



**HAL**  
open science

## Caractérisation des mécanismes d'usure par tribocorrosion d'alliages modèles Ni-Cr

Claudiu Constantin Ionescu

► **To cite this version:**

Claudiu Constantin Ionescu. Caractérisation des mécanismes d'usure par tribocorrosion d'alliages modèles Ni-Cr. Autre. Ecole Centrale Paris, 2012. Français. NNT : 2012ECAP0044 . tel-00782644

**HAL Id: tel-00782644**

**<https://theses.hal.science/tel-00782644>**

Submitted on 30 Jan 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**ÉCOLE CENTRALE DES ARTS  
ET MANUFACTURES  
« ÉCOLE CENTRALE PARIS »**

**THÈSE**  
présentée par

**Claudiu Constantin IONESCU**

pour l'obtention du

**GRADE DE DOCTEUR**

Spécialité : Sciences pour l'ingénieur

Laboratoire d'accueil : Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux

**Caractérisation des mécanismes d'usure par  
tribocorrosion d'alliages modèles Ni - Cr**

Soutenue publiquement le 19 novembre 2012

devant un jury composé de :

**Mme. Mărioara ABRUDEANU, Professeur Univ. de Pitești**  
**M. Jean – Pierre CELIS, Professeur K.U. Leuven**  
**M. Damien FERON, Directeur de recherche, CEA Saclay**  
**M. Dan KRISHOCK, Directeur RREP**  
**M. Patrick PERRÉ, Directeur LGPM, ECP**  
**M. Pierre PONTIAUX, Professeur ECP**  
**M. Tony PREZEAU, Directeur rech. et in. WINOA**  
**M. Olivier RAQUET, Docteur ingénieur, CEA Saclay**  
**M. François WENGER, Maître de Conf. ECP**

**Directeur de thèse**  
**Rapporteur**  
**Rapporteur**  
**Invité**  
**Examineur**  
**Directeur de thèse**  
**Examineur**  
**Examineur**  
**Examineur**

2012ECAP0044

## **Remerciements**

*C'est avec plaisir et enthousiasme que je commence la rédaction de cette page. Ce n'est pas juste le point final du manuscrit scientifique mais, aussi une réflexion sur une période de vie très riche en évènements.*

*Cette thèse a été réalisée au laboratoire LGPM de l'Ecole Centrale Paris, au laboratoire SGM de l'Université de Pitești, Roumanie et avec la participation du Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives, (CEA) Saclay, dans le cadre du projet „Soutien accordé aux jeunes doctorants avec fréquence par l'allocation des bourses doctorales- ID7603”, cofinancé par le Fond Social Européen au travers du Programme Opérationnel Sectoriel Développement des Ressources Humaines.*

*Tout d'abord j'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur Jean Bernard GUILLOT de m'avoir accueilli au laboratoire LGPM et à Monsieur le Professeur Patrick PERRE, nouveau directeur du laboratoire pour m'avoir permis de continuer mon travail dans de bonnes conditions, et avoir accepté de participer au jury.*

*Je remercie également vivement Madame le Professeur Mărioara ABRUDEANU et Monsieur le Professeur Pierre PONTIAUX d'avoir accepté de prendre en charge la direction de ma recherche et pour la façon dont ils ont dirigé ce travail tout au long de ces trois années.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur Maître de conférence François WENGER pour son implication exceptionnelle dans ce travail. Sa disponibilité, son esprit volontaire agrémenté quotidiennement de discussions constructives ont été le moteur de cette recherche au sein de l'équipe Tribocorrosion.*

*Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Jean Pierre CELIS (Katholieke Universiteit Leuven) et à Monsieur le Professeur Damien FERON (Institut National des Sciences & Techniques Nucléaires) pour avoir accepté et pris le temps d'examiner mon travail de recherche en tant que rapporteurs. Je remercie Monsieur Olivier RAQUET (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, Saclay), Monsieur Tony PREZEAU (société Winoa) et Monsieur Dan KRISHOCK, Directeur du Programme Roberto Rocca Education, qui ont accepté d'être membres du jury de cette thèse.*

*Ma gratitude va également à Madame le Professeur Elizabeth PODLAHA - MURPHY, pour son chaleureux accueil dans le Département de Génie Chimique de Northeastern University, Boston, Etats Unis d'Amérique, au sein du laboratoire d'Electrochimie durant mon stage de recherche.*

*Je tiens également à remercier Madame le Professeur Lidia BENEÀ (Université "Dunărea de Jos" Galați) et Messieurs les Professeurs Nicolae Radu DOBRESCU et Nicolae POPA (Université de Pitești) pour l'aide et les conseils scientifiques qu'ils m'ont apportés, toujours avec le sourire.*

*Je suis très reconnaissant envers Mesdames Mathilde CHARTERS et Nathalie RUSCASSIER pour m'avoir appris à utiliser le MEB et pour leurs conseils avisés concernant l'interprétation des images MEB, Monsieur Denis SALVINI pour son aide et ses conseils techniques.*

*Un clin d'œil spécial à Mesdames Doina MORARU, Géraldine CARBONEL, Elena NEAGU et Catherine LHOPITAL qui, par leur dynamisme, leur bonne humeur et leur gentillesse rendraient presque agréables les tâches administratives.*

*Je tiens remercier tous mes compagnons du LGPM, SGM et laboratoire d'Electrochimie de Northeastern University : Bogdan, Simona, Yaşin, Cristian, Luis, Avinash, Salem, Luminița, Ha Na, Nicoleta, Sanda, Mădălin, Gina, Costi et les jeunes docteurs Matthieu et Gabriela.... qui, pour une raison ou une autre, se sont également lancés dans cette d'aventure...*

*Je veux exprimer mes remerciements à Roberto Rocca Education Programme pour le soutien accordé et pour m'avoir accueilli dans leur famille de jeunes chercheurs.*

*Je remercie toutes les autres personnes que j'ai croisées dans les laboratoires pendant ce projet et qui m'ont aidé, soutenu ou conseillé.*

*Bien entendu, je n'oublie pas ma copine, Florina, sans qui je n'aurais peut - être jamais eu le courage d'arriver jusqu'à la fin de la thèse et qui a accepté le fait de me voir partir à l'autre bout du monde. Parmi tant d'autres choses, merci de m'avoir soutenu et d'avoir supporté mes changements d'humeur inhérents à la fin de la thèse et à mon caractère.*

*Pour finir, et bien que cela semble évident, je ne peux que remercier mes parents et mon frère, Daniel, sans qui tout cela n'aurait jamais été possible, et qui m'ont soutenu, encouragé, motivé depuis toujours.*

# Sommaire

<b>Introduction</b> .....	<b>9</b>
<b>CHAPITRE I. ETAT DEL'ART</b> .....	<b>13</b>
<b>I.1. Production de l'énergie nucléaire dans le monde</b> .....	<b>14</b>
I.1.1. Filières Nucléaires.....	15
<b>I.2. Matériaux utilisés pour les réacteurs nucléaires et leurs mécanismes de vieillissement</b> .....	<b>18</b>
I.2.1. Alliages Ni – Cr.....	22
<b>I.3. L'usure dans les centrales nucléaires, une approche tribocorrosion</b> .....	<b>25</b>
I.3.1. Généralités sur l'usure .....	25
I.3.1.1. Actions de contact .....	27
I.3.1.2. Principaux mécanismes d'usure des surfaces .....	29
I.3.1.2.1. Usure par abrasion.....	29
I.3.1.2.2. Usure par adhésion.....	30
I.3.1.2.3. Usure par fatigue.....	31
I.3.1.2.4. Usure – corrosion.....	31
I.3.2. Corrosion des alliages Ni – Cr .....	32
I.3.2.1. Passivité des alliages Ni – Cr.....	32
I.3.2.1.1. Structure du film passivant.....	35
I.3.3. Tribocorrosion.....	37
I.3.3.1. Influence de frottement sur la résistance à la corrosion d'un matériau métallique passivable.....	42
I.3.3.1.1. Destruction des couches superficielles.....	42
I.3.3.1.2. Écrouissage de la surface.....	45
I.3.3.2. Influence de la corrosion sur les conditions de frottement et d'usure .....	46
I.3.3.2.1. Approche sur le troisième corps.....	46
I.3.3.3. Modélisation de la tribocorrosion.....	48
I.3.3.3.1. Usure oxydante.....	49

I.3.3.3.2. Modèle de Lemaire et Le Calvar.....	50
I.3.3.3.3. Usure sous potentiel impose.....	51
I.3.3.3.3.1. Modélisation du courant anodique sous frottement.....	51
I.3.3.3.3.2. Validité de taux d'usure.....	52
I.3.3.3.3.3. Cinétique de repassivation.....	54
I.3.3.3.4. Modèle de Diomidis.....	54
<b>I.4. Conclusions.....</b>	<b>56</b>
<b>I.5. Objectifs.....</b>	<b>56</b>
<b>CHAPITRE II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>58</b>
<b>II.1. Matériaux étudiés.....</b>	<b>59</b>
II.1.1. Composition chimique.....	59
II.1.2. Microstructure.....	60
II.1.2.1. Influence de la microstructure du substrat sur l'oxydation à haute température.....	66
II.1.3. Morphologie de la surface.....	70
II.1.4. Caractéristiques mécaniques.....	71
<b>II.2. Conditions expérimentales.....</b>	<b>72</b>
II.2.1. Milieu.....	72
II.2.2. Technique expérimentale.....	73
II.2.3. Conditions tribologiques.....	75
<b>II.3. Description du protocole d'essai.....</b>	<b>77</b>
II.3.1. Etape I: Comportement électrochimique en absence de frottement.....	78
II.3.2. Etape II: Comportement électrochimique sous frottement continu.....	79
II.3.3. Etape III: Comportement électrochimique sous frottement intermittent.....	80
II.3.4. Hypothèses simplificatrices.....	80
II.3.5. Principes de détermination des composantes de l'usure.....	83
II.3.6. Interprétation des résultats après exploitation.....	87
<b>II.4. Techniques de caractérisation.....</b>	<b>89</b>
II.4.1. In situ.....	89

II.4.1.1. Le tracé des courbes de polarisation.....	89
II.4.1.2. Le suivi du potentiel libre .....	91
II.4.1.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique .....	92
II.4.2. Ex situ .....	96
II.4.2.1. Mesures de micro et nanodureté .....	96
II.4.2.2. Profilométrie tridimensionnelle .....	98
II.4.2.3. Microscopie optique.....	101
II.4.2.4. Microscopie électronique à balayage .....	102
<b>CHAPITRE III. COMPORTEMENT A LA CORROSION DES ALLIAGES MODELES Ni–Cr EN ABSENCE DE FROTTEMENT .....</b>	<b>104</b>
<b>III.1. Le tracé des courbes de polarisation .....</b>	<b>105</b>
<b>III.2. Suivi du potentiel libre .....</b>	<b>108</b>
<b>III.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique.....</b>	<b>110</b>
<b>III.4. Conclusions.....</b>	<b>113</b>
<b>CHAPITRE IV. COMPORTEMENT EN TRIBOCORROSION EN REGIME DE FROTTEMENT CONTINU DES ALLIAGES MODELES Ni–Cr.....</b>	<b>115</b>
<b>IV.1. Suivi du potentiel libre en régime de frottement continu.....</b>	<b>116</b>
<b>IV.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique sous frottement continu .....</b>	<b>119</b>
<b>IV.3. Analyse de l'usure .....</b>	<b>121</b>
IV.3.1. Approche quantitative.....	121
IV.3.2. Approche qualitative.....	124
<b>IV.4. Comportement électrochimique après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu.....</b>	<b>134</b>
<b>IV.5. Conclusions.....</b>	<b>137</b>

---

<b>CHAPITRE V. COMPORTEMENT EN TRIBOCORROSION EN REGIME DE FROTTEMENT INTERMITTENT DES ALLIAGES MODELES Ni–Cr .....</b>	<b>140</b>
<b>V.1. Suivi du potentiel libre: frottement intermittent à 1 N.....</b>	<b>142</b>
<b>V.2. Analyse d'usure à 1 N .....</b>	<b>144</b>
V.2.1. Approche qualitative de l'usure à 1 N.....	145
V.2.1.1. Cas de l'alliage Ni – 15Cr .....	145
V.2.1.2 Cas de l'alliage Ni – 30Cr .....	149
V.2.2. Approche quantitative de l'usure à 1 N.....	153
V.2.2.1. Cas de l'alliage Ni – 15Cr .....	154
V.2.2.2. Cas de l'alliage Ni – 30Cr .....	157
<b>V.3. Le suivi du potentiel libre : frottement intermittent à 10 N .....</b>	<b>160</b>
<b>V.4. Analyse d'usure à 10 N .....</b>	<b>162</b>
V.4.1. Approche qualitative de l'usure à 10 N.....	162
V.4.1.1. Cas de l'alliage Ni – 15Cr .....	163
V.4.1.2. Cas de l'alliage Ni – 30Cr .....	167
V.4.2. Approche quantitative de l'usure à 10 N.....	171
V.4.2.1. Cas de l'alliage Ni – 15Cr .....	172
V.4.2.2. Cas de l'alliage Ni -30Cr.....	174
<b>V.5. Conclusions .....</b>	<b>176</b>
<b>CHAPITRE VI. COMPORTEMENT EN TRIBOCORROSION DE L'ALLIAGE MODELE Ni – 15 Cr OXYDE A HAUTE TEMPERATURE.....</b>	<b>180</b>
<b>VI.1. Comportement à la corrosion en absence de frottement.....</b>	<b>181</b>
<b>VI.1.1. Suivi du potentiel libre .....</b>	<b>182</b>
<b>VI.1.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique .....</b>	<b>183</b>
<b>VI.2. Comportement en tribocorrosion en régime de frottement continu.....</b>	<b>185</b>
<b>VI.2.1. Suivi du potentiel libre en régime de frottement continu.....</b>	<b>185</b>
<b>VI.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique sous frottement continu .....</b>	<b>187</b>

---

<b>VI.3. Analyse de l'usure .....</b>	<b>188</b>
VI.3.1. Approche quantitative.....	190
VI.3.2. Approche qualitative.....	193
<b>VI.4. Conclusions.....</b>	<b>198</b>
<b>CHAPITRE VII. CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>201</b>
<b>VII.1. Conclusions générales.....</b>	<b>202</b>
<b>VII.2. Perspectives .....</b>	<b>207</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>210</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>219</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>227</b>

# **Introduction**

## **Introduction**

Cette étude a été réalisée conformément à la convention de thèse signée entre l'Université de Pitești (UPIT), Laboratoire Science et Génie des Matériaux et l'Ecole Centrale Paris (ECP), Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux (LGPM) avec la participation du Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives, (CEA) Saclay.

