *Frottement Usure et Lubrification*, Editions Eyrolles, 2000.
- [21] K. Z. GAHR, *Transition from static to kinetic friction of unlubricated or oil lubricated steel/steel, steel/ceramic and ceramic/ceramic pairs*, *Wear*, vol. 255, no Issue 1-6, pages 365–375, 2003.
- [22] B. BHUSHAN, *Modern Tribology Handbook*, CRC Press, 2001.
- [23] K. Z. GAHR, *Wear by hard particles*, *Tribology International*, vol. 31, no 10, pages 587–596, October 1998.

- [24] L.PAWLOWSKI *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, John Wiley & Sons, Ltd., England, 1995, pages 198-199
- [25] R.W. SMITH, R.NOVAK, *Advances and Application in US Thermal Spray Technology and Materials*, Powder Metallurgy International, 3 (1991), pp147-165
- [26] P.BENABEN, chromage. *techniques de l'ingénieur*, 2006, vol.M 1615, page 30.
- [27] S.AUDISON, M. CAILLET, A.GALERIE et H.MAZILLE, *Revêtement et traitement de surface*. Presse polytechniques et Universitaires Romandes, ISBN 2-88074-405-9, 1999.
- [28] A.GALERIE. *Traitements de surfaces en phase vapeur*. Mécanique et ingénierie des matériaux, PARIS : Lavoisier ISBN 2-7462-0420-7, 2002
- [29] D.GHIGLIONE, C.LEROUX et C.TOURNIER, *Nitruration, nitrocarburation et dérivés*. Techniques de l'ingénieur, 2006, vol M 1227, page 44.
- [30] Handbook of Chemistry and Physics 58^{ème} edition, ISBN 0849304849, (1977-78).
- [31] A. GALERIE, *Traitements de surfaces en phase vapeur*, Hermès Science, ISBN 2-7462-0420-7, (2002).
- [32] J.FONTAINE, *Elaboration, caractérisation et tribologie de couches minces DLC pour la lubrification des mécanismes spatiaux*, Thèse de doctorat, Ecole centrale de lyon, 2000.
- [33] A.BILLARD et F.PERRY *Pulvérisation cathodique magnétron*, Techniques de l'ingénieur, 2006, vol. M 1654 page 17.
- [34] A. PRONER, *Revêtements par projection thermique*, Techniques de l'Ingénieur, Vol.(MD3), M1645, pages 11-12
- [35] P. FAUCHAIS, A. VARDELLE, B. DUSSOUBS, *Quo Vadis Thermal Spraying ?*, Thermal Spray Technology, Vol.10 (No.1), 2001, pages 44-66.
- [36] Site Internet *Air Products and Chemical, Inc* : www.thrmalspraybasicsairproducts.com
- [37] B. ARSENAULT, J.G. LEGOUX, H. HAWTHORNE, *HVOF Process Optimization for the Erosion Resistance of WC-12Co and WC-10Co-4Cr Coatings* : New Surfaces for a New Millennium, (Ed.) C.C Berndt, K.A. Khor, E. Lugscheider, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (2001), pages 1051-1060
- [38] M. LEYLAVERGNE, *Rechargement par plasma d'arc transféré de substrats d'alliages (base fer et base nickel) recouverts de films métalliques déposés par coulage en bande*, Thèse de l'Université de Limoges, 1999

