

Robert Lévêque

# TRAITEMENTS ET REVÊTEMENTS DE SURFACE DES MÉTAUX

DUNOD

## Chez le même éditeur



*Aide-mémoire de traitement  
de surface des aciers*  
Alain Queruel  
512 pages

Conseiller éditorial : Michel Colombié

Illustration de couverture : quka/shutterstock.com

Mise en pages : Nord Compo

© Dunod, 2007, 2022  
11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff  
[www.dunod.com](http://www.dunod.com)

ISBN 978-2-10-083944-5

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

# AVANT PROPOS

---

Les traitements et revêtements de surface constituent actuellement un des moyens essentiels pour améliorer les propriétés fonctionnelles des métaux, notamment la résistance à l'oxydation et à la corrosion, la tenue à la fatigue sous toutes ses formes (fatigue mécanique, fatigue thermique, fatigue de surface), l'isolation thermique, la conductivité électrique, la résistance au frottement et à l'usure, sans oublier la couleur et l'aspect, la biocompatibilité ou l'adhésion d'une autre classe de matériaux (céramique ou polymère). Ils représentent en 2017 entre 8 et 9 % du chiffre d'affaires global de la sous-traitance industrielle du travail des métaux et jusqu'à 15 % si l'on compte leur part dans les ateliers intégrés. Il existe une très grande variété de techniques dont certaines, et non des moindres, sont actuellement menacées par l'évolution des normes européennes sur le plan environnemental, ainsi que par la mise en place progressive de nouvelles réglementations, par exemple celles qui laissent subsister sur les produits du chrome hexavalent ou celles qui utilisent des sels de cadmium. Ces techniques sont interdites depuis septembre 2017 et font l'objet d'autorisation de poursuite dans certains secteurs industriels pour lesquels des solutions de substitution n'ont pas encore été trouvées. Par ailleurs, l'utilisation des métaux lourds toxiques est soumise à des restrictions de plus en plus fortes.

Parmi les différents procédés de traitements de surface, il est possible de distinguer quatre familles : les traitements de transformation structurale d'origine mécanique ou thermique, les traitements de diffusion ou thermochimiques, les traitements de conversion et les revêtements. Les principaux secteurs d'activité sont l'automobile, le bâtiment, les travaux publics, la mécanique, l'aéronautique et le spatial, l'armement, le matériel électrique et le biomédical.

Le but du présent ouvrage est de décrire les différentes filières de traitements et revêtements de surface à partir des propriétés fonctionnelles améliorées en s'appuyant sur de nombreux exemples industriels. L'amélioration de ces propriétés est directement fonction de la santé interne des dépôts ou des couches superficielles modifiées par le traitement et les différents moyens de contrôle destructifs et non destructifs seront évoqués. Le document abordera dans un dernier chapitre l'aspect technico-économique et environnemental, ainsi que les critères de choix avec des exemples d'application empruntés aux principaux domaines de l'industrie préalablement évoqués.

□ **Public concerné par cet ouvrage**

- Ingénieurs métallurgistes et mécaniciens appartenant notamment aux bureaux d'études et des méthodes, aux services de maintenance, centres techniques, centres de recherche, services métallurgiques confrontés à des critères de choix de solutions matériaux pour satisfaire à un cahier des charges donné;
- Ingénieurs mécaniciens et concepteurs de biens d'équipement dont la finalité est de trouver les solutions matériaux et leurs combinaisons, ainsi que leur mise en œuvre, pour permettre de garantir à leurs clients un fonctionnement sans défaillance critique et optimisé des pièces ou ensembles commercialisés;
- Étudiants des universités et écoles d'ingénieurs engagés dans les filières matériaux;
- Responsables industriels confrontés à des problèmes de choix de filières de traitements de surface en conformité avec les normes environnementales et la mise en place progressive de nouvelles réglementations.

# TABLE DES MATIÈRES

---

|                                                                  |            |
|------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Avant propos</b>                                              | <b>V</b>   |
| <b>Table des matières</b>                                        | <b>VII</b> |
| <b>1 • Définition et critères fonctionnels des surfaces</b>      | <b>3</b>   |
| 1.1 Propriétés spécifiques des surfaces                          | 3          |
| 1.2 Critères fonctionnels des surfaces industrielles             | 16         |
| 1.3 Bibliographie                                                | 23         |
| <b>2 • Propriétés des surfaces industrielles</b>                 | <b>25</b>  |
| 2.1 Introduction                                                 | 25         |
| 2.2 Aspect, coloration                                           | 26         |
| 2.3 Réactivité                                                   | 27         |
| 2.4 Biocompatibilité                                             | 28         |
| 2.5 Résistance au frottement et à l'usure                        | 29         |
| 2.6 Résistance à la corrosion et à l'oxydation                   | 35         |
| 2.7 Résistance à la dégradation par usure et corrosion           | 44         |
| 2.8 Résistance à la fatigue                                      | 50         |
| 2.9 Bibliographie                                                | 54         |
| <b>3 • La propreté de surface</b>                                | <b>57</b>  |
| 3.1 Rappel de la définition d'une surface industrielle           | 57         |
| 3.2 Définition d'une surface propre                              | 59         |
| 3.3 Les principales opérations de préparation de surface         | 59         |
| <b>4 • Évaluation de la propreté de surface</b>                  | <b>61</b>  |
| 4.1 Évaluation par des méthodes de contrôle courant ou d'atelier | 61         |
| 4.2 Évaluation par des techniques de laboratoire                 | 63         |
| 4.3 Bibliographie                                                | 70         |
| <b>5 • L'opération de dégraissage</b>                            | <b>73</b>  |
| 5.1 Choix du mode de dégraissage                                 | 73         |
| 5.2 Dégraissage en phase solvant organique                       | 76         |