L'objectif principal de la présente étude est d'analyser le mécanisme d'usure par tribocorrosion des deux alliages modèles Ni - Cr, en établissant le rôle joué par la couche d'oxyde superficielle formée naturellement à la température ambiante ou de la couche d'oxyde apparue après un traitement d'oxydation à 900°C et en déterminant la contribution du processus d'endommagement mécanique des ces couches par rapport à celle des processus électrochimiques, dans le processus d'usure.

Le processus de tribocorrosion et sa cinétique sont régis par des actions mécaniques et physico-chimiques qui ont chacune leurs propres conditions d'activation et cinétiques de réaction et qui, de plus, interagissent fortement entre elles. La plupart du temps, l'oxydation du métal provoquée par le milieu environnant modifie non seulement la composition, mais également les propriétés mécaniques des couches superficielles. Les conditions de frottement, les mécanismes et les cinétiques d'endommagement et d'usure dépendent donc fortement de la présence et des propriétés de ces couches superficielles d'oxyde.

Le couplage entre les actions mécaniques superficielles liées au frottement et les réactions électrochimiques (formation d'oxyde) peut se traduire par une modification de la réactivité électrochimique de la surface par le frottement (par destruction des couches superficielles ou par écrouissage du matériau). Cette modification agit sur le mécanisme et la cinétique des réactions électrochimiques, conduisant par exemple à une vitesse de corrosion plus élevée. Les réactions électrochimiques peuvent quant à elles intervenir sur les conditions de frottement et sur la réponse mécanique de la surface du matériau en générant des couches superficielles (films adsorbés, couches d'oxydes ...) qui modifient les conditions de frottement (coefficient de frottement) et/ou les propriétés de résistance mécanique en surface.

Tous les secteurs industriels (mécanique, métallurgie, chimie, énergie, électronique ...) ainsi que les transports, le bâtiment, la santé (prothèses) sont concernés par la tribocorrosion,

qui affecte la fiabilité ainsi que la durabilité des systèmes mécaniques, avec des conséquences majeures aussi bien dans le domaine économique que dans celui de la sécurité. Le développement de nouveaux systèmes tribologiques plus performants, plus économes en énergie (réduction des frottements), moins polluants (par la réduction de l'usure, la suppression des lubrifiants toxiques) incite fortement à l'heure actuelle aux actions de recherche visant à une compréhension approfondie des mécanismes de tribocorrosion permettant non seulement un choix raisonné des matériaux pour les systèmes tribologiques mais également une modélisation prédictive de l'usure.

Ce travail a été divisé en sept chapitres.

Le premier chapitre de cette étude présente la synthèse bibliographique sur l'usure par tribocorrosion, un des mécanismes de vieillissement qui peut affecter la durée de vie des centrales nucléaires.

Dans le deuxième chapitre sont caractérisés les alliages modèles Ni – Cr utilisés pour ce travail. Une autre approche importante dans ce paragraphe est la présentation de la procédure expérimentale utilisée durant les essais de tribocorrosion et le mode d'interprétation des résultats obtenus. A la fin de ce chapitre, sont décrites les techniques « in situ » et « ex situ » employées pour la description du comportement à la tribocorrosion des matériaux étudiés.

Les résultats obtenus sur le comportement électrochimique sans frottement des alliages modèles Ni – Cr, dans une solution borée – lithiée à la température ambiante sont regroupés dans le chapitre III.

Ensuite, dans le chapitre IV, pour les deux alliages Ni – Cr, subissent simultanément l'action d'un frottement et celle d'un milieu corrosif, a été mis en évidence et analysé l'effet de synergie.

Les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent sont présentés dans le chapitre V, pour souligner les conséquences du phénomène de passivation – repassivation sur le mécanisme et la cinétique d'usure des deux alliages Ni – Cr.

Dans le sixième chapitre est présenté le comportement à la tribocorrosion de l'alliage modèle Ni-15Cr ayant subi un traitement d'oxydation à haute température, afin d'élucider le

rôle joué par la présence d'oxydes formés en température sur les mécanismes d'usure par tribocorrosion.

A la fin de cette étude, dans le chapitre VII, sont présentées les conclusions générales et les perspectives tirées après cette thèse de doctorat.

## **Chapitre I. Etat de l'art**

## **I.1. Production de l'énergie nucléaire dans le monde**

Les énergies fossiles (charbon, pétrole, gaz) qui satisfont actuellement 87 % de la demande en énergie primaire constitueront, encore dans les 50 prochaines années, l'essentiel de l'approvisionnement énergétique mondial. Cette situation soulève des difficultés croissantes d'accès aux ressources, avec les tensions économiques et géopolitiques qui en résultent, et de production croissante de gaz à effet de serre, avec leur impact sur le risque de changement climatique. Cette situation n'est pas durable sur le très long terme, ni du point de vue de l'environnement – les conséquences de l'augmentation de la variabilité du climat et de certains phénomènes extrêmes sont encore inconnues mais seront d'autant plus importantes que l'augmentation de la température moyenne à la surface sera forte – ni du point de vue des ressources. Nous allons en quelques siècles consommer des ressources fossiles qui auront mis des millions d'années à se constituer [1].

La prévention du changement climatique est devenue, au niveau mondial, l'enjeu environnemental majeur dans la mesure où ses effets sont peu réversibles et ses conséquences pour l'espèce humaine ne sont pas totalement connues. Les stratégies pour lutter contre ce phénomène ont été mises en œuvre en 1997, par le protocole de Kyoto où toutes les grandes régions du monde se déclarent liées par l'objectif de la réduction des émissions de gaz à effet de serre.

Quelques soient les scénarios considérés à l'horizon de 2050, l'humanité a un besoin croissant d'énergie compte tenu de la croissance démographique et des besoins de développement des pays émergents [1], [2].

Pour soutenir cette croissance, trois sources d'énergie peuvent être évoquées :

- L'énergie fossile, avec la mention qu'elle intervient de manière significative dans les modifications climatiques et pour cela elle doit s'accompagner d'un transfert vers les énergies non émettrices de gaz à effet de serre ;
- Les énergies renouvelables, mais elles ne sont pas opérationnelles dans les délais souhaités par les pays émergents ;
- L'énergie nucléaire mais, outre les risques de dysfonctionnement des centrales, le devenir sans risque des déchets irradiés n'est pas actuellement absolument garanti.

Dans le travail fait par Lucotte et al. [3] une répartition des apports des différentes sources commerciales d'énergie est présentée, Tableau 1. Si on analyse les chiffres on peut observer que le nucléaire voit sa part croître environ d'un facteur 10 jusqu'à 2050, tandis que les nouvelles énergies renouvelables doivent croître elles d'un facteur 300. D'autre part,

l'énergie produite à partir des combustibles fossiles est seulement maintenue constante dans un tel scénario, très optimiste notamment en termes d'économie d'énergie et de la part nouvelles énergies renouvelables.

**Tableau 1: Contribution des différentes sources commerciales d'énergie primaire en 2000 et 2050 [3].**

Energie primaire (Gtep)	Année 2000	Année 2050
Combustibles fossiles (pétrole + gaz + charbon)	7,5	7,5
Biomasse traditionnelle	1,2	1,2
Hydraulique	0,7	1,0
Nouveaux renouvelables (éolien, solaire, biocarburants)	0,02	5,15
Nucléaire (fission)	0,6	5,15
Total	10,02	20

La tonne équivalente de pétrole est une unité d'énergie, 1 tep = 42 GJ = 11,6 MWh.

Malgré les incidents qui se sont produits à Tchernobyl (actuelle Ukraine, ex URSS), le 26 avril 1986 et ceux plus récents, au Fukushima, au Japon, le 11 mars 2011, l'énergie nucléaire est une source d'énergie importante partout dans le monde. Actuellement, 438 réacteurs nucléaires produisent 16 % de l'électricité mondiale, soit la source d'énergie la plus importante non – émettrice de gaz à effet de serre à égalité avec l'hydraulique. En France, 73 % de l'électricité est produite grâce à l'énergie nucléaire, tandis qu'en Roumanie l'énergie nucléaire représente actuellement seulement 18 % de la production électrique [1], [2], [3], [4] et [5].

### I.1.1. Filières Nucléaires

La filière nucléaire représente l'ensemble des choix technologiques faits pour la construction d'un réacteur (le combustible utilisé, la matière utilisée comme caloporteur et modérateur) [6], [7] et [8].

Une centrale nucléaire est une usine de production d'électricité. Elle utilise pour cela la chaleur libérée par l'uranium qui constitue le combustible nucléaire. L'objectif est de faire chauffer de l'eau afin d'obtenir de la vapeur. La pression de la vapeur permet de faire tourner à grande vitesse une turbine, laquelle entraîne un alternateur qui produit de l'électricité.

Ce principe de fonctionnement est le même que celui utilisé dans les centrales thermiques classiques fonctionnant avec du charbon, du pétrole ou du gaz à la différence que le combustible utilisé comme source de chaleur est constitué par l'uranium.

La Figure 1 schématise le mode de fonctionnement d'un réacteur nucléaire indépendamment de la filière nucléaire utilisée. Le rôle du circuit primaire est celui d'extraire la chaleur produite à la suite de la réaction de fission nucléaire en chaîne qui s'est développée dans le cœur du réacteur, par le liquide caloporteur. Le combustible nucléaire est conditionné sous forme de petites pastilles. Celles-ci sont empilées dans des gaines métalliques étanches réunies en assemblages. Placés dans une cuve en acier remplie d'eau, ces assemblages forment le cœur du réacteur. Ils sont le siège de la réaction en chaîne, qui les porte à haute température. L'eau de la cuve se chauffe à leur contact (plus de 300°C). Elle est maintenue sous pression, ce qui l'empêche de bouillir [9].

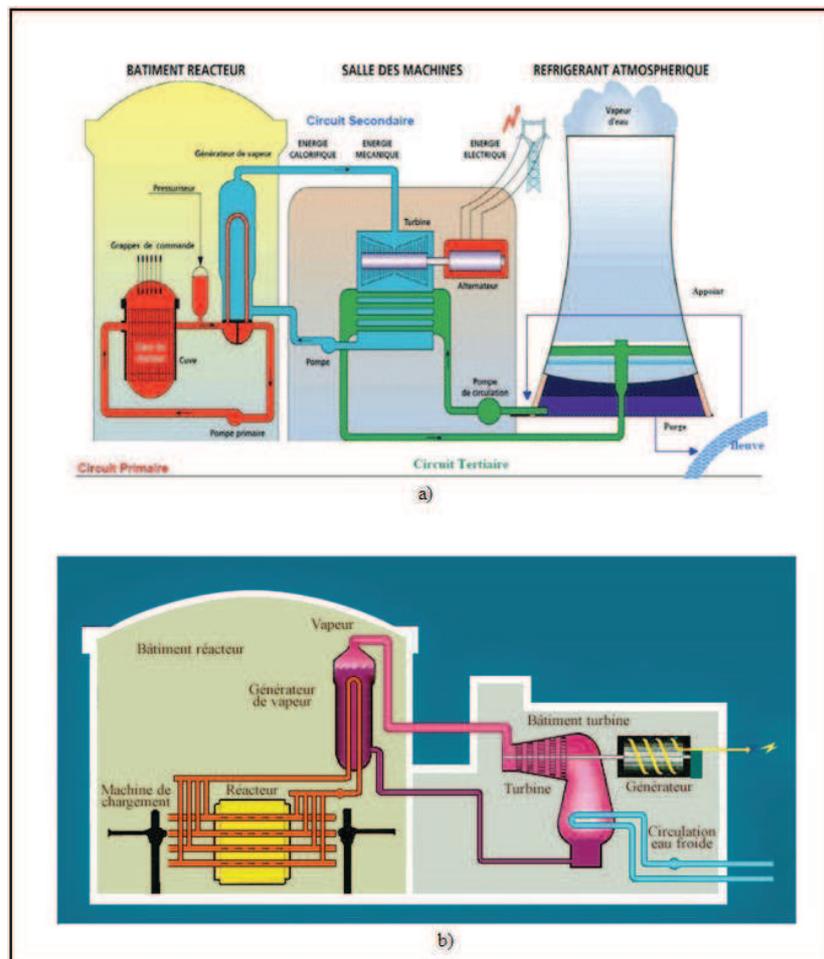


Figure 1: Schéma de fonctionnement d'un réacteur nucléaire : a) filière REP (réacteur à eau pressurisée), b) filière CANDU (CANada Deuterium Uranium) [10], [11].

Le circuit secondaire est utilisé pour la production des vapeurs. L'eau du circuit primaire transmet sa chaleur à l'eau circulant dans un autre circuit fermé ; le circuit secondaire. Cet échange de chaleur s'effectue par l'intermédiaire d'un générateur de vapeur. Au contact des tubes parcourus par l'eau du circuit primaire, l'eau du circuit secondaire s'échauffe à son tour et se transforme en vapeur. Cette vapeur fait tourner la turbine entraînant l'alternateur qui produit l'électricité. Après son passage dans la turbine, la vapeur est refroidie, retransformée en eau et renvoyée vers le générateur de vapeur pour un nouveau cycle [9].

Pour que le système fonctionne en continu, il faut assurer son refroidissement. C'est le but d'un troisième circuit indépendant des deux autres, le circuit de refroidissement. Sa fonction est de condenser la vapeur sortant de la turbine. A cet effet est aménagé un condenseur, appareil formé des milliers des tubes dans lesquels circule de l'eau froide prélevée à une source extérieure : rivière ou mer. Au contact de ces tubes, la vapeur se condense pour se transformer en eau. Quant à l'eau du condenseur, elle est rejetée, légèrement réchauffée, à la source d'où elle provient. Si le débit de la rivière est trop faible ou si l'on veut limiter son échauffement, on utilise des tours de refroidissement. L'eau réchauffée provenant du condenseur, répartie à la base de la tour, est refroidie par le courant d'air qui monte dans la tour. L'essentiel de cette eau retourne vers le condenseur, une petite partie s'évapore dans l'atmosphère, ce qui provoque ces panaches blancs caractéristiques des centrales nucléaires.

Dans son travail Lucotte [6] fait une synthèse des principales filières nucléaires utilisées pour la construction des réacteurs, actuellement en cours d'exploitation dans le monde, Tableau 2. Ces réacteurs sont des réacteurs de « deuxième génération ».

En France, l'énergie nucléaire est produite par 58 réacteurs à eau pressurisée [1], [2], tandis qu'en Roumanie, les 2 réacteurs sont conçus conformément à la filière CANDU (CANada Deuterium Uranium) [4]. La même technologie d'origine canadienne, est aussi utilisée en Inde, en Corée du Sud et en Chine. Aux Etats – Unis, au Japon et en Europe il y a principalement des réacteurs à eau légère pressurisée ou bouillante. Les filières VVER et RBMK sont utilisées dans les pays de l'Europe de l'Est [6], [7] et [8].