- [39] M.L. THORPE *Thermal Spray Applications*, Advanced Materials and Processes, Vol. 10, 1988, pages 69-75
- [40] SITE INTERNET de Gordon England : www.gordonengland.co.uk
- [41] TAFE Incorporated, Model Arc jet 9000, Arc Spray System, Concord, N.H (USA), 1995
- [42] P.GOUDEAU, L.VANDENBULCKE, C.MET, M.I.DE BARROS, P.ANDREAZZA, D.THIAUDIERE et M.GAILHANOU, *X-Ray diffraction analysis of residual stresses in smooth fined grain diamond coatings deposited on TA6V alloys*, Surface and coatings technology, 2005, vol 200, pages 170-173.
- [43] M. MELLALI, *Influence de la rugosité et de la température de surface du substrat sur l'adhérence et les contraintes résiduelles au sein de dépôts d'alumine projetés par plasma*, thèse de l'Université de Limoges, 1994
- [44] CRISTINA IULIANA. *Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène*, thèse de l'Université de Bordeaux et de l'Université Polytechnique de Bucarest, 2008
- [45] CHENE J., BRASS A. M. *Interaction hydrogène – métal. In Corrosion sous contrainte - phénoménologie et mécanismes. Bombannes 1990*. Ed. D. Desjardins et R. Oltra, Les Editions de Physique, 1992, pages.159-210.
- [46] ORIANI R. A. In *Hydrogen in Metals*. Proceeding Symposium, Ohio, USA, 1967, p.32.
- [47] SEHILI M. *Rôle de l'hydrogène, introduit à haute température, sur les propriétés mécaniques des alliages fer-nickel-carbone, ainsi que sur la transformation martensitique*. Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale, Paris 1993.
- [48] FAST J. D. *Interaction of Metals and Gases*. Mac MILLAN Press, London, 1971, page 15.
- [49] GIBALA R. *Internal friction in Hydrogen-charged Iron*. Transactions Metal Society AIME 239, 1967, page 1574-1585.
- [50] ENGEL N. N., JOHNSTON J. E. In *Hydrogène dans les métaux*. Paris, 1972, page 60
- [51] KHODOSOV E. F., SHEPILOV N. A., KURISHCO V. I. In *Hydrogène dans les métaux*, Paris, 1972, page 57.
- [52] A.M. BRASS, J. CHÈNE et L. COUDREUSE, *Fragilisation des aciers par l'hydrogène : étude et prévention*, Techniques de l'ingénieur, volum M175, pages 8-9.

- [53] HABASHI M., GALLAND J. *Considérations sur la fragilisation par l'hydrogène des aciers inoxydables austénitiques*. Mém. Sc., Revue de Métallurgie, 1982, p.315.
- [54] ORIANI R. *The diffusion and trapping of hydrogen in steel*. Acta Met. vol.18, no.1, 1970, pages.147-157.
- [55] LOUTHAN M. R., DERRICK R. G. *Hydrogen transport in austenitic stainless steel*. Corros. Sci. vol.15, no.6-12, 1975, pages.565-570.
- [56] SOZANSKA M. *Etude des phénomènes provoqués par l'hydrogène à l'aide des méthodes d'analyse d'images en relation avec la microstructure et la morphologie de rupture, d'aciers A508.3 et Z2CND 22 05, et d'alliage Fe-Ni*. Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale Paris, 1997.
- [57] JARZEBOWSKI Z. M. *Dyfuzja w metalach*. Wydawnictwo Slask, Katowice, Poland, 1975.
- [58] FRANÇOIS D., PINEAU A., ZAOUI A. *Comportement mécanique des matériaux. Volume 1*. In Traité des Nouvelles Technologies, Série Mécanique. Ed. Hermes, Paris, 1991. page 508.
- [59] DONOVAN J. A. *Accelerated evolution of hydrogen from metals during plastic deformation*. Met. Trans. 7A, 1976, page 1677.
- [60] BRASS A. M., CHANFREAU A., CHENE J. In *Hydrogen effects on materials*. Jackson Lake, Moran Wyoming, USA, 1989.
- [61] TISON P., BROUDEUR R., FIDELLE J. P., HOCHEID B. In *Hydrogène dans les métaux*. Paris, 1972.
- [62] JOHNSON W. H. *Proceedings of the Royal Society 158*, 1875, page 168.
- [63] PRESSOUYRE G. M. In *3^{ème} Congrès International Hydrogène et Matériaux*. Paris, 1982. Vol. 1, page 461.
- [64] FIDELLE J. P., AZOU P. Y. In *4th International Conference on Hydrogen Effects On Material Behaviour*. Jackson Lake Lodge, Moran Wyoming, USA, 1989.
- [65] HIRTH J. P., JOHNSON H. H. *Hydrogen problems in energy related technology*. Corrosion 32, 1976, page 3-26.
- [66] COUDREUSE L. *Fragilisation par l'hydrogène et corrosion sous contrainte*. In *Corrosion sous contrainte - phénoménologie et mécanismes. Bombannes 1990*. Ed. D. Desjardins et R. Oltra, Les Editions de Physique, 1992., pages 397-424.