|           |                                                                                           |            |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.3       | Dégraissage chimique en phase aqueuse                                                     | 79         |
| 5.4       | Dégraissage assisté par ultrasons ou par le vide                                          | 90         |
| 5.5       | Dégraissage par vapeur sèche                                                              | 91         |
| 5.6       | Dégraissage par fluide cryogénique                                                        | 92         |
| 5.7       | Dégraissage par fluide supercritique                                                      | 94         |
| 5.8       | Dégraissage assisté par plasma froid                                                      | 97         |
| 5.9       | Évaluation de la qualité du dégraissage                                                   | 100        |
| 5.10      | Bibliographie                                                                             | 103        |
| <b>6</b>  | <b>• L'opération de décapage</b>                                                          | <b>105</b> |
| 6.1       | Décapage chimique                                                                         | 106        |
| 6.2       | Décapage électrolytique                                                                   | 120        |
| 6.3       | Décapage mécanique des surfaces métalliques                                               | 121        |
| 6.4       | Bibliographie                                                                             | 127        |
| <b>7</b>  | <b>• L'opération de polissage</b>                                                         | <b>129</b> |
| 7.1       | Polissage mécanique                                                                       | 129        |
| 7.2       | Polissage électrolytique                                                                  | 132        |
| 7.3       | Polissage chimique                                                                        | 135        |
| 7.4       | Bibliographie                                                                             | 136        |
| <b>8</b>  | <b>• Historique et enjeux</b>                                                             | <b>139</b> |
| 8.1       | Historique des traitements et revêtements de surface                                      | 139        |
| 8.2       | Enjeux des revêtements et traitements de surface                                          | 142        |
| 8.3       | Bibliographie                                                                             | 145        |
| <b>9</b>  | <b>• Classification des traitements et revêtements de surface</b>                         | <b>147</b> |
| 9.1       | Traitements de surface par transformation structurale<br>d'origine mécanique ou thermique | 148        |
| 9.2       | Traitements par diffusion                                                                 | 149        |
| 9.3       | Traitements de conversion                                                                 | 150        |
| 9.4       | Les revêtements                                                                           | 153        |
| 9.5       | Bibliographie                                                                             | 158        |
| <b>10</b> | <b>• Revêtements obtenus en voie liquide</b>                                              | <b>161</b> |
| 10.1      | Dépôts électrolytiques                                                                    | 161        |
| 10.2      | Dépôts chimiques                                                                          | 194        |
| 10.3      | Bibliographie                                                                             | 201        |
| <b>11</b> | <b>• Revêtements obtenus en bains fondus</b>                                              | <b>205</b> |
| 11.1      | Dépôt par immersion dans un métal fondu                                                   | 205        |

|           |                                                                                   |            |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 11.2      | Dépôt par immersion dans un bain de sel fondu                                     | 212        |
| 11.3      | Autres dépôts par voie liquide réalisés à chaud                                   | 214        |
| 11.4      | Bibliographie                                                                     | 217        |
| <b>12</b> | <b>• Revêtements obtenus en phase gazeuse</b>                                     | <b>219</b> |
| 12.1      | Dépôts chimiques en phase vapeur                                                  | 219        |
| 12.2      | Dépôt physique en phase vapeur (PVD)                                              | 226        |
| 12.3      | Propriétés des dépôts PVD, PACVD                                                  | 233        |
| 12.4      | Bibliographie                                                                     | 241        |
| <b>13</b> | <b>• Projection à chaud, rechargement , procédés divers</b>                       | <b>243</b> |
| 13.1      | Projection à chaud                                                                | 243        |
| 13.2      | Rechargement                                                                      | 252        |
| 13.3      | Procédés divers                                                                   | 260        |
| 13.4      | Bibliographie                                                                     | 264        |
| <b>14</b> | <b>• Les traitements par transformation structurale</b>                           | <b>269</b> |
| 14.1      | Transformation structurale d'origine mécanique                                    | 269        |
| 14.2      | Transformation structurale d'origine thermique                                    | 280        |
| 14.3      | Bibliographie                                                                     | 292        |
| <b>15</b> | <b>• Les traitements de diffusion</b>                                             | <b>295</b> |
| 15.1      | Cémentation                                                                       | 296        |
| 15.2      | Carbonitruration                                                                  | 307        |
| 15.3      | Nitruration                                                                       | 309        |
| 15.4      | Oxydation                                                                         | 319        |
| 15.5      | Implantation ionique                                                              | 324        |
| 15.6      | Bibliographie                                                                     | 330        |
| <b>16</b> | <b>• Les traitements de conversion</b>                                            | <b>335</b> |
| 16.1      | Les traitements de conversion par voie chimique                                   | 335        |
| 16.2      | Traitements de conversion<br>par voie électrochimique                             | 349        |
| 16.3      | Oxydation anodique                                                                | 351        |
| 16.4      | Traitements de conversion par voie sèche                                          | 364        |
| 16.5      | Bibliographie                                                                     | 373        |
| <b>17</b> | <b>• Introduction aux contrôles des traitements<br/>et revêtements de surface</b> | <b>379</b> |
| 17.1      | Objectifs de l'opération de contrôle                                              | 379        |
| 17.2      | Les différents moyens de contrôle                                                 | 381        |

|                                                           |            |
|-----------------------------------------------------------|------------|
| <b>18 • Contrôle analytique</b>                           | <b>383</b> |
| 18.1 Rappel des principales techniques d'analyse          | 383        |
| 18.2 Exemples d'application des techniques d'analyse      | 387        |
| 18.3 Bibliographie                                        | 393        |
| <b>19 • Contrôle topographique et géométrique</b>         | <b>395</b> |
| 19.1 Contrôle de la rugosité                              | 395        |
| 19.2 Contrôle de l'aspect et de la brillance              | 398        |
| 19.3 Bibliographie                                        | 401        |
| <b>20 • Contrôle mécanique</b>                            | <b>403</b> |
| 20.1 Contrôle de la dureté                                | 403        |
| 20.2 Évaluation des contraintes résiduelles               | 409        |
| 20.3 Bibliographie                                        | 417        |
| <b>21 • Contrôle de l'épaisseur et de l'adhérence</b>     | <b>419</b> |
| 21.1 Contrôle de l'épaisseur                              | 419        |
| 21.2 Contrôle de l'adhérence                              | 428        |
| 21.3 Bibliographie                                        | 431        |
| <b>22 • Contrôle de la ductilité et de la porosité</b>    | <b>433</b> |
| 22.1 Contrôle de la ductilité                             | 433        |
| 22.2 Contrôle de la porosité                              | 436        |
| 22.3 Bibliographie                                        | 443        |
| <b>23 • Aspect technico-économique et environnemental</b> | <b>447</b> |
| 23.1 Aspect technico-économique                           | 447        |
| 23.2 Aspect environnemental                               | 449        |
| 23.3 Bibliographie                                        | 458        |
| <b>24 • Perspectives d'évolution</b>                      | <b>461</b> |
| 24.1 Étude de cas industriels                             | 461        |
| 24.2 Évolution des différentes technologies               | 474        |
| 24.3 Bibliographie                                        | 478        |
| <b>Index</b>                                              | <b>481</b> |

# A

---

Surfaces métalliques

•

Définition et propriétés



# 1 • DÉFINITION ET CRITÈRES FONCTIONNELS DES SURFACES

A

SURFACES MÉTALLIQUES • DÉFINITION ET PROPRIÉTÉS

## 1.1 Propriétés spécifiques des surfaces

### 1.1.1 Introduction

Dans une majorité de cas, dès que se pose le problème de l'optimisation des propriétés d'un matériau, métallique ou non, il apparaît que les phénomènes de surface jouent un rôle déterminant dans cette démarche. Quelques exemples industriels permettent d'illustrer cette forte influence : économie de matière et respect de l'environnement par le choix de matériaux à résistance accrue vis-à-vis des agressions subies en service, optimisation des propriétés catalytiques des surfaces impliquées dans les procédés du génie chimique, réduction du frottement et de l'usure dans la transmission de puissance utilisée dans l'industrie du transport, biocompatibilité et résistance à l'usure des biomatériaux prothétiques, structure et propriétés des interfaces dans les constituants actifs et passifs de la microélectronique.