Comme on peut observer dans le Tableau 2, les principales différences entre la filière REP utilisée en France et la filière CANDU utilisée en Roumanie sont le type de combustible et le type de liquide utilisé comme caloporteur et modérateur. Le réacteur de type CANDU est un réacteur à tubes de force, c'est-à-dire que le combustible et le modérateur sont séparés, contrairement au réacteur de type REP où le modérateur circule au sein des assemblages entre les crayons où se produit la réaction en chaîne.

Tableau 2: Filières des réacteurs de seconde génération, en cours de fonctionnement dans le monde [6].

Nom de la filière	Puissance actuelle nette	Combustible / Forme	Caloporteur	Modérateur
Réacteur à eau pressurisée (REP ou PWR)	204 GWe	U enrichi à 3 – 4% / UO <sub>2</sub>	Eau liquide	Eau liquide
Réacteur à eau bouillante (REB ou BWR)	80 GWe	U enrichi à 3 – 4% / UO <sub>2</sub>	Eau bouillante	Eau bouillante
Vodo – Vodyanoi Energetichesky Reactor (VVER), analogue REP	36 GWe	U enrichi à 3 – 4% / UO <sub>2</sub>	Eau liquide	Eau liquide
Pressurized heavy water reactor (CANDU ou PHWR)	20 GWe	U naturel ou peu enrichi	Eau lourde D <sub>2</sub> O	Eau lourde D <sub>2</sub> O
Réacteur de grande puissance à tubes de force (RBMK)	11 GWe	U enrichi à 1,8 % / UO <sub>2</sub>	Eau bouillante	Graphite
Advanced Gas – cooled Reactor (AGR)	8 GWe	U enrichi à 3 % / UO <sub>2</sub>	Gaz CO <sub>2</sub>	Graphite

Une autre différence entre les deux types des réacteurs provient du fait que le réacteur CANDU possède un réseau de canalisations transportant le liquide caloporteur et un réseau transportant le liquide modérateur, tandis que le réacteur REP a un seul réseau de canalisation pour assurer les deux fonctions.

## I.2. Matériaux utilisés pour les réacteurs nucléaires et leurs mécanismes de vieillissement

Dans ce sous – chapitre, nous nous intéressons plus particulièrement aux questions de vieillissement des matériaux utilisés à la fabrication des réacteurs nucléaires à filière eau sous pression (REP).

Le mécanisme de vieillissement physique des installations nucléaires est un facteur très important dans la gestion de la durée de vie des centrales nucléaires. D'après Hutin [12] la

notion de durée de vie d'une centrale nucléaire de production d'électricité peut recouvrir des réalités très différentes :

- une durée de vie technique au-delà de laquelle l'installation ne peut plus produire dans des conditions de sûreté acceptables (par exemple, du fait d'un vieillissement excessif et non maîtrisable des composants non remplaçables) ;
- une durée de vie économique au-delà de laquelle les coûts de production deviendraient prohibitifs en regard des autres moyens de production disponibles ;
- une durée de vie réglementaire lorsque l'autorisation d'exploiter est accordée pour un temps limité ;
- une durée de vie comptable correspondant à l'amortissement des investissements ;
- une durée de vie socio - politique qui s'achève lorsque les citoyens et leurs représentants n'acceptent plus cette forme de production.

Du point de vue technico-économique, la durée des centrales nucléaires peut être affectée par trois facteurs principaux :

- l'usure normale des composants et systèmes (le vieillissement) qui dépend en particulier de leur âge, des leurs conditions de fonctionnement et des actions de maintenance dont ils font l'objet ;
- le niveau de sûreté, qui doit rester en permanence conforme au référentiel des exigences de sûreté auquel la centrale est soumise et qui est susceptible d'évoluer en fonction de nouvelles réglementations ;
- la compétitivité qui doit demeurer satisfaisante vis-à-vis de celle des autres moyens de production.

De plus, Hutin [12] met en évidence le fait que l'atteinte d'une durée de vie donnée repose sur la maîtrise, d'une part, du niveau de sûreté en permanence conforme au référentiel et, d'autre part, de l'ensemble des aspects techniques et industriels permettant d'exploiter les centrales d'une façon sûre et compétitive qui donne confiance au public.

Dans leur travail, Hutin, Pineau et al. [2], [12], ont décrit le vieillissement comme l'ensemble des mécanismes liés au temps qui tendent à faire perdre aux matériels leurs caractéristiques initiales. De ce point de vue, le vieillissement n'est pas en soi quelque chose d'évitable. On peut néanmoins prendre des mesures pour suivre ses effets, les limiter, les retarder ou les remplacer par d'autres moins indésirables.

Les composants présents dans une centrale nucléaire doivent remplir des marges vis – à – vis de la défaillance ou de la perte de la fonction. Autrement dit, tout vieillissement ne se traduit pas automatiquement et inéluctablement par une défaillance, compte tenu de la mise à profit des marges pour surveiller les matériels et anticiper leurs défauts majeurs [2], [12].

Le vieillissement peut être mieux maîtrisé en connaissant bien ses mécanismes. Ceux – ci peuvent être classés en deux grandes catégories :

- évolution des propriétés des matériaux (perte des caractéristiques physiques, mécaniques, électriques) ;
- dégradation des structures (fatigue, corrosion, usure).

**Tableau 3: Mécanismes de vieillissement afférents aux composants des réacteurs nucléaires à filière eau sous pression.**

Composants des centrales nucléaires		Matériaux utilisés	Mécanismes de vieillissements afférents
Matériels non remplaçables	Cuve	Acier 16MND5, Acier inoxydable 18Cr – 10Ni	Fragilisation par irradiation, Corrosion [2], [9] et [12].
	Enceinte de confinement	Béton armé	Réaction de gonflement, Corrosion des armatures, Carbonatation, Attaque par les chlorures, Lixiviation. [2], [9] et [12].
Matériels remplaçables	Internes inférieurs et supérieurs de cuve	Acier inoxydable 18Cr – 10Ni, Acier 17Cr – 12Ni – 2Mo, Alliage 75Ni – 15Cr – 7Fe	Corrosion sous contrainte, Fragilisation par irradiation, Gonflement. [2], [9] et [12].
	Les gaines du combustible	Zircaloy 4	Gonflement, Corrosion sous contrainte, Oxydation / Hydruration, <b>Usure par tribocorrosion</b> [2], [9], [12] et [13].
	Crayons des grappes de commande	Acier inoxydable 304 L recouvert avec Stelite 6	<b>Usure par tribocorrosion</b> [14], [15], [16], [17] [18], [19] et [20].
	Tubes générateur de vapeur	Alliages Ni – Cr : INCONEL 600, INCONEL 690	Corrosion sous contrainte, Corrosion intergranulaire, Corrosion généralisée, <b>Usure par tribocorrosion</b> [2], [4], [9], [12], [21], [22] et [23].
	Tuyauteries primaires, Tuyauteries auxiliaires du circuit primaires, Tuyauteries du circuit secondaire	Aciers inoxydables austéno - ferritique moulé : Z3CN20 – 09M, dérivent d'acier inoxydable 304 L, Z3CND19 – 10M, dérivent d'acier inoxydable 316 L	Fatigue thermique, Corrosion, Erosion – Corrosion, Fatigue vibratoire [2], [9] et [12].

A partir de cette classification, on peut distinguer les mécanismes dont les effets sont macroscopiquement observables et les mécanismes dont les effets sont indétectables sans mesures spécifiques (mesure de dureté, mesure de résistance à la corrosion).

Dans le Tableau 3 sont présentés les différents mécanismes de vieillissement qui peuvent affecter les principales composantes des réacteurs nucléaires à eau pressurisée. L'enceinte de confinement, le circuit primaire, et les gaines de combustible représentent des barrières indépendantes entre les produits radioactifs et l'environnement. Les tubes générateurs de vapeur assurent le transfert de la chaleur du circuit primaire chauffé par le combustible vers le circuit secondaire qui va alimenter la turbine en vapeur. Les parois des tubes jouent également, le rôle de barrière confinant le milieu primaire.

La compréhension de leurs mécanismes de vieillissement permettra une meilleure maintenance des composants. Dans son travail, Hutin [9] pour souligner l'importance de la maintenance des composants du réacteur nucléaire, la définit comme l'art de gérer la durée de vie d'une centrale nucléaire.

Un des mécanismes de vieillissement mis en évidence dans le Tableau 3 et mentionné par Hutin dans son travail concernant la durée de vie des centrales nucléaires [12] est l'usure par tribocorrosion.

D'après Hutin, la tribocorrosion concerne l'usure des corps en milieux agressifs et désigne l'association de l'effet mécanique du frottement et de celui électrochimique de la corrosion. Ce type de mécanisme peut donc affecter l'ensemble des matériaux sensibles à la corrosion. Suivant le matériau et le milieu considérés, deux grands types de comportement sont mis en évidence en corrosion :

- soit aucune couche passive n'apparaît,
- soit une couche passive croît.

Dans la majeure partie des cas de tribocorrosion étudiés, la sollicitation est cyclique, chaque cycle comportant une durée de frottement (de la matière est enlevée) et une durée de latence (l'oxyde se reforme). L'enlèvement précoce du film passif contribue à une perte de matière accélérée par rapport à une situation de corrosion simple ou à une usure simple. La reformation du film passif pendant la durée de latence dépend des réactions électrochimiques survenues à l'interface matériau / électrolyte et montre la capacité d'« auto – cicatrisation » des matériaux passivables après l'endommagement préalable de la couche d'oxyde protecteur.

Les paramètres pressentis comme importants pour ce mécanisme d'usure sont :

- la nature des matériaux ;
- l'agressivité du milieu ;
- la sollicitation (fréquence, effort appliqué, nature tangentielle ou normale de la force).

### **I.2.1. Alliages Ni – Cr**

Dans ce travail de recherche nous sommes intéressés à l'étude de l'usure par tribocorrosion des deux alliages modèles Ni – Cr : l'alliage modèle Ni – 15Cr et l'alliage modèle Ni – 30Cr. La composition chimique et les caractéristiques mécaniques de ces deux alliages modèles Ni – Cr seront présentés dans le chapitre II. L'alliage modèle Ni – 15Cr présente une teneur en chrome similaire à celle de l'alliage industriel INCONEL 600 et l'alliage modèle Ni – 30Cr a une teneur en chrome voisine à celle de l'alliage industriel INCONEL 690.

En France, l'alliage industriel INCONEL 600 a été utilisé entre les années 1970 et 1984 pour fabriquer les tubes des générateurs de vapeur des réacteurs à eau sous pression (REP) [24], [25]. Même si l'alliage INCONEL 600 a été remplacé par l'alliage INCONEL 690 en 1990 à cause de sa susceptibilité à la corrosion sous contrainte, il y a encore des réacteurs nucléaires en service dont les tubes des générateurs de vapeur sont fabriqués à partir d'INCONEL 600 [24], [26]. En Roumanie, les tubes des générateurs de vapeur des réacteurs à filière nucléaire CANDU sont fabriqués à base d'alliage INCOLOY 800 [4], [27] et [28].

Un générateur de vapeur comme celui présenté dans la Figure 2, a une hauteur de 20 m. Cet échangeur de chaleur a un faisceau de plus de 3000 tubes en U dont les extrémités sont dudgeonnées (expansion radiale du tube par mandrinage ou par pression hydraulique entraînant une déformation plastique) dans une plaque tubulaire. L'enveloppe de l'appareil est en acier ferritique, avec deux tubulures primaires (entrée et sortie) et deux tubulures secondaires (eau alimentaire et sortie vapeur). Les tubes en alliage de nickel et de chrome (alliage 600 ou 690 ; diamètres de 19 à 22 mm pour une épaisseur d'un peu plus de 1 mm) sont maintenus en position verticale par un dispositif des plaques entretoises et des tirants. C'est au contact des ces tubes parcourus par l'eau chaude du circuit primaire que l'eau du circuit secondaire se vaporise. La partie supérieure comporte des dispositifs de séchage de la vapeur avant sa sortie [9].

Les alliages INCONEL 600 et INCONEL 690 utilisés pour la fabrication des tubes des générateurs de vapeur sont des alliages Ni – Cr possédant une matrice austénitique  $\gamma$  de structure cubique à faces centrées (C.F.C) [24], [29]. Généralement, les alliages Ni – Cr sont consacrés pour des applications qui exigent de bonnes propriétés aux sollicitations mécaniques élevées dans un milieu corrosif à haute température. L'addition du chrome (15 – 30%) dans ce type d'alliages engendre une bonne résistance à la corrosion et au fluage [30].



**Tableau 5: Caractéristiques mécaniques des alliages INCONEL 600, INCONEL 690 et INCOLOY 800 [4], [24].**

Alliages	25°C		
	R <sub>p0,2</sub> (MPa)	R <sub>m</sub> (MPa)	A (%)
INCONEL 600	232	578	54
INCONEL 690	263	646	54
INCOLOY 800	183	524	60

Dans les tableaux 4 et 5 sont présentées la composition chimique et les propriétés mécaniques des alliages INCONEL 600, INCONEL 690 et INCOLOY 800. Dans son travail, Delabrouille [24] a déterminé les propriétés mécaniques des inconels par mesures de traction à l'air des coulées à l'état de réception.

On peut observer dans le Tableau 5 que l'augmentation de la teneur en chrome provoque une augmentation de la limite d'élasticité (R<sub>p0,2</sub>) et de la limite à la rupture (R<sub>m</sub>). Par contre, l'allongement à la rupture (A) n'évolue pas. On peut également observer que les caractéristiques mécaniques d'INCOLOY 800 rapportées par Dinu [4] sont inférieures à celles des inconels, à l'exception de l'allongement à la rupture.

Le Tableau 6 regroupe les conditions auxquelles est soumis un tube générateur de vapeur durant sa période de service dans un REP. On notera les valeurs élevées de température et de pression liées au circuit primaire.

**Tableau 6: Conditions représentatives de fonctionnement pour un tube générateur de vapeur [24].**

Générateur de vapeur	Primaire	Secondaire
Température d'entrée	293°C	230°C
Température de sortie	328°C	287°C
Pression	155 bars	71 bars
Débit	16500 t / h	1940 t / h

Hutin [9] et [12] révèle le fait que les générateurs de vapeur comptent parmi les composants les plus délicats à entretenir, d'une part, du fait de leur importance pour la sûreté et, d'autre part, parce que les tubes d'échange sont soumis à de nombreux mécanismes de dégradation à cause des conditions sévères de fonctionnement (Tableau 6).