- [67] ZAPFFE C. A., SIMS C. E. *Metals and Alloys*2,1940, page 145.
- [68] PETCH N. J. *Phil. Mag.*1, 1956, page 331.
- [69] PRESSOUYRE G. M., DOLLET J., VIEILLARD-BARON B. *Development of knowledge about the embrittlement of steels by hydrogen* Mem. Sci. Rev. Met. vol.79, n°4, 1982, pages 161-176.
- [70] TROIANO A.R *TransASM* 52, 1960, page 54.
- [71] ORIANI R. A. *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*.In R. Gibala and R. F. Heheman Eds. ASM, 1984.
- [72] FIDELLE J. P. In *IV. Int. Conf. Hydrogen and Materials*.Peking, 1988, page 746.
- [73] HASMIMOTO M., LATANISION R. J. *The role of dislocations during transport of hydrogen in hydrogen embrittlement of iron*.Met. Trans. 19A, 1988, pages 2799-2803.
- [74] BASTIEN P., AZOU P. *Influence de l'écrouissage sur le frottement intérieur de fer et de l'acier, chargé ou non en hydrogène*.C. R. Ac. Sc. 232, Paris, 1951, page 1845.
- [75] KIMURA H., MATSUI H. *Mechanism of hydrogen-induced softening and hardening in iron*.Scripta Met. vol.21, n°3, 1987, pages 319-324.
- [76] STROH A. N *Adv. Phys.*6, 1957, page 418.
- [77] BEACHEM C. D. *New model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen embrittlement)*.Metall. Trans. 3A, 1972, pages 437-451.
- [78] GALLAND J. *Absorption de l'hydrogène dans les aciers : pénétration cathodique et conséquences mécaniques*.Thèse de doctorat es sc., Université Paris VI, 1968.
- [79] BIRNBAUM H. K., GROSSBECK M., GAHR S., BERNSTEIN I. M., THOMPSON A. W. In *Hydrogen in Metals*,ASM Metals Park, Ohio, 1973,page 303.
- [80] KAMASHI K. *Trans. ISIJ*18,1978, page 485.
- [81] HYSPECKA L., MAZANEC K. *Vodíková krehkost konstrukčních ocelí o vyšších parametrech*.Academia Praha, 1978.
- [82] BRASS (A.M.) et COLLET-LACOSTE (J.). *Surface phenomena on pure iron during electrochemical permeation tests*.Hydrogen Transport and Cracking in Metals. Éd. A. Turnbull, The Institute of Materials, (1995) pages 142-54.
- [83] BRASS (A.M.), CHÊNE (J.) et PIVIN (J.C.). *Influence of nitrogen ion implantation on hydrogen permeation in an extra mild steel*.J. Mat. Sci., 24 (1989) page 1693-99.

- [84] GALIS (M.F.), PETELOT (D.), DAUPTAIN (J.L.) et SULMONT (A.). *Action of copper on hydrogen induced cracking resistance of steels*. Corrosion 87 - NACE, Paper 57 (1987).
- [85] TISON (P.). *Influence de l'hydrogène sur le comportement des métaux*. Thèse de l'université de Paris 6, Rapport CEA R 5240 (1984).
- [86] BARTHELEMY (H.). *Influence of gaseous impurities in hydrogen embrittlement of Cr-Mo steels*. 3rd Int. Conf. on Hydrogen and Materials. Chatenay Malabry - France (juin 1982).
- [87] API- American Petroleum Institute - publication n° 946.
- [88] BOCQUET (P.), COUDREUSE (L.) et CHEVIET (A.). *Les nouveaux aciers 2.5 et 3 % de chrome, 1 % de molybdène, 0,25 % de vanadium pour les appareils contenant de l'hydrogène sous pression*. Huitièmes journées d'études sur les appareils contenant de l'hydrogène sous pression - AFIAP Paris (oct. 1995).
- [89] BARTHELEMY (H.). *How to select steels for compressed and liquefied hydrogen equipment. Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry pressure vessel service*. Éd. M. Prager, The Materials Properties Council (1993) pages 173-78.
- [90] COUDREUSE (L.), ZMUDZINSKI (C.), CHARLES (J.) et CADIOU (L.). *Carbon manganese steels for sour service : improvement of HIC and SSC resistance*, Interaction of steels with hydrogen in petroleum industry pressure vessel service. Éd. M. Prager, The Material Properties Council (1993) page 193-202.
- [91] GILLES OLIVE. *Chimie des matériaux*, 3^{ème} Edition 2005, pages 47-48
- [92] GHILION.D, LEROUX.C, TOURNIER.C. *cémentation.carbonitruration*, techniques de l'ingénieur, volume M1226, pages 8-13.
- [93] BOKRIS J.O.M, MAUSER H. *the kinetics of the evolution and dissolution of hydrogen electrodes*. Corr.J.Chem ;1971, vol.37, pages 475-488.
- [94] FRUMKIN A.N. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Intersc.publ.,1963, vol.3,page.375.
- [95] PARSONS.R. *general equation for the kinetics of electrode processes*. Trans Faraday Soc,1951, vol.47, pages 1331-1344.