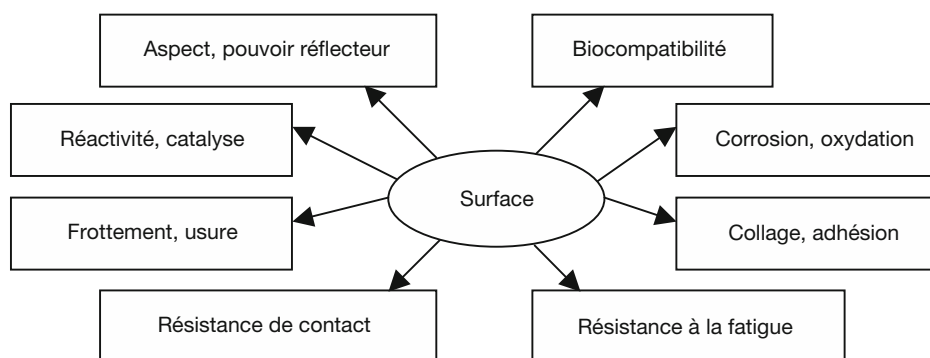
De nombreux phénomènes métallurgiques sont liés à un rôle déterminant des surfaces, on peut citer à titre indicatif :

- en élaboration, le processus de solidification, la croissance cristalline, le frittage et la réalisation d'un dépôt,
- en évaluation des propriétés d'usage, les modes de fissuration et de rupture en fatigue mécanique ou thermique, la résistance à l'érosion et à la cavitation, la résistance mécanique et son évolution avec la température, l'aptitude à l'usinage avec ou sans enlèvement de copeaux, le comportement au frottement et à l'usure, l'adhérence et l'aptitude au collage, l'influence de la lubrification,
- en réactivité physico-chimique, la corrosion et l'oxydation, la coloration et l'aspect, la catalyse, les processus de recristallisation, de transformation de phases et de coalescence, la liaison céramique métal ou polymère métal, la biocompatibilité,
- en évaluation des propriétés physiques, le pouvoir réflecteur et la résistance de contact, la conduction thermique ou électrique.

Tous ces critères spécifiques des surfaces liés aux propriétés de mise en œuvre et d'usage des matériaux peuvent être représentés schématiquement sur la figure 1.1.

La surface est effectivement une discontinuité dans l'arrangement des atomes d'un solide, ce qui lui confère une énergie supérieure à celle du volume; il en résulte une grande réactivité des atomes et un réarrangement de leur distribution, avec

formation de figures géométriques comme par exemple les striations qui apparaissent dans les premiers stades de l'oxydation, des ségrégations d'éléments résiduels ou d'additions mineures qui vont migrer du volume vers la surface, comme par exemple l'étain qui peut perturber les phénomènes diffusionnels liés à un traitement thermochimique comme la cémentation ou la carbonituration. La notion de surface est donc par essence pluridisciplinaire; elle concerne le mécanicien, le chimiste, le physicien et le métallurgiste. Seule, une approche globale permet d'aboutir à une description complète d'une surface et d'appréhender l'ensemble de ses propriétés fonctionnelles.



**Figure 1.1** – Propriétés fonctionnelles d'une surface.

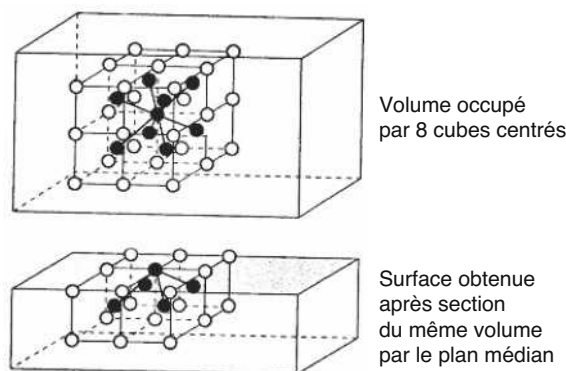
L'objet de ce chapitre d'introduction traitant des critères spécifiques des surfaces est de définir leurs principales caractéristiques avec une approche multidisciplinaire. Les points suivants seront donc examinés successivement :

- une description géométrique et cristallographique, permettant de caractériser les modèles de structure atomique les plus généralement admis,
- une description physique, avec en particulier une définition de la structure électronique,
- une description thermodynamique et énergétique, avec notamment la notion de tension superficielle, ainsi que les phénomènes de ségrégation et d'adsorption.

### 1.1.2 Structure des surfaces

La surface d'un corps correspond à une discontinuité dans l'aménagement périodique des atomes de ce dernier; en surface, le nombre des plus proches voisins d'un atome est plus faible qu'en volume, comme le montre la figure 1.2, relative à une structure cubique centrée. Dans cet exemple en effet, si l'on coupe le cristal par un plan {100} passant par le sommet commun à huit cubes adjacents, le nombre de plus proches voisins qui sont au centre des cubes passe de huit à quatre. Pour rétablir l'équilibre des champs de force auxquels ils sont soumis, les atomes de la surface vont avoir tendance à échanger des liaisons nouvelles avec les plus proches voisins, soit en surface, soit dans le volume sous jacent, soit avec des atomes, des molécules

ou même des espèces ionisées du milieu environnant. Il en résulte une grande **réactivité** des atomes de surface qui va dépendre de l'orientation de cette surface. La structure des matériaux a une incidence sur la nature et l'arrangement des atomes dans un plan de coupe donné; cela prend toute son importance dans les matériaux polycristallins qui sont le cas de loin le plus répandu en pratique. Certaines propriétés, comme la réactivité, en liaison avec les mécanismes de corrosion et d'oxydation, sont fonction de l'orientation des grains en surface.



**Figure 1.2** – Proches voisins d'un atome dans la structure cubique centrée : en volume (partie supérieure) et en surface (partie inférieure).

Ces différences de réactivité constituent un moyen fort utile pour révéler la structure des métaux et alliages, lors d'une observation métallographique. L'attaque dans un réactif donné permet de révéler les grains dont chacun, en liaison avec son orientation propre, va avoir son propre potentiel, ce qui conduira à l'existence de couples galvaniques locaux et à des différences d'attaque qui pourront être amplifiées par un gravage sélectif des zones voisines des joints de grains. Ce dernier phénomène peut même être amplifié par les ségrégations d'éléments résiduels qui ont diffusé du cœur vers les joints.