La Figure 2 montre les principales zones d'un tube générateur de vapeur soumises aux mécanismes de vieillissement présentes dans le Tableau 3. Dans le milieu primaire, sont envisagées les zones de transition de dudgeonnage en sortie de plaque tubulaire, cintres de petits rayons qui peuvent conduire à la corrosion sous contrainte, dans le cas de l'INCONEL 600. Dans le milieu secondaire, à l'endroit des plaques entretoises, la présence des dépôts

solides provenant de l'eau alimentaire peut déterminer une corrosion inter granulaire et la corrosion généralisée.

Dans son travail, Hutin [9] et [12] a montré qu'une usure par vibrations et frottement peut être produite contre les structures de supportage du faisceau tubulaire ou contre des corps étrangers laissés dans l'appareil au cours des opérations de maintenance. Comme nous l'avons remarqué plus haut, ce type de mécanisme de dégradation qui intervient dans les composants d'un réacteur nucléaire a été défini par Hutin comme usure par tribocorrosion.

Pour mieux comprendre le mécanisme d'endommagement, l'ensemble des éléments et des paramètres qui conduisent à l'apparition d'usure par tribocorrosion sera décrit ci - après.

## I.3. L'usure dans les centrales nucléaires, une approche tribocorrosion

### I.3.1. Généralités sur l'usure

L'usure est un phénomène résultant de l'endommagement des surfaces en contact, associé à un frottement souvent élevé. Le frottement est le phénomène qui s'oppose au mouvement d'une surface par rapport à une autre.

Le frottement se présente sous plusieurs aspects :

- **mécanique** : l'effort tangentiel en sens inverse du déplacement ;
- **géométrique** : pertes des côtes [32] ;
- **énergétique** : perte de puissance qui se traduit par une diminution du rendement.

Vers 1500 Léonard de Vinci s'est intéressé à l'étude de la mécanique, pratiquement abandonnée depuis l'époque des grecs antiques. Ses recherches sur les mouvements l'ont amené à pressentir les notions d'inertie, de moment, de rendement, de frottement, de centre de gravité.

Les lois fondamentales de Léonard de Vinci, qui furent redécouvertes deux siècles plus tard par Amontons, s'énoncent ainsi :

- la force de frottement est proportionnelle au poids du corps déplacé sur le plan horizontal et, plus généralement, à la charge normale appliquée à la surface ; le facteur de proportionnalité étant appelé coefficient de frottement,  $\mu$ .
- elles sont indépendantes de l'aire apparente de contact des surfaces en présence,
- elles dépendent des matériaux et de l'état de leurs surfaces.

Les lois de Léonard de Vinci et de Guillaume Amontons ont été complétées par Coulomb qui, remarquant la différence réelle mais souvent légère des efforts de frottement statique et dynamique, a admis qu'en outre :

- les forces de frottement sont pratiquement indépendantes de la vitesse de glissement des surfaces.

La surface d'un matériau est le siège des interactions entre le matériau et l'environnement.

Pour comprendre les phénomènes d'usure nous devons savoir ce qui se passe à la surface du matériau.

En tribologie, la surface ne se limite pas uniquement à la notion d'aire d'appui des corps, mais concerne plus généralement les éléments de contact qui jouent un rôle sur le frottement, c'est – à - dire sur les contraintes mécaniques, les températures, le comportement du troisième corps (lubrifiant, débris d'usure...). Ces éléments sont les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des matériaux en présence, les caractéristiques géométriques incluant, par extension, la forme des pièces [33].

La surface d'un système tribologique (deux corps qui sont en contact) a les caractéristiques suivantes [34]:

- le matériau lui - même n'est ni homogène, ni isotrope à l'échelle microscopique : les matériaux métalliques usuels sont polycristallins et parfois bi - ou polyphasés. Les impuretés, les joints de grains, les défauts cristallins, parfois des fissures ou microfissures sont présentes à surface comme au cœur du matériau. Toutes ces caractéristiques ont une incidence majeure aussi bien sur les propriétés mécaniques que sur les propriétés chimiques des surfaces.
- à la surface d'un matériau, il faut considérer qu'il existe, avant l'application du frottement, sur une épaisseur variable de quelques micromètres ou dizaines de micromètres, une couche écrouie résultant de la mise en forme ou des sollicitations mécaniques subies en service dans le cas des composants d'une structure ou d'un système mécanique. La structure métallurgique et les propriétés mécaniques de la couche écrouie peuvent être très différentes des celles du matériau sous-jacent.
- de plus, la surface d'un matériau n'est jamais complètement inerte par rapport au milieu au contact où elle se trouve. Des réactions chimiques peuvent avoir lieu, par exemple pour les métaux, une oxydation conduisant à la formation d'une couche de composition chimique et des propriétés mécaniques très différentes des celles de la couche sous -jacente et dont l'épaisseur peut être très faible (couche de passivation

des métaux : 5 - 50 nm) ou devenir très importante (couche de rouille sur les surfaces) suivant la nature du couple métal – environnement et de la température.

### I.3.1.1. Actions de contact

Le terme général « actions de contact » désigne l'ensemble des efforts extérieurs, forces et moments appliqués sur un système mécanique par d'autres objets qui le touchent.

Le contact entre les surfaces idéales de deux corps sous l'action d'une force  $F_N$  (N) normale à l'interface, va créer dans chaque corps du champ des contraintes et des déformations. Une distribution de la pression de contact  $P$  (Pa) apparaît sur l'aire de contact  $A$  ( $m^2$ ) entre ces deux surfaces et la pression de contact et elle est définie par :

$$P = \frac{F}{A} \quad (1)$$

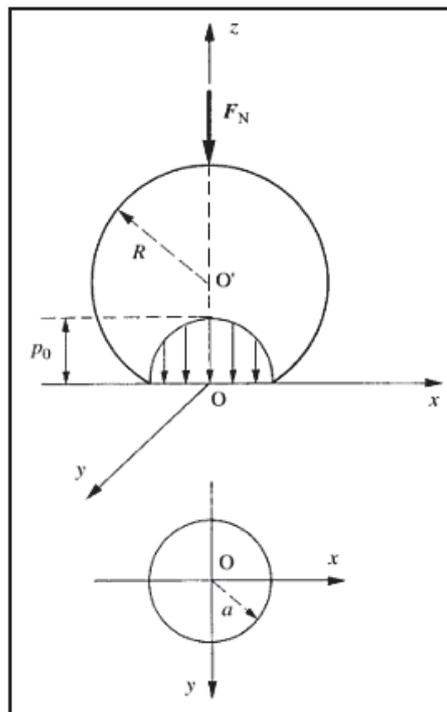


Figure 3: Contact sphère – plan [35].

Du point de vue de leur géométrie, les contacts peuvent être divisés en deux grandes familles :

- le contact hertzien concerne toutes les situations où les contacts ne sont pas « surfaciques », c'est-à-dire où l'aire (théorique) d'appui est limitée à un point, une

génératrice... Il s'agit par exemple des contacts mettant en jeu les géométries suivantes : bille / plan, cylindre / plan, cylindre / cylindre, ce type de contact intervient dans les roulements, les engrenages etc. [32].

- les contacts surfaciques : freins, embrayages etc.

La détermination des champs de déformation et des contraintes engendrés dans les contacts de la première famille relève des calculs développés par HERTZ [19], [34] et [36].

Lorsque la bille vient au contact du plan (Figure 3) et que la force normale  $F_N$  est nulle, le contact a lieu au point O. Lorsqu'on applique une charge  $F_N$  (N) non nulle, les matériaux se déforment et les deux corps sont en contact dans toute la zone circulaire de rayon  $a$  (m). La valeur de  $a$  est donnée par l'expression suivante :

$$a = \left( \frac{3F_N R}{4E^*} \right)^{1/3} \quad (\text{m}) \quad (2)$$

Avec:

$$\frac{1}{E} = \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \quad (3)$$

$R$  (m) est le rayon de la sphère, et  $E_1, E_2$  ( $\text{Nm}^{-2}$ ),  $\nu_1, \nu_2$  sont respectivement les modules de YOUNG et les coefficients de Poisson des matériaux constituant les corps 1 et 2.

L'aire de contact  $A$  est donc :

$$A = \pi a^2 \quad (\text{m}^2) \quad (4)$$

La pression maximale  $P_{\max}$  subie à la verticale de O, vaut :

$$P_{\max} = \frac{3F_N}{2\pi a^2} \quad (\text{Pa}) \quad (5)$$

Et la pression moyenne, ou pression d'Hertz,  $P_m$  :

$$P_m = \frac{F_N}{\pi a^2} \quad (\text{Pa}) \quad (6)$$

La répartition de la pression  $P$  sur la surface, qui a une symétrie radiale ( $P = P(r)$ ), est de la forme :

$$P(r) = P_{\max} \sqrt{1 - \left( \frac{r}{a} \right)^2} \quad (\text{Pa}) \quad (7)$$

L'usure, multiforme, souvent paradoxale, ne peut être réduite à une simple perte de matière. Sous ce terme se cachent des phénomènes très diversifiés, qui provoquent un

ensemble des transformations géométriques et physicochimiques des couches superficielles soumises au frottement.

### I.3.1.2. Principaux mécanismes d'usure des surfaces

L'usure est un ensemble complexe des phénomènes difficiles à interpréter, amenant une émission des débris avec perte de masse, de côtes, de forme, et s'accompagnant des transformations physiques et chimiques des surfaces.

Ci – après on va présenter les mécanismes élémentaires responsables de l'endommagement des surfaces.

#### I.3.1.2.1. Usure par abrasion

Dans le travail de Blouet [37], l'usure abrasive est définie comme étant l'usure par déplacement de matière, produite par des particules dures ou des protubérances dures. Les particules dures peuvent se trouver encastrées dans l'une des surfaces (voir Figure 4 a) ou être entre les deux surfaces en mouvement relatif (voir Figure 4 b).

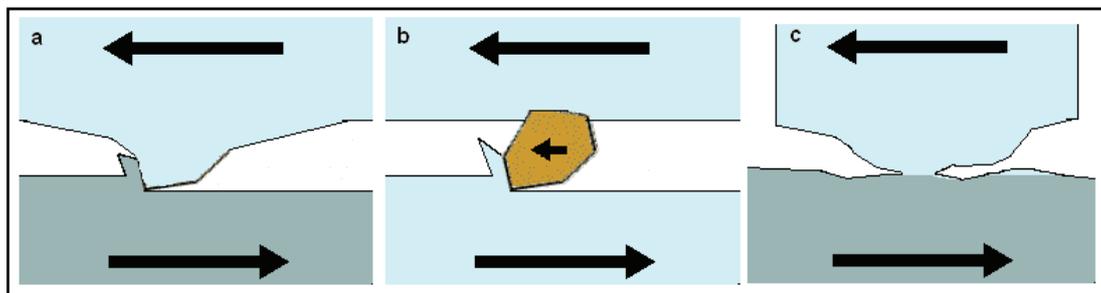


Figure 4: Mécanisme d'usure abrasive à deux corps, d'usure abrasive à trois corps et d'usure adhésive [38].

Les surfaces endommagées par abrasion présentent des sillons de profondeur variable, parallèles au déplacement. L'usure est assez constante au cours du temps, le volume des débris croît linéairement avec la charge appliquée et la distance parcourue.

La perte de matière dépend à la fois du matériau utilisé et de l'antagoniste, et l'aspect des sillons fournit de précieuses indications :

- s'ils sont brillants et très peu profonds, les aspérités de la pièce antagoniste ont raclé les couches d'oxydes,

- s'ils sont isolés, et brusquement interrompus, des particules dures introduites entre les surfaces sont plus ou moins incrustées,
- s'ils sont interrompus et rayent la pièce dure, des particules abrasives sont enchâssées dans la pièce tendre,
- s'ils sont interrompus et marquent la pièce tendre, la pièce antagoniste plus dure est trop rugueuse.

La dureté et la ductilité d'un matériau jouent un rôle important sur sa résistance à l'usure abrasive. Pour créer un sillon ou une rainure, il suffit que la dureté de l'antagoniste soit seulement de 20 % supérieure à celle de la surface rayée. Quant à la ductilité, elle caractérise l'aptitude du matériau à se déformer sans décohésion c'est – à – dire sans émission des débris.

Mais bien d'autres paramètres jouent un rôle et l'abrasion est un processus dans lequel interviennent la géométrie des pièces en contact, la topographie de leurs surfaces (hauteur et forme des rugosités), les caractéristiques mécaniques et métallurgiques des matériaux (fragilité, élasticité, plasticité..), les caractéristiques physico – chimiques résultant de l'environnement.

#### **I.3.1.2.2. Usure par adhésion**

Le mécanisme d'adhésion (voir Figure 4 c) est une usure par transfert de matière d'une surface sur l'autre pendant leur mouvement relatif, due à un processus de soudure en phase solide.

La matière d'une pièce est transférée sur l'autre pendant le mouvement, par soudage en phase solide. Les métaux, s'ils sont mutuellement solubles, forment des alliages par diffusion.

- Si l'interface est moins solide que les pièces, les jonctions se cisailent par rupture adhésive, l'usure est modérée ou quasi nulle.
- Si l'interface est plus solide qu'une des pièces, il y a rupture cohésive, usure sévère, voire grippage. L'interface se fixe sur la pièce la plus résistante ou se détache sous forme des particules qui, écrouies et oxydées, peuvent contribuer à l'adhésion.

On sait calculer ou mesurer la force d'attraction entre deux matériaux mais pas la force de décohésion une fois le contact établi. La séparation par décohésion ne se fait pas d'un coup mais se propage comme une fissure ; le frottement vient de la force requise pour cisailer les jonctions.

### I.3.1.2.3. Usure par fatigue

L'endommagement des surfaces par fatigue de contact se manifeste lorsque les couches superficielles sont soumises à des contraintes répétées ou alternées qui conduisent à l'amorçage des fissures. Ces sollicitations peuvent être d'origine mécanique ou thermique. Les dégradations apparaissent sous forme des piquûres, fissures, écaillage et s'accompagnent des modifications structurales. Les avaries par fatigue ou petits débattements se rattachent à ce type de mécanisme.

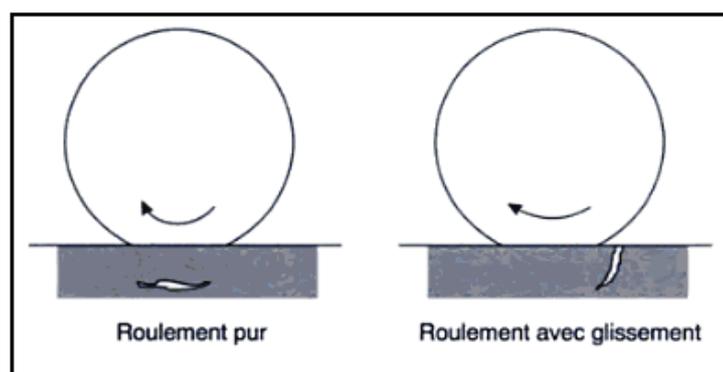


Figure 5: Mécanisme d'usure par fatigue [35].