- [96] PROTOPOPOFF E, MARCUS P. *Surface effects on hydrogen entry into metals*. In : MARCUS P. corrosion mechanisms in theory and practice. 2nd ed. New York, USA : Marcel Dekker, 2002, pages 53-96
- [97] BRASS A.M, CHENE J; COUDREUSE L. *Fragilisation des aciers par hydrogène : mécanismes*. techniques de l'ingénieur 2000, vol.M176, page 12.
- [98] DARMOIS E et G. *Electrochimie théorique*, Paris : Masson Edition, 1960, page 132.
- [99] CROLET J-L; MAISONNEUVE G. *Construction of a universal scale of severity for hydrogen cracking*, NACE Corrosion 00 conference, Orlando USA, paper n°127, 2000, pages 127/1-127/26.
- [100] CROLET J-L. *vers un mécanisme unifié des diverses manifestations de l'hydrogène en corrosion aqueuse des aciers*, la revue de métallurgie, 2004, vol.101, n°12, page 132.
- [101] NEWMAN J.F; SHREIR L.L. *role of hydrides in hydrogen entry into steel from solution containing promoters*. Corrosion Science, 1996, vol.9, n°8, pages 631-641.
- [102] IYER R.N; TAKEUCHI I; ZAMANZADEH M; PICKERING H.W. *hydrogen sulfide effect on hydrogen entry into iron. A mechanistic study*. Corrosion, 1990, vol.46, n°6, pages 460-468.
- [103] CROLET J-L. *réinterprétation des mesures de perméation d'hydrogène*. Revue de Métallurgie, 2001, CIT/SGM98, n°5, pages 501-518.
- [104] HUEZ.J *Influence de l'hydrogène sur les mécanismes d'endommagement du Titane α et d'un alliage de Titane α/β* . PhD thesis, université de technologie de Compiègne, 1996.
- [105] ZHANG.D.X, EVANS.D.J, BAESLACK.W.A, et FRASER.H.L, *Effect of long term aging on the microstructural stability and mechanical properties of Ti-6Al-2Cr-2Mo-2Sn-2Zr alloy*. Materials Science and Engineering, 334A, pages 300-311, 2003
- [106] CASSAGNE T., FLEURY B., VAILLANT F. et al. *An update on the influence of hydrogen on the PWSCC of nickel base alloys in high temperature water*. Eighth international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors, Amelia Island, Florida, august 22-26 1997, vol 1 . La Grange Park, Illinois American Nuclear Society, 1997 . pages 307-315 .
- [107] JACKO R., ECONOMY G., PEMENT F. *The influence of dissolved hydrogen on primary water stress corrosion cracking of Alloy 600 at PWR steam generator operating*

- temperatures*. Fifth international symposium on environmental degradation of materials in nuclear power systems-water reactors, Monterey, California, 1991 . Houston, Texas : National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1991 . p 613-620 .
- [108] CHAKRAVARTTY J. K., SINHA T. K., ASUNDI M. K. *VI. Int. Conf. on Fracture*. New Delhi, 1984, Vol. 4, page 2419.
- [109] YOSHINO Y. *Corrosion* vol.38, n°3, 1982, pages 156-167.