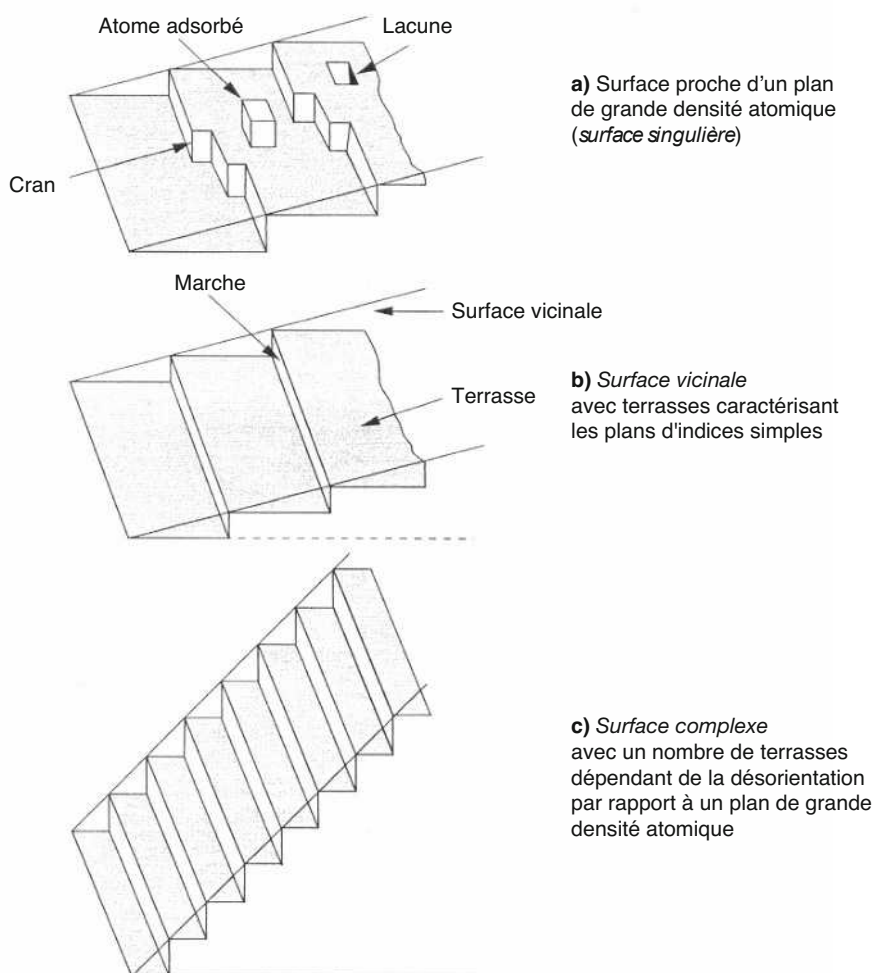
Un autre exemple d'illustration de la différence de réactivité en fonction de l'orientation des grains est la révélation de la structure par oxydation. Pour de faibles durées d'exposition, l'épaisseur des films d'oxydes généralement épitaxiaux dépend de l'orientation des grains; il en résulte des colorations, dues à des phénomènes d'interférences, variables en fonction de l'orientation des grains.

Cet effet de l'orientation des grains est mis en pratique dans le cas du laminage de tôles minces en acier doux (structure cubique centrée) pour les boîtes de conserve. On donne à ces produits, par un traitement thermomécanique approprié, une forte texture afin de réduire au maximum les éventuels risques d'attaque des grains et de différences sensibles de réactivité vis-à-vis de l'environnement lors de la réalisation des revêtements ultérieurs.

Sur le **plan topographique**, une surface « idéale », telle qu'elle peut apparaître au moyen d'outils de détection puissants comme le microscope à effet tunnel,

correspond à la coupe d'un cristal dont l'orientation est bien définie par rapport aux axes cristallographiques. Suivant l'orientation de ce plan par rapport à un plan de grande densité atomique, on pourra considérer trois catégories de surfaces (1) :

- des **surfaces dites singulières**, atomiquement planes, dont l'énergie superficielle est minimale; c'est par exemple la coupe (111) de cristaux CFC pour des métaux ou des semi conducteurs à structure covalente du type diamant, c'est également le cas pour des cristaux ioniques du type NaCl que l'on trouve dans les céramiques et pour lesquelles les surfaces d'énergie minimale sont celles qui correspondent à une stricte neutralité électrique (voir figure 1.3a);



**Figure 1.3** – Défauts d'une surface vicinale faiblement désorientée avec schématisation du modèle TLK, d'après G. BERANGER, C. RICHARD, C. LANGLADE-BOMBA et B. VANNES (2).

- des **surfaces dites vicinales**, faiblement désorientées par rapport aux plans de grande densité, qui apparaissent formées de plages de surfaces singulières très développées séparées entre elles par des marches monoatomiques. Elles peuvent être décrites par le modèle TLK (Terrace Ledge Kink) ou (terrasse, lisière de marche, cran ou décrochement) et dont le nombre de marches augmente avec l'angle de désorientation (voir figure 1.3b);
- des **surfaces complexes** fortement perturbées et caractérisées par une rugosité naturelle non décrite par les modèles précédents. Cette rugosité à l'échelle atomique est totalement différente de la rugosité à l'échelle du  $\mu\text{m}$  qui résulte de la préparation par abrasion ou par usinage (voir figure 1.3c).

Ainsi, dans le cas général, à l'échelle atomique, la surface possède déjà une certaine rugosité qui augmente avec la désorientation par rapport à un plan de grande densité atomique. Chaque marche et chaque cran constituent autant de sites à réactivité plus forte. Ainsi, une surface est d'autant plus réactive qu'elle est plus rugueuse à l'échelle atomique. Une surface courbe a une réactivité d'autant plus forte que la densité de défauts superficiels (et notamment de crans) est grande et que son rayon de courbure est plus faible. Cette réactivité va atteindre son maximum pour des zones à très faible rayon de courbure telles que les « pointes ». En plus des défauts définis précédemment tels qu'atomes ou lacunes adsorbés, marche ou décrochement, il faut ajouter d'autres défauts linéaires ou planaires tels que l'émergence de dislocations ou de plans de glissement, de sous joints et de joints de grains, qui contribuent à modifier la réactivité de la surface.

Des relaxations tangentielles peuvent se produire avec changement des angles des arêtes et des crans, ainsi que des déformations au voisinage des marches de surface. Si les contraintes de tension développées sur une surface plane par la relaxation tangentielle sont trop élevées, une reconstruction de cette dernière peut se produire avec multiplication de défauts, pseudo épitaxie ou même développement d'une couche en discordance avec le substrat. Ces reconstructions très variées, dont l'amplitude est de l'ordre de la distance atomique, disparaissent pour la plupart par élévation de la température, multiplication des marches ou dopage. La diffusion superficielle des atomes qui en résulte entraîne un réarrangement qui se traduit par la formation de facettes et de stries.