Sous l'effet d'un roulement pur, en raison de la localisation du point d'Hertz, on observe des fissures parallèles à la surface (contraintes de cisaillement maximales) ; en présence d'un glissement, on observe des fissures superficielles perpendiculaires à la surface (contraintes de traction maximale, voir Figure 5).

### I.3.1.2.4. Usure - corrosion

Ce type d'usure intervient dans les situations où le contact fonctionne en environnement corrosif. L'énergie dissipée dans le contact peut alors activer les phénomènes de corrosion et accélérer la dégradation des surfaces. Ce phénomène sera détaillé par la suite. Il n'est pas évident de trouver une bonne illustration des faciès caractéristiques de ce phénomène, mais d'une manière générale, il faut chercher sur les faciès l'indice d'une activité de la corrosion.

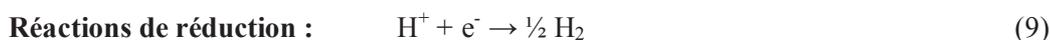
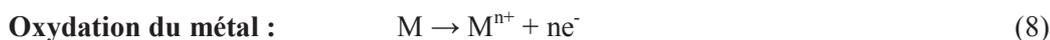
En 1976, Eyre [39] a estimé les pourcentages pour les différents types d'usure dans l'industrie : l'usure par abrasion (+ usure par érosion) 58%, l'usure adhésive (+ usure par petits débattements) 23%, l'usure par fatigue de surface 14%, l'usure-corrosion 4%. Il semble que les usures d'origine adhésive ou abrasive soient les plus fréquentes. En pratique, il convient

toutefois de noter ici que les faciès d'usure observés expérimentalement présentent souvent des caractéristiques mixtes et qu'il n'est pas toujours évident de définir quelle forme d'usure prédomine.

### I.3.2. Corrosion des alliages Ni – Cr

La corrosion quant à elle est le résultat d'un processus physico-chimique (oxydo - réduction) dont l'étude permet, au travers des variations du potentiel et du courant, d'apprécier la réactivité des surfaces vis à vis de l'environnement et son évolution dans le temps. La corrosion est toujours la conséquence d'une réaction due à une hétérogénéité, au sens large, du matériau ou de son environnement. Elle génère des modifications de composition de la surface, entraînant souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, et une modification de l'environnement.

Les réactions caractéristiques du processus mixte d'oxydo – réduction sont souvent écrites sous une forme très simplifiée :



De même que pour le frottement, la résistance à la corrosion n'est pas intrinsèque au matériau. Elle dépend étroitement de l'environnement physico – chimique de celui – ci (pH, potentiel d'oxydo – réduction, etc.), qui n'est pas nécessairement connu, en particulier lorsque la corrosion se produit en milieu confiné.

#### I.3.2.1. Passivité des alliages Ni – Cr

La passivité peut être définie comme la perte de réactivité de certains matériaux, dans certaines conditions, liée à la présence d'un film très fin (10 - 100 Å) qui abaisse le taux de corrosion à une très faible valeur.

Quand un métal est soumis à un milieu oxydant (aqueux ou gazeux), il a tendance à évoluer vers sa forme la plus stable thermodynamiquement : la forme oxydée. En milieu aqueux, l'oxydation se traduit par la réaction anodique décrite ci – dessus, équation (8).

Le transfert d'électrons entre le métal et les oxydants est caractérisé par un courant d'échange appelé courant de corrosion. L'allure du courant de corrosion en fonction du

potentiel auquel se situe le métal est alors celle de la Figure 6. Cette figure présente une courbe intensité – potentiel typique pour les matériaux métalliques passivables qui est divisée en plusieurs domaines.

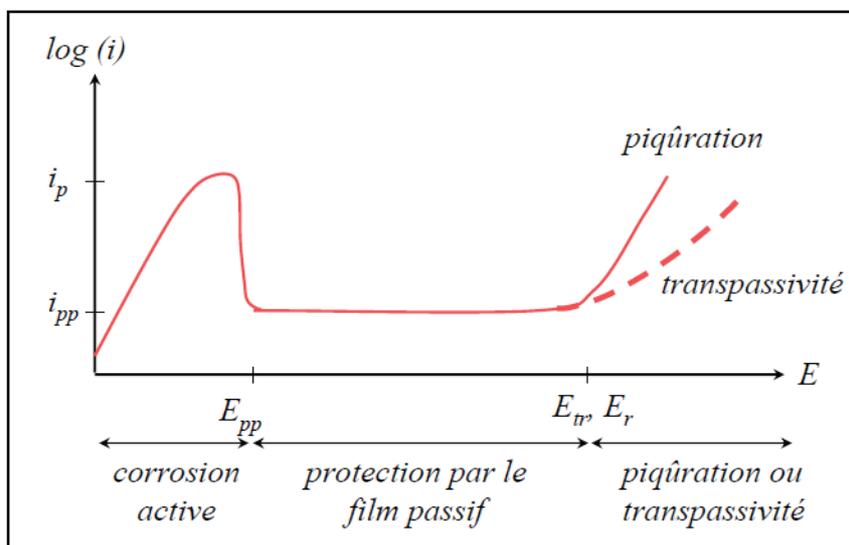


Figure 6: Allure de courbe intensité – potentielle pour les métaux passivables [40].

Dans la zone anodique, la corrosion est active à une vitesse élevée. On tentera toujours à éviter d'utiliser les matériaux dans ce domaine. La valeur maximale du courant,  $i_p$ , appelée courant de passivation, augmente avec l'agressivité du milieu.

Lorsque la tension dépasse le pic anodique, la vitesse de corrosion diminue très nettement : le matériau a formé une couche d'oxydes ou d'hydroxydes très minces (quelques nm d'épaisseur) : c'est le film passif, qui le protège de toute oxydation ultérieure, en agissant comme une barrière de diffusion (soit aux ions métalliques, soit aux ions oxygène). La densité de courant (courant de passivité) est quasiment constante et faible (quelques dizaines de nA / cm<sup>2</sup> à quelques dizaines de  $\mu$ A / cm<sup>2</sup>). Le film passif a souvent tendance à se reformer spontanément lorsqu'il est endommagé. Ce n'est cependant pas toujours le cas.

Lorsque le potentiel est supérieur à une valeur critique, le matériau se corrode de nouveau rapidement, soit uniformément ( $E > E_{tr}$ : zone de transpassivité), soit localement ( $E > E_{tr}$ : piqûration). Le courant augmente de nouveau et le matériau n'est pas utilisable dans ce domaine.

D'une manière générale, on cherche à abaisser le potentiel de passivation  $E_{pp}$  pour rendre le matériau plus facile à passiver. On cherche également à repousser  $E_{tr}$  et  $E_r$  vers les valeurs plus élevées, si possible supérieures au potentiel d'oxydation de l'eau, pour augmenter la tolérance du matériau aux milieux oxydants.

Les matériaux dits « inoxydables » sont en fait utilisés dans leur domaine de passivation. C'est notamment le cas des alliages Ni – Cr grâce à une teneur en chrome suffisamment élevée. Comme tous les matériaux passivés, ils sont cependant sensibles à une détérioration locale sévère du film passif, par exemple une détérioration mécanique.

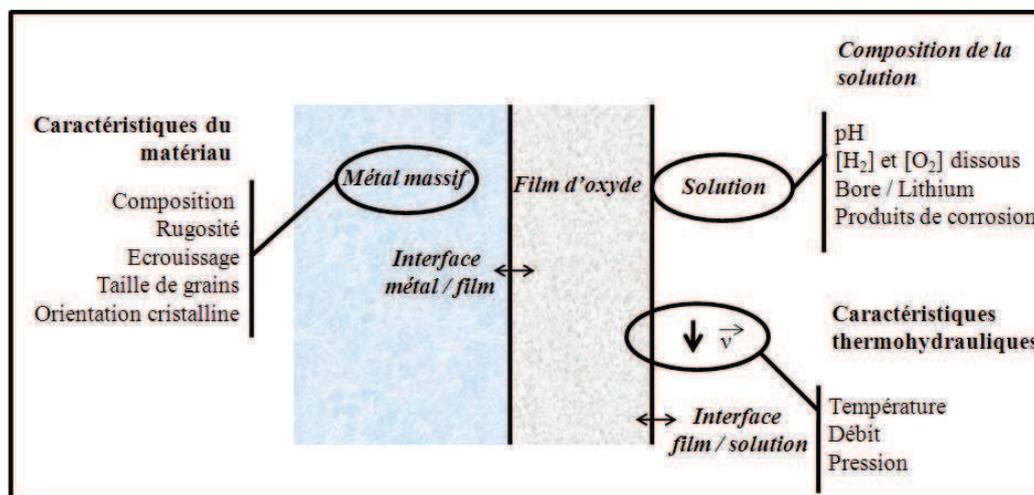


Figure 7: Quelques paramètres influents sur la passivité d'un matériau dans le milieu primaire à eau pressurisée [19].

Dans son travail, Deforge [19], présente la résistance à la corrosion, généralisée ou localisée, des aciers inoxydables étant dépendante de la structure, la composition et l'épaisseur des couches passives. Ces propriétés dépendent d'un grand nombre des paramètres propres au matériau, au milieu corrosif et à la thermohydraulique. Une liste non exhaustive des ces paramètres est proposée dans la Figure 7.

Selon Machet [41], une couche passive est protectrice si elle répond aux caractéristiques et propriétés suivantes:

- elle doit être une barrière effective entre le métal et l'environnement oxydant,
- elle doit être d'une composition la plus proche possible de la stœchiométrie pour que la diffusion de l'oxygène et des cations à travers le réseau soit la plus lente,
- elle ne doit pas être fissurée, elle ne doit pas contenir des pores ou des défauts qui pourraient faciliter le transport rapide des éléments à travers la couche,
- elle doit présenter une bonne résistance à l'écaillage pour ne pas se détacher de l'alliage,
- elle doit être le moins possible soumise à des contraintes résiduelles,
- l'oxyde qui la compose ne doit pas réagir avec l'environnement oxydant pour former une espèce volatile ou soluble,

- elle doit avoir une bonne résistance aux contraintes engendrées lors de cycles thermiques.

### I.3.2.1.1. Structure du film passivant

D'une manière générale, l'oxydation des alliages à base de nickel conduit, et en particulier en milieu REP à la formation d'une couche d'oxyde largement décrite comme ayant une structure duplex (voir Figure 8). La partie interne de cette structure duplex est majoritairement constituée par l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , avec plus ou moins d'oxyde de nickel pour former un spinelle du type  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , étant généralement décrite comme compacte et protectrice. La partie externe discontinue est composée soit des cristaux inhomogènes répartis aléatoirement, soit simplement d'une couche de hydroxyde [24], [25], [41], [42],[43] et [44].

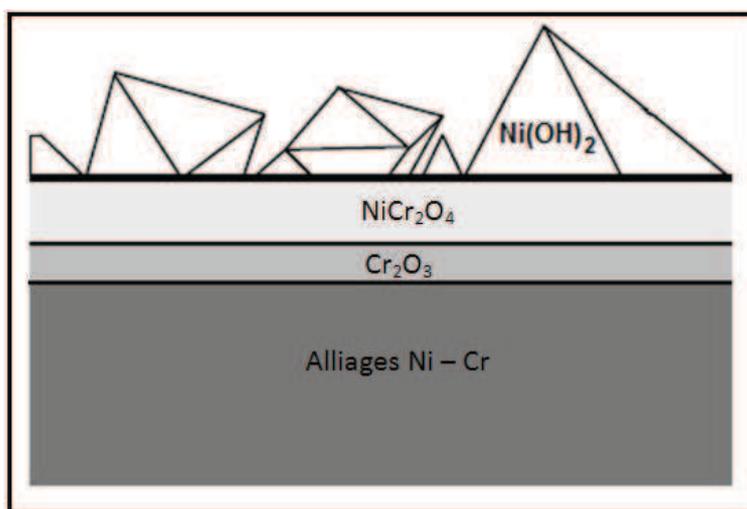


Figure 8: Représentation schématique d'oxydes formés sur les alliages modèles Ni - Cr en milieu aqueux à haute température [24].

Les premiers modèles concernant le film passif faisait référence à un oxyde bien défini, du type  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  par exemple. Par la suite, on a été amené à supposer que le film est constitué d'oxy - hydroxydes hydratés peu organisés. Dans la quasi totalité de ces modèles, néanmoins, la force motrice assurant la croissance du film est due à l'existence du champ électrique.

Dans les modèles faisant intervenir un oxyde défini, l'oxygène (de l'eau) se fixerait d'abord par adsorption sur la surface métallique [45] puis les ions métalliques et l'oxygène échangeraient leurs positions (mécanisme dit de « changement de place » [46]), la répétition

des ces processus conduisant à la formation du film. Sans rentrer dans les détails [47], on peut dire que les modèles fondés sur la croissance d'oxyde font apparaître comme moteur de l'étape limitante de croissance, soit la différence de potentiel  $E_{film}$ , dans le film, soit les différences de potentiel d'interfaces  $E_{métal - film}$  ou  $E_{film - solution}$ . Il en résulte des cinétiques de croissance différentes qui correspondent aux résultats obtenus dans des conditions d'observations différentes. Un modèle des « défauts ponctuels » [47] a été élaboré, sur la base d'un oxyde dans lequel règne un champ électrique proche de celui de la rupture diélectrique, et, dans lequel les électrons et les trous sont en équilibre. Dans ce cas, le processus de croissance du film correspond au transport des lacunes depuis la surface (film - solution) jusqu'à l'interface interne (métal - film).

D'autres modèles suggèrent que le film se développe à partir d'un film initial à base des molécules d'eau, plus ou moins « amorphe » ou semi-organisé à la surface du métal. Dans ce réseau très perturbé, les cations en provenance du substrat sont injectés sous l'influence de la différence de potentiel métal solution, et ce, d'autant plus, que leur affinité pour l'oxygène de l'eau est importante. La neutralité électrique du film serait conservée par l'éjection du nombre des protons correspondant aux charges cationiques injectées. Cette « déprotonation » ferait progressivement évoluer le film depuis une « structure » d'eau adsorbée vers celle d'un oxyde, avec tous les intermédiaires possibles. Finalement, on retrouve dans le film de l'eau résiduelle (« eau liée ») des ions  $O^-$  et  $OH^-$ , et des cations métalliques liés à l'oxygène sous forme « oxyde » ou « hydroxyde ». Il est probable que les couches internes du film se rapprochent d'un oxyde et les couches externes d'une structure d'eau liée et/ou d'hydroxydes.