### 1.1.3 Propriétés électroniques

La création d'une surface, outre les aspects structuraux, entraîne une altération des propriétés électroniques du matériau. Les atomes de la dernière couche ont des électrons non appariés dans les orbitales atomiques; leurs fonctions d'onde interfèrent avec celles des autres orbitales atomiques des atomes voisins. Il s'ensuit une espèce de structure du type double couche, avec un excès et un déficit électronique, respectivement au dessus et au-dessous de la surface. Ces perturbations de la structure électronique des atomes sont d'autant plus importantes que le nombre de liaisons rompues est élevé. On peut en déduire que les surfaces idéalement planes (surfaces singulières) sont peu réactives et caractérisées par un niveau faible du travail d'extraction des électrons; en revanche les marches, crans, lacunes que l'on rencontre sur les surfaces vicinales ou même complexes constituent des sites

réactifs pour des éléments comme l'oxygène ou le soufre. Cette adsorption d'atomes en surface va se traduire par une forte réduction du niveau du travail d'extraction des électrons.

L'existence de liaisons coupées et des modifications des densités électroniques associées prend toute son importance dans le cas des matériaux semi conducteurs comme le silicium, le germanium et l'arséniure de gallium. Dans ces matériaux pour lesquels les liaisons sont fortement covalentes donc dirigées, la création d'une surface ne peut pas modifier les longueurs de ces liaisons et les angles d'hybridation des orbitales doivent être respectés. Les liaisons pendantes ainsi créées ne vont pas provoquer de phénomènes de relaxation tels que ceux précédemment définis, mais plutôt une reconstruction avec modification de la structure électronique en surface. Ainsi, différents modèles ont été proposés pour supprimer le maximum de liaisons pendantes dans les coupes suivant les plans {111} ou {100} du silicium, avec intervention d'atomes adsorbés et même de fautes d'empilement.

Il faut signaler toutefois que les effets liés à l'existence d'une surface se limitent à une ou deux couches atomiques dans les métaux, par suite de la grande mobilité et de l'abondance des électrons qui écrantent très efficacement les champs extérieurs.

### 1.1.4 Propriétés énergétiques, phénomènes de surface

#### ■ Énergie de surface et tension superficielle

L'**énergie de surface** est la grandeur la plus importante qui est utilisée dans la thermodynamique des surfaces. Il s'agit de l'excès d'énergie libre qu'il faut fournir à une surface pour augmenter l'aire de celle-ci d'un incrément  $dA$ , en tenant compte de la nécessité de rééquilibrer les liaisons atomiques superficielles et en supposant que la température, le volume du solide et le nombre de constituants (au sens de la règle des phases) reste constant. L'unité d'énergie de surface est le joule par mètre carré; pour des raisons pratiques, on utilise souvent un sous-multiple :

$$1 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2} = 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ (système CGS)}$$

Dans le cas des solides et des liquides, il est souvent fait appel à la notion de **tension superficielle**  $\gamma$ , grandeur caractéristique de la surface et reliée au potentiel thermodynamique. L'unité de tension superficielle est le newton par mètre, mais comme précédemment, un sous-multiple est plus fréquemment utilisé :

$$1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} = 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} = 1 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ (système CGS)}$$

La procédure de Gibbs, rappelée par F. DABOSI (3), consiste à introduire dans l'expression classique reliant l'énergie interne  $E$  à l'entropie  $S$ , la pression  $P$  sur le volume  $V$  et les potentiels chimiques  $\mu_i$  de différents constituants  $N_i$ , rappelée ci après :

$$E = TS - PV + \sum \mu_i \cdot N_i$$

une grandeur d'excès liée à l'énergie mécanique à fournir pour rompre les liaisons et créer une surface  $A$ , c'est-à-dire  $\gamma A$ . L'équation fondamentale de Gibbs

s'exprime donc, en présence d'une surface plane, à T, P,  $\gamma$  et  $\mu_i$  constants, par la relation suivante :

$$E = TS - PV + \gamma A + \sum \mu_i \cdot N_i$$

En retranchant de cette expression la contribution des phases massives, il subsiste les grandeurs superficielles d'excès qui prennent pour l'aire totale créée les valeurs :

$$E_\sigma \text{ (énergie superficielle)} = TS_\sigma + \gamma A + \sum_2^n \mu_\sigma^i \cdot N_\sigma^i$$
$$F_\sigma \text{ (énergie libre superficielle)} = E_\sigma - TS_\sigma \text{ (entropie de surface)}$$

Dans le cas d'un seul composant ( $n = 1$ ), alors  $F_\sigma = \gamma A$  car  $\sum_2^n \mu_\sigma^i \cdot N_\sigma^i = 0$ . Dans la relation précédente de définition de E, on constate que  $\gamma$  est en fait la dérivée partielle de E par rapport à l'aire A, à S, V et  $N_i$  constants. L'énergie de surface apparaît comme le travail réversible nécessaire pour augmenter la surface d'une unité d'aire, à S, V et  $N_i$  constants, ce qui correspond bien à la définition donnée précédemment.

Ces considérations théoriques permettent d'en tirer quelques conséquences pratiques en ingénierie des surfaces. Tout d'abord, une surface « idéalement propre » est instable car l'évolution énergétique va se faire dans le sens d'une diminution du produit  $\gamma A$ . En l'absence de toute espèce chimique dans le milieu environnant (ultravide), c'est le terme A qui va être modifié avec des effets de restructuration superficielle. En présence de molécules étrangères, il y aura adsorption ou réaction avec formation par exemple d'une couche de contamination (oxydes, molécules organiques...). Il faudra avoir recours à des modifications de surface par des méthodes adaptées (bombardement ionique par exemple) pour traiter ces surfaces en vue de leur conférer d'autres propriétés fonctionnelles.

Tableau 1.1 – Énergie superficielle de quelques matériaux caractéristiques.

| Classe de matériaux | Nature du matériau | Énergie superficielle $\gamma$ (erg · cm <sup>-2</sup> ) |
|---------------------|--------------------|----------------------------------------------------------|
| Métaux              | Plomb              | 450                                                      |
|                     | Magnésium          | 560                                                      |
|                     | Étain              | 570                                                      |
|                     | Cadmium            | 620                                                      |
|                     | Zinc               | 790                                                      |
|                     | Aluminium          | 900                                                      |
|                     | Cuivre             | 1 100                                                    |
|                     | Titane             | 1 200                                                    |
|                     | Chrome             | 1 400                                                    |
|                     | Zirconium          | 1 400                                                    |
|                     | Fer                | 1 700                                                    |
|                     | Nickel             | 1 700                                                    |
|                     | Cobalt             | 1 800                                                    |
|                     | Molybdène          | 2 300                                                    |
|                     | Tungstène          | 2 300                                                    |

**Tableau 1.1** – Énergie superficielle de quelques matériaux caractéristiques. (*suite*)

| Classe de matériaux | Nature du matériau             | Énergie superficielle $\gamma$ (erg $\cdot$ cm $^{-2}$ ) |
|---------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Oxydes, carbures    | ZrO <sub>2</sub>               | 530                                                      |
|                     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 740                                                      |
|                     | TiC                            | 900                                                      |
|                     | V <sub>4</sub> C <sub>3</sub>  | 1 250                                                    |
| Polymères           | PTFE                           | 20                                                       |
|                     | PEHD                           | 35                                                       |
|                     | polyamide                      | 50                                                       |

En général, les énergies superficielles les plus élevées (jusqu'à plusieurs milliers d'ergs  $\cdot$  cm $^{-2}$ ) correspondent aux métaux et solides covalents, les plus faibles (moins de 100 ergs  $\cdot$  cm $^{-2}$ ) aux molécules organiques (polymères et notamment les composés fluorés), tandis que les composés ioniques (oxydes) se situent à des niveaux intermédiaires, soit quelques centaines d'ergs  $\cdot$  cm $^{-2}$ . Le tableau I donne à titre indicatif quelques valeurs pour les matériaux les plus usuels des principales familles.

L'énergie superficielle influe sur le comportement au frottement à sec des matériaux (forces d'adhésion, coefficient de frottement). La corrélation entre énergie de surface et aptitude à l'adhésion des matériaux apparaît clairement sur le tableau 1.1 à travers l'usage des matériaux fluorés (PTFE) dont l'aptitude au frottement est bien connue.

La notion de tension superficielle influe également sur le comportement des matériaux en régime lubrifié à travers les phénomènes de **mouillabilité** qui interviennent dans de nombreuses étapes de mise en œuvre des métaux : élaboration et transformation à chaud et à froid, brasage, soudage, galvanisation, dépôts électrolytiques, fragilisation par les métaux liquides, adhésion métal-polymère et ses conséquences pour l'aptitude au collage.

## ■ Mouillabilité

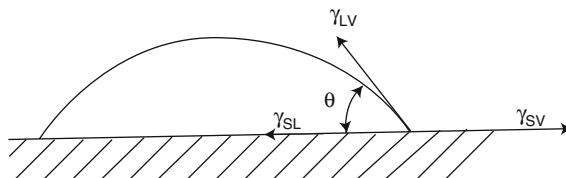
### □ Définition de la mouillabilité

La tension superficielle concerne toutes les interfaces : liquide-gaz, solide-gaz et solide-liquide. L'interface solide-liquide est celle qui est la plus importante sur le plan pratique car elle concerne beaucoup d'applications métallurgiques. Quand une goutte de liquide est déposée sur la surface d'un solide, elle va s'étaler et adopter une configuration d'équilibre. Le système est représenté traditionnellement par le schéma en coupe sur la figure 1.4. L'angle de contact  $\theta$  résulte de l'équilibre des tensions des trois interfaces solide-liquide  $\gamma_{SL}$ , liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$  et solide-vapeur  $\gamma_{SV}$ . Ces grandeurs sont liées entre elles par la relation de Young :

$$\gamma_{LV} \cdot \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Quatre cas de figure doivent être considérés :

- $\theta = 0$  : c'est le mouillage parfait et le liquide s'étale spontanément;



**Figure 1.4** – Représentation schématisée des différentes tensions s'exerçant sur une goutte de liquide en équilibre sur un solide.

- $0 < \theta < 90^\circ$  : le mouillage est bon (cas général des métaux);
- $90 < \theta < 180^\circ$  : le mouillage est mauvais (exemple  $\theta = 110^\circ$  avec PTFE);
- $\theta = 180^\circ$  : il n'y a pas de mouillage du tout.

L'angle de contact  $\theta$  traduit l'énergie fournie lors de l'étalement de la goutte. Pour une unité d'aire de surface, le travail nécessaire pour séparer de façon réversible le solide du liquide s'écrit :  $W_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$ . En combinant cette relation avec celle de Young, on obtient celle de Dupré :

$$\cos\theta = W_{SL}/\gamma_{LV} - 1$$

Cette relation montre que le mouillage résulte de la compétition entre deux types de forces : celles qui régissent la cohésion du liquide qui sont traduites par sa tension superficielle  $\gamma_{LV}$  et celles d'attraction des atomes du liquide par le solide, exprimées par l'énergie d'adhésion solide-liquide  $W_{SL}$ .

L'aptitude au mouillage d'un solide peut être fortement influencée par un certain nombre de paramètres, notamment les caractéristiques topographiques de la surface : rugosité, morphologie des couches superficielles, présence de porosités ou de microfissures. L'amélioration des caractéristiques de mouillage par ces structures superficielles peut aller jusqu'à de véritables imprégnations par les liquides en liaison avec les phénomènes de capillarité.

#### □ Détermination de la mouillabilité

La détermination de la mouillabilité consiste à mesurer l'angle de contact  $\theta$ . Il existe deux types de méthodes, statique et dynamique.

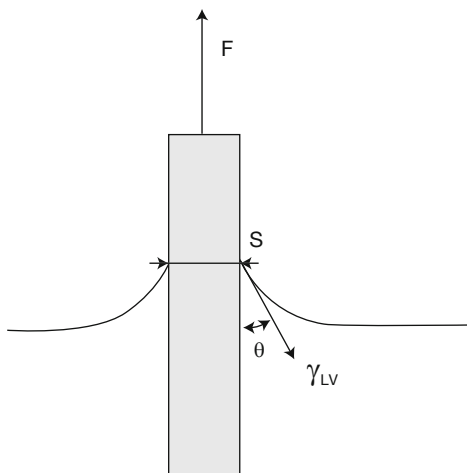
##### *Mesure statique : méthode de la goutte posée*

L'expérience consiste à mesurer directement l'angle de contact d'une goutte de liquide déposée à la surface du métal, par une méthode de visée optique. Les mesures doivent être répétées en raison de la dispersion due par exemple à la rugosité et à des hétérogénéités, soit de structure, soit de composition chimique. Cette méthode, utilisée industriellement, permet d'avoir des informations pratiques quant à la propreté de surface. Elle permet aussi, en élaboration, de caractériser le comportement de matériaux réfractaires au contact de métaux liquides et de prévoir les risques de réactivité entre le solide et le liquide.

*Mesure dynamique : méthode tensiométrique*

Cette méthode consiste à immerger un solide dans un liquide, puis à l'émerger et à mesurer la force  $F$  exercée sur le bras d'une balance pendant la phase d'émergence (voir figure 1.5). Cette force s'exprime par la relation :  $F = \gamma_{LV} \cdot L \cdot \cos\theta$ , avec :  $L$  = périmètre de l'échantillon,  $\gamma_{LV}$  = tension de surface du liquide dans l'air.