Le mécanisme de transport à travers la couche d'oxyde n'est pas encore clairement élucidé [19]. Plusieurs hypothèses sont proposées :

**Transport en phase liquide à travers les pores de l'oxyde.**

- Sans blocage des pores : modèle de Castle et Masterson [48];
- Avec blocage progressif des pores : théorie d'Evans [49];

**Transport en phase solide.**

- aidé par les défauts ponctuels : modèle P.D.M. de Macdonald [47];
- dans les joints de grain : modèle de Robertson [50];

**Transport mixte phase liquide / phase solide.**

- Modèle de Gardey pour les alliages à base de Ni [51].

Les données expérimentales disponibles ne sont pas toutes convergentes, et on manque encore d'éléments pour valider l'un ou l'autre des ces modèles. Le modèle par diffusion en phase solide dans les joints est aujourd'hui le mode de transfert le plus communément admis dans la couche interne [19].

### I.3.3. Tribocorrosion

Dans la littérature, la tribocorrosion est définie comme le processus irréversible de l'endommagement (fissuration, écrouissage) et de l'usure de la surface d'un matériau métallique par les actions combinées du frottement et de la corrosion [34], [36] [52], [53], [54], [55] et [56]. Son étude permet une meilleure compréhension de l'influence des facteurs environnementaux (chimiques et/ou électrochimiques), sur le comportement tribologique des surfaces. La Figure 9 présente, de manière schématique, l'ensemble des éléments devant être pris en compte dans un processus de tribocorrosion.

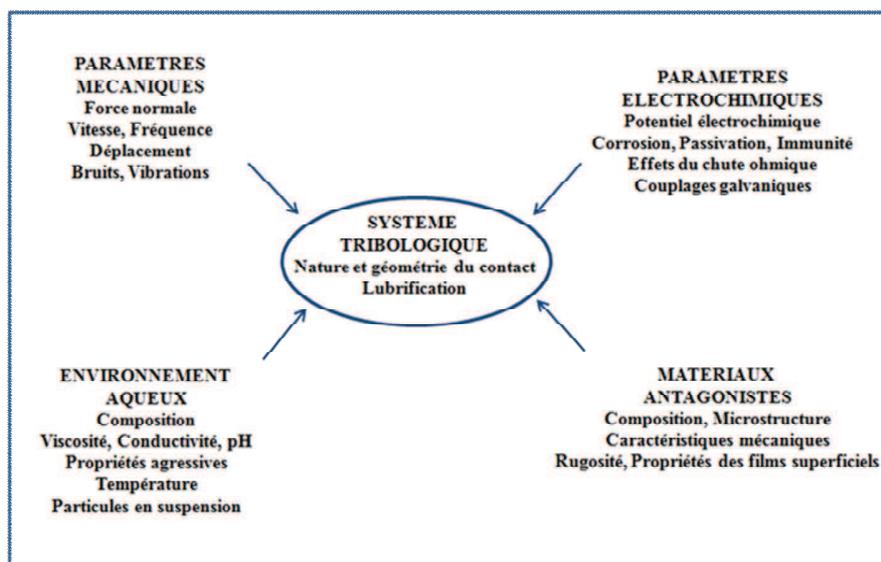


Figure 9: Schéma représentant l'ensemble des éléments - paramètres de fonctionnement mécaniques et électrochimiques et caractéristiques du système (matériaux, environnement, contact) - dont les influences simultanées doivent être prises en compte dans l'étude d'un processus de tribocorrosion [52].

En pratique, la tribocorrosion peut affecter un grand nombre des systèmes tribologiques très divers constitués des dispositifs mécaniques comportant des pièces généralement métalliques en contact et en mouvement relatif placées dans un environnement se révélant corrosif pour les matériaux métalliques constituant les surfaces tribologiques [52].

Dans le sous - chapitre I.2. a été identifiée la tribocorrosion comme l'un des mécanismes de vieillissements des composants d'une centrale nucléaire. La Figure 10 présente d'autres secteurs industriels qui peuvent être touchés par la tribocorrosion.

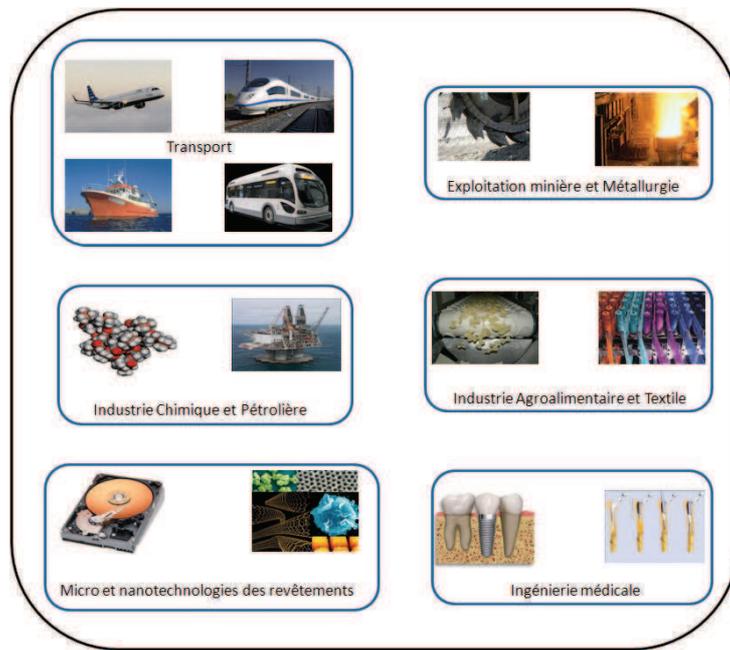


Figure 10: Importance pratique de la tribocorrosion [57].

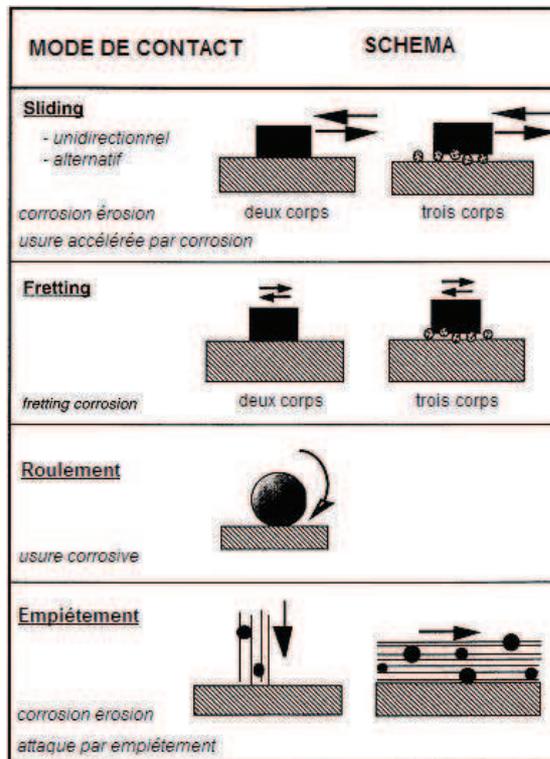


Figure 11: Schéma des différents types de contacts tribologiques impliquant des effets mécaniques et chimiques simultanés [58].

La dégradation des matériaux à cause des interactions simultanées mécaniques et chimiques peut se produire sous une variété des conditions (voir Figure 11). Deux corps ou trois corps en contact en présence du frottement à l'interface, en milieu agressif sont souvent soumis à la tribocorrosion. Le mouvement relatif des surfaces en contact peut être unidirectionnel ou alternatif. Le « **fretting** » est un type spécial de contact tribologique dans lequel les surfaces en contact sont soumises à des mouvements oscillatoires d'amplitude suffisamment faible pour ne générer qu'un frottement du contact partiel. La tribocorrosion est également observée dans les contacts de roulement spécifiques aux roulements à billes. L'impact des particules peut se traduire par l'attaque combinée, mécanique et chimique, du matériau. Dans la littérature le terme de tribocorrosion est utilisé dans un sens plus restreint, essentiellement aux « **sliding contacts** ».

La Figure 12 présente les différents dispositifs pour l'étude expérimentale de la tribocorrosion.

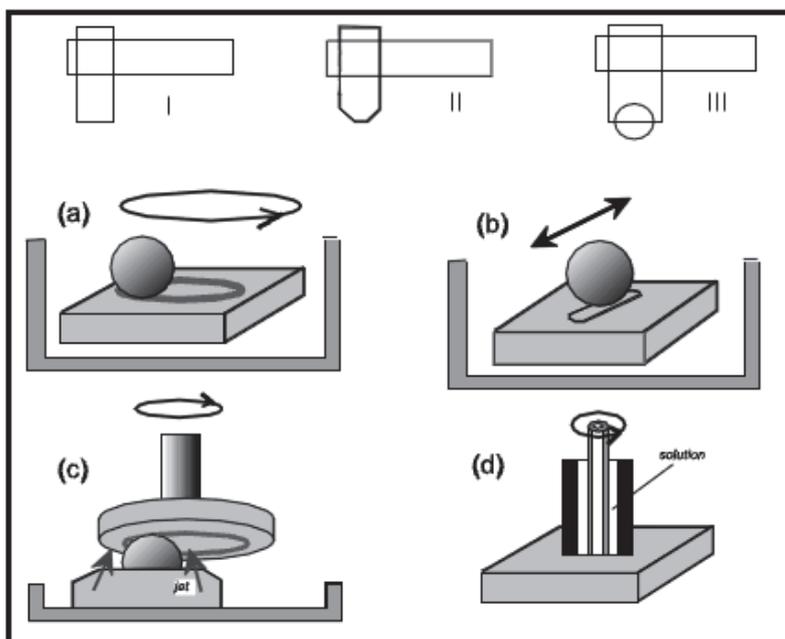


Figure 12: Principes des dispositifs de laboratoire pour l'étude expérimentale de la tribocorrosion : a) mouvement circulaire du pion sur l'échantillon, b) mouvement alternatif du pion sur l'échantillon, c) sphère fixe sur un disque tournant avec injection d'électrolyte d'en bas, d) micro tube céramique tournant servant comme tube pour l'électrolyte [58].

Les quatre types d'équipements présentés ci – dessus impliquent un antagoniste frottant sur un échantillon plan. L'antagoniste peut être un pion cylindrique (I), un cône tronqué (II), ou une sphère (III). La section droite d'un cylindre a l'avantage que la surface de contact

entre l'antagoniste et l'échantillon est bien définie. Cependant, en pratique, il est extrêmement difficile de mettre en contact la surface plane, la base du cylindre, avec la surface plane de l'échantillon, en obtenant des conditions de contact satisfaisantes pour l'expérience. Le parallélisme des plans devrait être réalisé avec une précision qui est techniquement hors de portée. Dans le cas des contacts sphère – plan il n'y a pas des problèmes du parallélisme, mais la surface de contact est calculée à partir de la théorie d'Hertz (voir le sous – chapitre **I.3.1.1**) et cette surface de contact peut évoluer à cause de la formation d'une trace de frottement.

En 2001, le comité de tribologie du CEFRACOR (Centre Français de l'Anticorrosion) [56] a organisé une étude inter – laboratoires à laquelle sept laboratoires européens ont participé pour comparer les performances des différents dispositifs expérimentaux présentés dans la Figure 12. Les sept laboratoires ont utilisés les mêmes matériaux et le même électrolyte. Les résultats obtenus par cette étude indiquent que les différents dispositifs expérimentaux utilisés ont donné des valeurs similaires pour le coefficient du frottement, mais les résultats concernant la perte totale du matériau et les densités du courant ont été très différents.

Actuellement, les premiers deux dispositifs présentes dans la Figure 12 a et b sont les plus utilisés pour évaluer la résistance à la tribocorrosion des matériaux métalliques passivables et pour mettre en évidence le rôle du film passif. Des mesures électrochimiques peuvent être effectuées avec les deux types de dispositifs. Cependant, pour mettre en œuvre certaines méthodes et avoir une interprétation correcte des résultats, des conditions électrochimiques stationnaires sont imposées.

Le mouvement alternatif du dispositif (Figure 12 b) introduit une perturbation périodique des conditions électrochimiques, ce que fait que l'utilisation d'un dispositif avec un mouvement unidirectionnel (Figure 12 a) est préférable pour les essais de tribocorrosion.

Les conséquences du couplage entre le frottement et la corrosion sont complexes à appréhender et à maîtriser. La connaissance du comportement du système tribologique en l'absence de milieu corrosif, et le comportement électrochimique, en l'absence de frottement des matériaux qui le constituent ne suffisent pas pour déduire le comportement en tribocorrosion d'un système. Le frottement modifie en effet la sensibilité du matériau à la corrosion et, inversement, la corrosion modifie les conditions de frottement. Il existe donc, en tribocorrosion une **synergie** entre le frottement et la corrosion susceptible de modifier non seulement le mécanisme tribologique initial mais également l'usure qui en résulte.

L'effet de synergie a pour origine les interactions fortes intervenant entre les actions respectives de la sollicitation mécanique superficielle et de la corrosion (voir Figure 13). Le

frottement modifie la résistance des matériaux à la corrosion en provoquant un écaillage, parfois une fissuration superficielle, ainsi que la destruction des couches superficielles (couches adsorbées, films ou couches d'oxydes...). Inversement, la corrosion modifie les conditions de frottement et d'usure en affectant les caractéristiques morphologiques (par dissolution) ainsi que la composition chimique et les propriétés mécaniques des surfaces (formation d'oxydes...).

Les contraintes fortes liées à l'environnement, associées aux progrès récents dans l'ingénierie des surfaces ont favorisé, dans la dernière décennie, le développement des recherches à caractère fondamental sur l'origine de cet effet de synergie et, plus généralement, sur les mécanismes de tribocorrosion et d'usure, à travers d'une approche pluridisciplinaire associant la tribologie, l'électrochimie et la science des matériaux et des surfaces.