Comme la vitesse relative solide-liquide est très faible ( $< 1 \text{ mm/min}$ ), il est possible de considérer que le système est à l'équilibre. La force mesurée doit être diminuée du poids apparent  $p$  de l'échantillon dans l'air. Elle vaut alors :  $\gamma_{LV} \cdot L \cdot \cos\theta - \rho \cdot g \cdot S \cdot L$  ( $\rho$ , masse spécifique du solide,  $g$ , accélération de la pesanteur,  $S$ , aire de contact).



**Figure 1.5** – Schéma de principe d'une mesure de tension superficielle par la méthode tensiométrique.

*Mesure dynamique : Méthode de la balance méniscographique*

Cette méthode est très utilisée dans l'industrie pour assurer le suivi de la mouillabilité lors d'opérations de traitements de surface de produits plats, par exemple lors d'immersion dans les métaux liquides (procédés au trempé ou au défilé). Elle consiste à immerger rapidement un échantillon jusqu'à une profondeur donnée et à suivre, en fonction du temps, la résultante des forces exercées sur le bras de la balance diminuée du poids apparent de l'échantillon dans l'air (4). On obtient des courbes comme celle schématisée sur la figure 1.6, qui donnent accès à trois paramètres :

- la tension interfaciale  $\gamma_{LV} = F_R \cdot g/L$ ,
- l'angle de contact  $\theta$  défini par  $\cos \theta = (F_{\max} + \rho \cdot g \cdot S \cdot d)/L \cdot \gamma_{LV}$ ,
- la vitesse de mouillage  $d\theta/dt = 180 - \arccos[(F_3 + \rho Sd)/F_R]$ ,

avec  $S$  aire de la section de l'éprouvette,  $\rho$  masse volumique du liquide,  $d$  profondeur d'immersion,  $L$  périmètre du solide. La méthode permet, en plus, de suivre la réacti-

vité entre l'acier et le zinc liquide et de prendre en compte l'influence des éléments d'addition dans le bain.

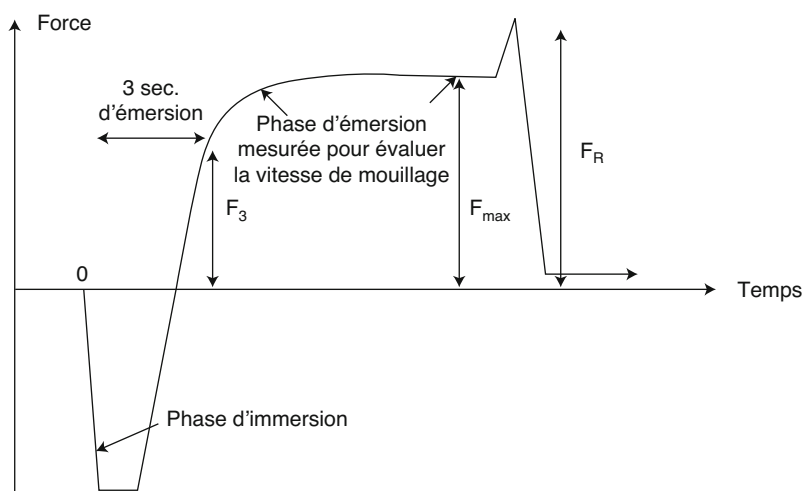
Les approches classiques de la mouillabilité supposent non seulement que le système soit à l'équilibre, mais aussi qu'il n'y ait pas de transfert chimique à l'interface. Or, il n'en est pas toujours ainsi, notamment lorsque les essais sont faits à température élevée, comme dans les études de galvanisation ou d'aluminage. Dans ces conditions de non équilibre chimique, les variations d'énergie libre du système sont associées à la fois aux variations d'aire interfaciale et aux variations de tension interfaciale liquide-solide. De grandes précautions sont alors nécessaires pour exploiter les résultats obtenus à l'aide de la balance méniscographique (figure 1.6).

## ■ Adsorption sur les surfaces

### □ Généralités sur les phénomènes d'adsorption

Compte tenu de ce qui a été dit précédemment sur l'approche géométrique et cristallographique des surfaces, ces dernières sont très réactives. Elles se recouvrent rapidement, même sous atmosphère raréfiée, d'atomes étrangers qui vont modifier profondément leurs propriétés, malgré la très faible épaisseur de ces couches adsorbées (une ou plusieurs couches atomiques selon la température, le type d'atmosphère et la nature du substrat).

Ces processus sont d'une grande importance en métallurgie où ils interviennent notamment en oxydation ou corrosion aqueuse, dans les traitements de surface, dans la réactivité des catalyseurs et lors de traitements dans des atmosphères sous très basse pression résiduelle. Plusieurs équipes à travers le monde ont contribué à l'étude de ces couches adsorbées et on peut citer notamment les travaux de J. BENARD et de ses collaborateurs (5) (6). Il a été démontré que le phénomène d'adsorption était réversible et qu'il pouvait répondre aux lois de la thermodynamique.



**Figure 1.6** – Suivi, en fonction du temps, de la force exercée sur une lame d'acier immergée dans un bain de zinc par la méthode méniscographique.

En présence d'adsorbats, la structure électronique d'une surface est modifiée. Selon les énergies de liaison mises en œuvre, l'adsorption peut être classée en deux domaines :

- le **domaine de la physisorption** pour des énergies de liaison  $E < 0,5$  eV; les liaisons sont de type Van der Waals ou hydrogène et il y a peu d'interaction d'origine électronique;
- le **domaine de la chimisorption** pour des énergies de liaison  $E > 0,5$  eV; il y a mise en commun ou transfert d'électrons et les liaisons sont fortes.

L'étude thermodynamique de l'adsorption conduit à rechercher une description simple dans laquelle l'espèce adsorbée est considérée comme un système à un seul composant en équilibre avec sa vapeur, identifiant ainsi le substrat à un solide inerte. L'approche la plus usuelle consiste à caractériser le **taux de recouvrement**  $\tau$  de la surface qui est égal au rapport entre la fraction atomique superficielle réelle et la fraction atomique superficielle maximale de l'espèce considérée. Ce taux est fonction de l'activité de l'espèce dans le milieu environnant (c'est-à-dire une pression partielle pour un gaz et une concentration pour un liquide) ou dans le solide (concentration) :

$$\tau_i = A/(1 + A), \text{ avec :}$$

$$A = (p_i/p_t) \cdot \exp(-\Delta G_i^{\text{ads}}/RT) \text{ pour un gaz}$$

( $p_i$  = pression partielle de l'espèce  $i$ ,  $p_t$  = pression totale,

$\Delta G_i^{\text{ads}}$  = variation d'enthalpie libre d'adsorption);

$$\tau_i = B/(1 + B), \text{ avec :}$$

$$B = C_i \cdot \exp(-\Delta G_i^{\text{seg}}/RT) \text{ pour un liquide}$$

( $C_i$  = concentration de l'espèce  $i$  dans le liquide,

$\Delta G_i^{\text{seg}}$  = variation d'enthalpie libre de ségrégation).