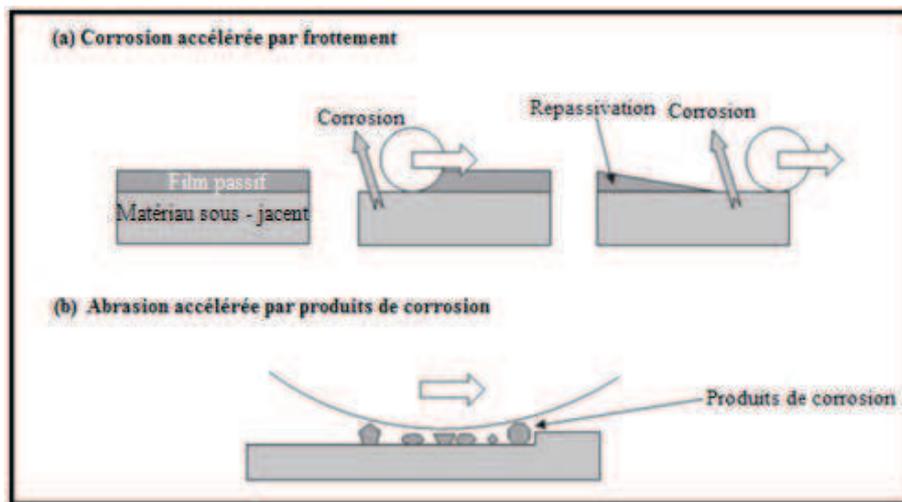


Figure 13: Schéma de : a) corrosion accélérée par frottement, b) abrasion accélérée par produits de corrosion [59].

Une des premières tentatives de description quantitative de l'effet de synergie entre la corrosion et la sollicitation mécanique a été présentée par Watson [60]. Ces auteurs ont décrit l'usure totale ( $T$ ) comme la somme des trois composantes selon l'équation :

$$T = W + C + S \quad (11)$$

Où

- $W$  est la perte de matière par usure mécanique, en l'absence de corrosion.
- $C$  est la perte de matière par corrosion, en l'absence d'usure mécanique.

- $S$  est l'augmentation de l'usure totale due à l'effet combiné de la corrosion et l'usure mécanique (terme de synergie).

### **I.3.3.1. Influence de frottement sur la résistance à la corrosion d'un matériau métallique passivable**

#### **I.3.3.1.1. Destruction des couches superficielles**

Sur les matériaux passivables, l'épaisseur du film superficiel qui les protège est extrêmement faible, de l'ordre de quelques nanomètres, ou dizaines des nanomètres. On conçoit donc que, sous l'effet d'un impact ou de frottement, ce film puisse être facilement endommagé, voire complètement détruit sur les zones de contact. Sur celles-ci, le métal nu au contact du milieu corrosif va subir une oxydation qui conduit à la reconstitution du film [61]. Dans certains milieux corrosifs cependant, pendant le temps de reconstitution du film, une réaction parallèle de dissolution peut provoquer le passage en solution d'une certaine quantité de métal dans le milieu environnant.

L'influence de l'endommagement du film passif sur la vitesse d'usure a été mise clairement en évidence par Lemaire et Le Calvar [14] dans une étude portant sur l'usure d'un revêtement d'alliage à base de cobalt («Stellite 6» Co – 28Cr) des cliquets des systèmes de commande des grappes des barres de contrôle présentes dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée (REP).

Dans le milieu du circuit primaire (milieu aqueux de pH voisin de 8, à 320°C et 150 MPa), en l'absence de sollicitation mécanique, l'alliage Stellite 6 ne subit pas de corrosion sensible, grâce à la protection apportée par un film passif à base d'oxyde de chrome. En revanche, dans ces conditions de fonctionnement où il y a choc et frottement de la dent du cliquet contre la barre de commande, l'influence de la corrosion apparaît clairement. En effet, une étude de l'usure effectuée sur un grand nombre des cliquets ayant fonctionné en centrale a montré que l'usure, constatée sur les dents des cliquets, ne dépend pas uniquement du nombre de pas (comme ce serait le cas si la corrosion n'intervenait pas et que l'usure était d'origine purement mécanique), mais aussi de la durée moyenne de l'intervalle de temps entre deux opérations ou interpas.

Une étude de tribocorrosion a été effectuée par Benea et al. [16] sur le Stellite 6 dans des conditions de laboratoire (température 85°C et pression ambiante), en appliquant, à l'aide d'un dispositif pion-disque (pion en alumine frittée, disque de Stellite 6) des conditions de

«frottement intermittent» à l'alliage (phases de frottement de courte durée appliquées périodiquement et séparées par des phases de latence plus longues et de durées variables suivant les essais). Des essais ont été effectués en milieu sulfurique 0,5 M, ainsi qu'en milieu chimiquement identique au milieu REP du circuit primaire et, également, en milieu d'eau distillée.

Cette étude de laboratoire a permis de montrer que, dans le cas particulier correspondant aux conditions d'expérimentation imposées, comme dans les conditions d'opération en réacteur, l'usure de l'alliage Stellite 6 était «pilotee» par les phénomènes de dépassivation mécanique par frottement et repassivation pendant l'interpas (voir Figure 14).

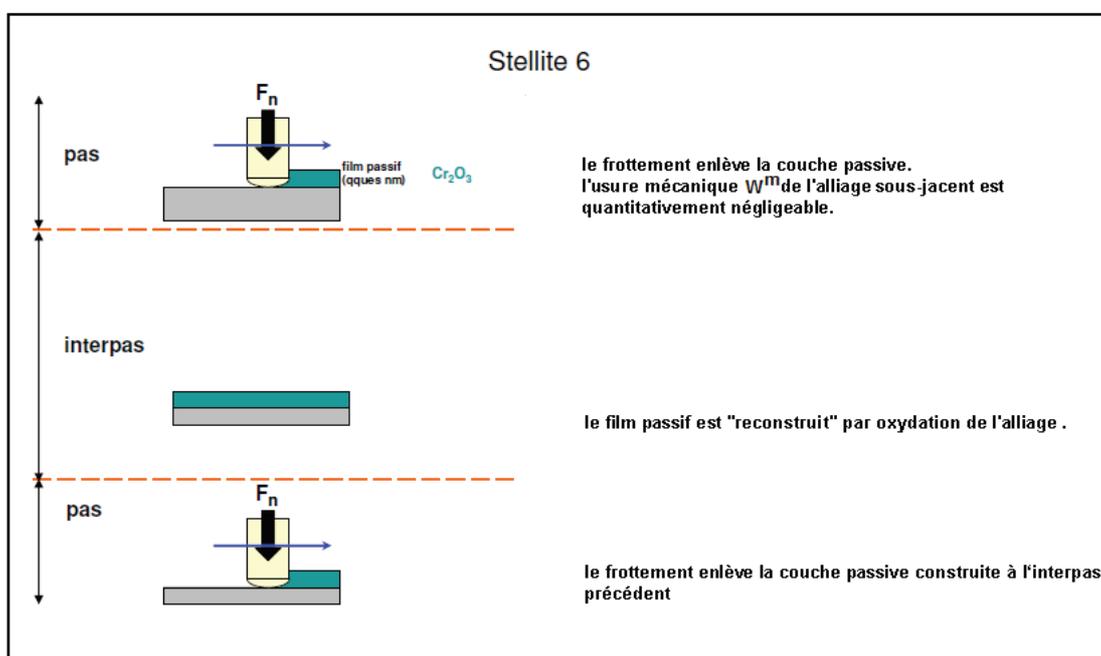


Figure 14: Mécanisme d'usure pilotée par des réactions électrochimiques.

Durant les phases de latence (interpas), l'oxydation du métal sur les zones ayant subi la dépassivation, lors de la phase de frottement précédente, conduit essentiellement à la restauration du film passif dont l'épaisseur finale sera d'autant plus importante que le temps de latence sera long.

Lors de la phase de frottement (pas), l'essentiel de la quantité de matière enlevée provient du film passif. La contribution dans l'usure de la quantité de métal sous-jacent enlevée simultanément reste toujours très faible (du moins dans les essais où l'interpas est suffisamment long).

L'usure augmente donc avec la durée de l'interpas, tant comme la quantité de film passif formée pendant l'interpas sur les zones dépassivées par frottement lors du pas précédent.

Le Zircaloy 4 a été étudié dans des conditions expérimentales très voisines des celles de l'étude de laboratoire effectuée sur le Stellite 6 (même dispositif et conditions tribologiques d'essai, même milieu...) au laboratoire « Corrosion, Fragilisation, Hydrogène » de l'Ecole Centrale de Paris, dans l'équipe dirigée par Ponthiaux et Wenger [52].

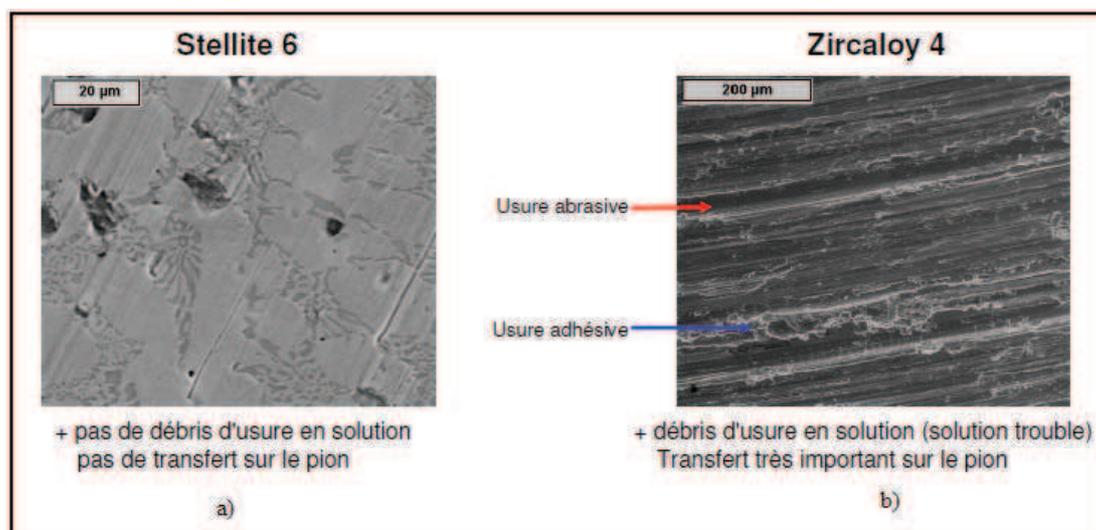


Figure 15: Aspect de la piste de frottement après l'essai de tribocorrosion [52].

Cependant, un comportement très différent a été observé :

- aucune évolution significative de la vitesse d'usure avec la durée d'interpas n'a été observée;
- une usure abrasive intense a été remarquée avec production des grandes quantités des débris d'usure (Figure 15 b), contrairement au cas de l'alliage Stellite 6 (Figure 15 a).

Dans ce cas, l'usure semble « pilotée » par l'usure mécanique abrasive en milieu REP, le Zircaloy 4, très oxydable, est protégé du milieu aqueux par un film passif constitué de zircone  $ZrO_2$  [62]. Ce film, plus épais que le film passif protégeant le Stellite 6, est détruit par le frottement et produit des particules très dures et abrasives de zircone, dont une certaine quantité reste piégée dans le contact, Figure 16.

Remarquons que, même si l'usure mécanique est le principal phénomène à l'œuvre dans ce cas, on a bien affaire avec un mécanisme de tribocorrosion, c'est – à - dire avec un mécanisme où les endommagements et l'usure dépendent du couplage entre les effets du frottement et de la corrosion. En effet, la cinétique de formation de la couche de zircone sur les zones où elle a été endommagée, et des particules de zircone produites par oxydation des débris métalliques

arrachés à la surface est déterminée par la vitesse de la réaction électrochimique d'oxydation du zirconium.

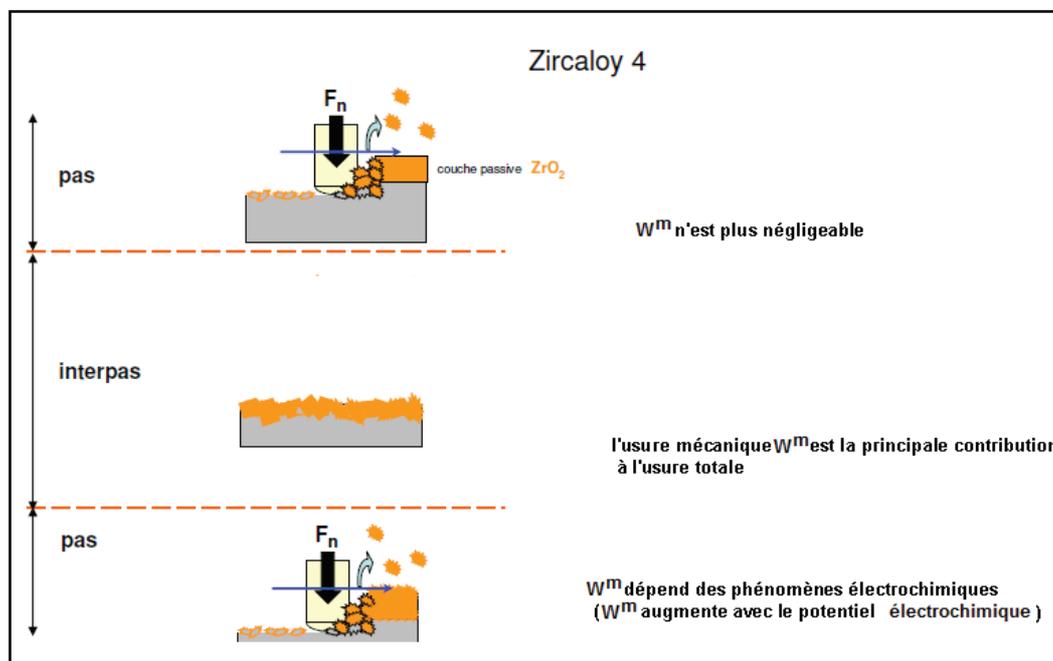


Figure 16: Mécanisme d'usure pilotée par des phénomènes mécaniques.

L'étude effectuée indique que l'augmentation du potentiel accélère l'oxydation du métal sur les zones frottées. Il en résulte une croissance plus rapide de la couche de zircone et une production plus abondante des particules abrasives dont, par ailleurs, la taille est plus importante et la morphologie modifiée. On a donc affaire, dans ce cas, à un mécanisme de tribocorrosion dans lequel l'usure est bien contrôlée par des phénomènes mécaniques, mais où les processus électrochimiques interviennent indirectement en influençant la production de particules abrasives. La composition du milieu environnant, la température, le potentiel d'électrode du métal sont des paramètres qui influencent la cinétique de la réaction d'oxydation du Zircaloy 4. Le mécanisme de cette réaction devra donc être pris en compte dans une modélisation réaliste du mécanisme de tribocorrosion et d'usure de cet alliage.

### I.3.3.1.2. Écrouissage de la surface

L'écrouissage ou et les transformations induites par des sollicitations tribologiques peuvent modifier la réactivité électrochimique de la surface, en accélérant ou en ralentissant certaines réactions [61].

À titre d'exemple, dans les approches classiques en tribologie, cas de frottement continu ou alternatif (en petit débattement ou «fretting», ou en grand débattement), ou en sollicitation par impacts, il est très généralement obtenu une transformation dite «tribologique de surface» ou TTS, précédée par un écrouissage progressif de la zone concernée.