L'adsorption peut modifier profondément les propriétés des surfaces, par exemple :

- le travail d'extraction des électrons,
- la conductibilité électrique et la susceptibilité magnétique,
- le facettage et la striation, permettant de minimiser l'énergie libre,
- la réactivité, c'est-à-dire les cinétiques des réactions superficielles de germination et de croissance qui vont contribuer à la création d'une ou plusieurs nouvelles phases (oxydation, corrosion électrochimique et passivité),
- les opérations de conditionnement, notamment avant collage,
- les traitements de surface pour assurer de nouvelles fonctionnalités.

#### □ Exemples de comportements de surfaces modifiés par adsorption

Il existe de très nombreux exemples montrant l'incidence de l'adsorption de différentes espèces sur les propriétés fonctionnelles des métaux. On peut citer notamment :

- l'inhibition du chargement en carbone et azote de la surface de l'acier après adsorption de soufre ou d'oxygène, au cours d'un traitement thermo-chimique,
- la très grande sensibilité des propriétés de résistance au frottement à la présence d'atomes adsorbés : autolubrification du tungstène par ségrégation superficielle d'impuretés comme S ou P,
- dans le cas de contacts lubrifiés, formation de films superficiels favorables résultant de la réaction des additifs ou au contraire, en l'absence d'additifs, carbonisation de la base du lubrifiant par échauffement et dégradation des conditions du contact,
- la chimisorption d'acides gras sur des surfaces métalliques lors de la phase de mise en œuvre par emboutissage ou par laminage avec film mince de lubrifiant qui ne permet pas d'éviter le contact métallique entre les deux surfaces antagonistes, mais qui améliore substantiellement la résistance au grippage,
- la striation et le facetage de surface, induits par l'instabilité de certains plans cristallins et l'obtention de nouveaux profils d'équilibre, qui accompagnent les premiers stades d'oxydation de métaux comme le fer ou le cuivre, étapes strictement bidimensionnelles avant la formation des oxydes,
- la formation d'une couche passive d'hydroxydes de chrome et de fer sur la surface des aciers inoxydables immergés dans des solutions aqueuses d'acides oxydants (nitrique, sulfurique), par phénomènes de germination et croissance,
- l'adsorption d'espèces fluorées lors du polissage chimique de métaux et alliages dans un bain fluonitrique qui peut avoir des conséquences sur l'aptitude au vieillissement de structures collées.

### 1.1.5 La surface industrielle

#### ■ Introduction

Les caractéristiques des surfaces industrielles sont éloignées de celles des surfaces modèles qui viennent d'être décrites dans le but de présenter une approche globale. En fait, une représentation en trois dimensions est nécessaire pour décrire de telles surfaces, car ce sont les propriétés des couches superficielles qui vont conditionner l'aptitude aux transformations ultérieures, notamment par traitement de surface ou apport d'un revêtement. Une surface industrielle garde l'empreinte du procédé de mise en œuvre : usinage à l'outil, rectification, laminage à froid avec cylindres texturés par grenaillage ou ablation laser et lubrification, opération de surfacage par skin pass sans lubrifiant avec des cylindres ayant subi un poli miroir... Les observations au microscope à balayage permettent de bien distinguer ces surfaces : rayures grossières et régulières par tournage ou régulières et croisées par fraisage, fines rayures par rectification, surface ponctuée par laminage avec un cylindre texturé laser et irrégulièrement morcelée par laminage avec un cylindre grenaillé...

#### ■ Représentation schématique d'une surface industrielle

Après qu'elle ait été conditionnée par différentes opérations de traitement thermique, d'usinage et de polissage mécanique, chimique ou électrochimique, une surface placée dans son environnement de travail, apparemment propre, est en fait la

succession d'une série de strates au-dessus du métal sain, qui peut aller de quelques couches atomiques à plusieurs centaines de nanomètres, voire plusieurs  $\mu\text{m}$ .

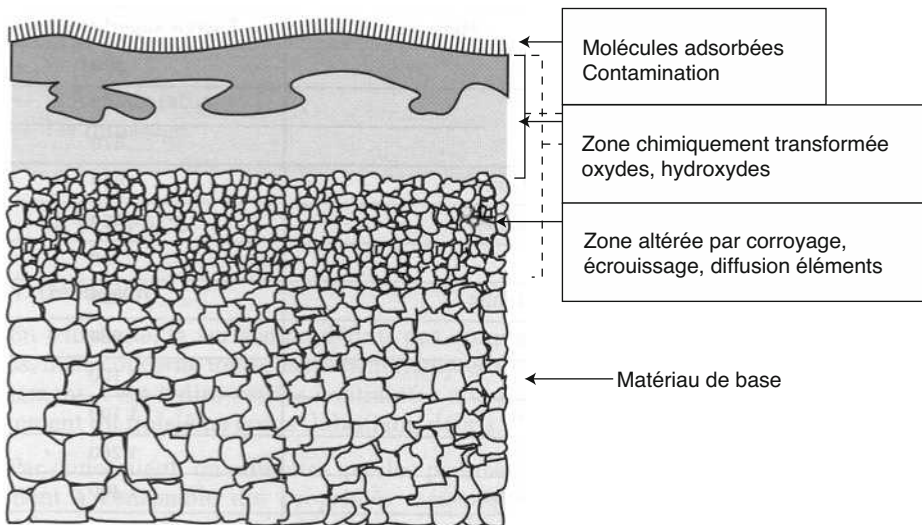
La figure 1.7, montre ce que représente une surface à l'échelle du métallurgiste avec en particulier des couches physisorbée et chimisorbée qui sont la conséquence de l'adsorption sur cette surface de molécules contenues dans l'environnement :  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  et autres molécules organiques. Au-dessous de ces couches adsorbées, se trouvent des strates qui sont le résultat d'interactions entre le matériau et son environnement lors des phases d'élaboration (entre 10 et 100 nm), puis une zone pouvant atteindre plusieurs  $\mu\text{m}$  qui résulte de modifications mécaniques et thermiques lors des phases de mise en œuvre du matériau.

La présence de couches adsorbées concerne la quasi totalité des surfaces des métaux, céramiques et polymères. En fonction de la nature des éléments en présence, les liaisons pourront être de nature physique (physisorption) ou chimique (chimisorption), les couches chimisorbées se caractérisant par les forces de liaison les plus grandes.

## 1.2 Critères fonctionnels des surfaces industrielles

### 1.2.1 Introduction

Dans la mesure où la surface industrielle est le résultat de conditionnements mécaniques (mise en œuvre par usinage, rectification ou déformation par différents types d'outillage), métallurgiques (traitement thermique ou thermochimique), en liaison avec différents types d'atmosphères gazeuses ou de lubrifiants, ses caractéristiques font appel à différents domaines de compétence pour les évaluer. Il faudra



**Figure 1.7** – Représentation schématique de l'état structural et analytique d'une surface après préparation par différentes méthodes.