### **I.3.3.2. Influence de la corrosion sur les conditions de frottement et d'usure**

Entre autres conséquences, la corrosion provoque [61]:

- la modification de la composition et, donc, des propriétés mécaniques de la surface ; c'est le cas lorsqu'une couche d'oxyde se forme. Le cas de l'alliage Stellite 6, présenté plus haut. Le film d'oxyde est très fin (quelques nanomètres) mais c'est bien l'arrachement de cette couche qui contribue le plus à l'usure, dans le cas d'un régime de frottement intermittent ;
- la formation d'oxydes ou des produits de corrosion en surface peut être à l'origine de la création ou de la modification d'un troisième corps, ce qui peut affecter considérablement les conditions de frottement et le régime d'usure. Nous en avons eu un exemple dans le cas particulier du Zircaloy 4 présenté plus haut. Mais, certains types de troisième corps résultant de la corrosion peuvent, au contraire, avoir un effet de « lubrification » et de réduction de l'usure mécanique ;
- dans des milieux agressifs, une modification de la composition et des propriétés de surface peut également intervenir pour des alliages, ou des matériaux non homogènes, par dissolution sélective d'un composant ou d'une phase, parfois accélérée par couplage galvanique.

La corrosion peut avoir une influence sur la morphologie de la surface de contact. Par la modification de la rugosité de la surface, la corrosion peut changer les conditions du contact et, de cette manière, avoir une influence sur les conditions de frottement et d'usure.

#### **I.3.3.2.1. Approche sur le troisième corps**

La notion du troisième corps en tribologie a été introduite par Godet [63], vers année 1970 pour la description de l'effet des débris qui sont formés due d'un ou des deux surfaces en contact.

Jemmely et al. [64] ont constaté lors du processus de tribocorrosion d'un acier inoxydable dans l'acide sulfurique que la formation du troisième corps dépend des conditions

environnementales. Landolt et al. [65] ont mis en évidence que les propriétés et le comportement du troisième corps sont d'une importance cruciale pour le processus de tribocorrosion. Selon les propriétés des troisièmes corps, la corrosion peut accélérer ou ralentir le taux d'usure mécanique des premiers corps en contact et en mouvement relatif l'un par rapport à l'autre.

Les flèches de la Figure 17 indiquent les possibles circulations des matières survenant dans les contacts du processus de tribocorrosion, pour le cas d'un corps inerte du point de vue mécanique et électrochimique frotte sur un métal passif.

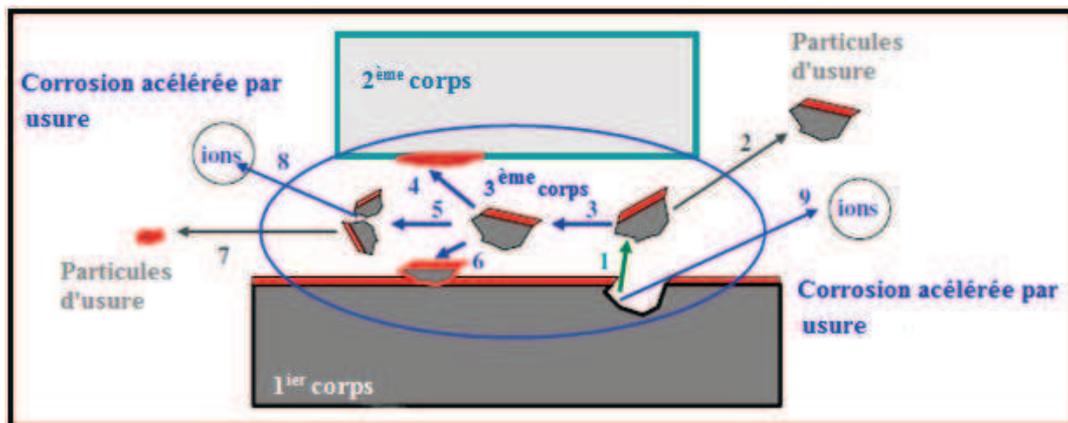


Figure 17: Schéma des flux des matériaux et des réactions dans un système de tribocorrosion impliquant un métal passif (le premier corps), un corps inerte (le deuxième corps) du point de vue mécanique et électrochimique et un troisième corps [66].

L'antagoniste (le deuxième corps ou le corps inerte) détache des particules d'usure du métal (1), qui ensuite peut être directement éjectées du contact (2) ou transférées dans le troisième corps (3). Le troisième corps peut adhérer au corps inerte (4) ou au métal (5) ou peut se fragmenter en petites particules (6). Une fois que les troisième corps atteignent une taille critique, ils peuvent être éjectés du contact (7). La corrosion se produit à deux endroits : sur le troisième corps, durant la fragmentation (8) et sur le premier corps (9), après le détachement des particules.

Par leur travail Mischler [67] et Landolt et al. [65] ont essayé d'inclure des aspects électrochimiques dans le modèle du troisième corps proposé par Godet et al. [68] afin de décrire le processus de tribocorrosion en termes de flux des matériaux. Ils ont conclu que l'approche du troisième corps est une voie prometteuse pour évaluer systématiquement l'effet des différents facteurs (mécaniques, des matériaux, chimiques, électrochimiques, physiques et du système) dans le processus de tribocorrosion.

### I.3.3.3. Modélisation de la tribocorrosion

Après avoir défini le processus de tribocorrosion, on a passé en revue les principaux facteurs qui le régissent et les conditions conduisant à l'apparition de celui – ci. Au début de cette étude bibliographique, on a mentionné que la tribocorrosion concerne plusieurs secteurs industriels (mécanique, métallurgie, chimie, énergie, électronique), pour cela, il est important d'essayer de prévoir les conséquences de ce processus, l'une des méthodes étant de modéliser ce phénomène.

La tribocorrosion est intimement liée à l'existence d'un film passif à la surface des métaux soumis à l'usure et à sa modification par le frottement. De manière très générale, le film passif (essentiellement un oxyde) est considéré comme étant arraché dans la zone de contact. Les particules d'oxyde qui sont libérées ont deux devenir possibles qui permettent de classer les mécanismes de tribocorrosion en deux grandes catégories (selon) :

#### a) Disparition

Les particules se dissolvent ou sont emportées par le flot hydraulique. Dans ce cas le mécanisme de tribocorrosion repose sur un arrachement répété de l'oxyde (et éventuellement du métal sous jacent suivant l'intensité des sollicitations mécaniques) qui se reforme après chaque impact. L'objectif est alors de modéliser au mieux la cinétique de repassivation [61]. Ce type de mécanisme peut être regroupé sous la rubrique de l'usure oxydante développée par Quinn [69], [70] et [71].

#### b) Stationnement et agglomération

Du fait des conditions hydrodynamiques, chimiques, thermiques et de la vitesse relative des deux antagonistes, les particules restent en partie dans la zone de contact essentiellement sous forme colloïdale (leur diamètre est généralement inférieur au micron, de l'ordre de la centaine des nanomètres).

Les mécanismes qui peuvent expliquer la synergie  $S$  de l'équation (11) sont de cinq types:

1) Les particules d'oxyde arrachées peuvent accélérer l'usure par rapport à ce qui se passe dans le milieu où l'oxyde n'existe pas (par exemple à potentiel fortement cathodique).

2) Il existe un couplage galvanique entre la zone usée (active) et la zone non usée (passive). Il accélère la corrosion dans la zone usée et comme le métal y est dépassivé, il

augmente la dissolution. L'existence du couplage galvanique a été mise en évidence par Ponthiaux et Wenger [72] dans le cas de l'acier stellite dans l'acide nitrique.

3) Il peut exister un couplage galvanique entre les deux antagonistes.

4) Il peut y avoir concentration d'espèces dans le contact, ce qui y rend le milieu plus agressif. Stemp et al [73] ont montré que, dans certains cas, la repassivation s'effectuait dans le contact et non hors du contact comme on pourrait le croire.

5) Le frottement provoque un écrouissage surfacique qui est connu pour accélérer la corrosion de certains alliages (alliages nickel-chrome [74]).

### I.3.3.3.1. Usure oxydante

Quinn [69], [70] et [71] a établi un modèle de l'usure oxydante qui présente l'avantage de pouvoir être étendu facilement à d'autres cas de tribocorrosion. Les ingrédients de ce modèle sont les suivants [61]:

- Il y a croissance de l'oxyde aux points de contact du fait de l'élévation de température issue de la friction.
- La croissance de l'oxyde est thermiquement activée (énergie d'activation  $Q$ ).
- L'oxyde se délamine dès qu'il atteint une épaisseur critique  $X_c$

La masse d'oxygène absorbée par unité de surface pendant une durée  $t$  vaut une loi de croissance parabolique :

$$\Delta m_{\text{oxygène}} = \sqrt{k_0 e^{-\frac{Q}{RT}} t} \quad (12)$$

Où,  $k_0$  est une constante qui dépend du métal. Cette masse d'oxygène correspond à un volume de métal oxydé qui est calculée à l'aide des coefficients stœchiométriques de l'oxyde, de la masse volumique du métal  $\rho_{Me}$ , de sa masse molaire  $M_{Me}$  et de la masse molaire de l'oxygène  $M_{O_2}$ .

L'équation (12) se transforme alors en l'équation suivante :

$$x = C \sqrt{k_0 e^{-\frac{Q}{RT}} t} \quad (13)$$

L'oxyde se délamine lorsqu'il atteint une épaisseur  $x_c$  au bout d'un temps  $t_c$  obtenu en inversant l'équation (13) et en utilisant comme température, la température flash. Notons simplement qu'elle dépend de la vitesse de frottement  $v$ , de la température extérieure et du coefficient de frottement. Pendant la durée  $t_c$ , le volume usé vaut :

$$V = A_r x_c \quad (14)$$

Où,  $A_r$  est l'aire réelle de contact. Dans un dispositif pion disque où la vitesse relative des deux antagonistes vaut  $v$ , la distance parcourue  $d$  vaut :

$$d = vt_c \quad (15)$$

Donc le taux d'usure  $W$  (volume usé par unité de longueur parcourue) est donné par :

$$W = \frac{V}{d} = \frac{A_r x_c}{vt_c} \quad (16)$$

L'influence de la fréquence est prise en compte dans cette loi par le terme  $v$  (vitesse de glissement). Plus  $v$  est élevée, plus le taux d'usure est faible. Nous retrouvons là, la variation de l'usure avec la fréquence qui a été constatée dans le cas des cliquets des mécanismes de commande [14].

La principale difficulté associée à cette modélisation est que, si ces sont des valeurs expérimentales qui sont introduites dans les équations de croissance, les taux d'usure calculés sont des plusieurs ordres des grandeurs différents des ceux mesurés.  $A_r$  est mal connu car elle est très difficile à mesurer [75]. C'est un problème générique, rencontré par tous les modèles d'usure.

### I.3.3.3.2. Modèle de Lemaire et Le Calvar

Lemaire et Le Calvar [14] modélisent l'usure des cliquets des mécanismes de commande de grappe en se fondant sur un scénario semblable à celui développé par Quinn. Ils supposent qu'à chaque impact, l'oxyde perd son pouvoir protecteur qu'il retrouve pendant le temps de latence [61]. Pour décrire la repassivation, ils sont naturellement amenés à utiliser une loi semblable à celle de Ford (car l'usure se produit dans un milieu aqueux). Dans ce cadre, le volume usé  $V$  est donné par :

$$V = kNt^{1-n} \quad (17)$$

Où  $t$  est le temps de latence entre deux chocs et  $N$  est le nombre de chocs entre les cliquets et la tige de commande. Ils ajustent ensuite l'exposant  $n$  afin de retrouver les résultats en boucle et en réacteur. La valeur qui minimise l'écart entre l'expérience et les calculs est  $n = 0,65$ , proche de la valeur 0,7 admise dans la loi de Ford. La différence avec le modèle de l'usure oxydante réside dans la loi de croissance qui est utilisée : ici la loi de Ford caractéristique de la repassivation alors que dans le modèle de Quinn, c'est une loi parabolique représentative d'un phénomène de diffusion. Dans les deux cas, la manière de faire qui donne les meilleurs résultats consiste à retenir la forme de la loi et à ajuster ses paramètres sur des résultats expérimentaux bien choisis.

### I.3.3.3. Usure sous potentiel imposé

#### I.3.3.3.1. Modélisation du courant anodique sous frottement

Mischler et al [76] proposent une modélisation de l'usure sous potentiel imposé qui a l'avantage de prédire une forme de la dépendance du courant anodique avec la force normale.

$$i = k\sqrt{F_n} \quad (18)$$

Ils considèrent un tribomètre pion disque rotatif (voir Figure 18) constitué d'un matériau tel que la densité de courant de repassivation  $j_r$  suive une loi du type de celle indiquée dans la Figure 19 (suivre les pointillés au delà de la durée  $1/f$ ) [61]. Le pion ne s'use pas (il est, par exemple, en alumine).

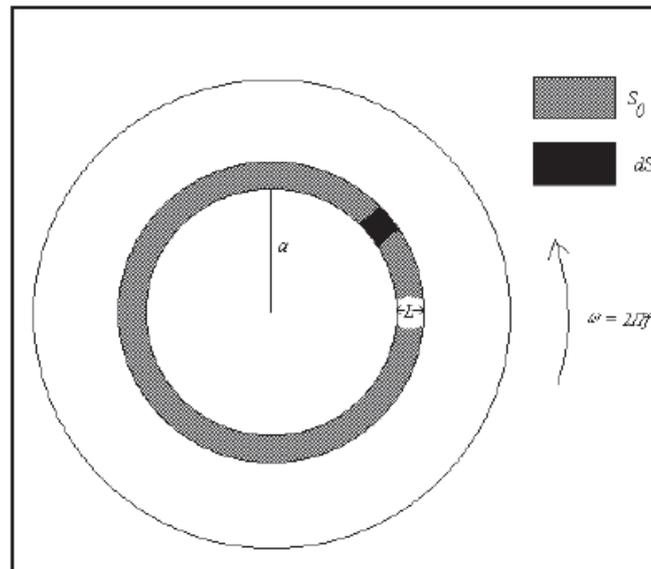


Figure 18: Schéma du tribomètre pion-disque rotatif et explicitation des notations [76].

A chaque passage du pion une fraction  $\alpha$  de la surface élémentaire  $dS$  est dépassivée. Le courant de repassivation  $i_r$  provenant de la surface  $dS$  vaut donc :

$$i_r(t) = \alpha dS j_r(t) \quad (19)$$

Où la densité de courant  $j_r(t)$  prend la forme de la Figure 19 du fait du passage périodique du pion sur la surface  $dS$ . Le courant total de repassivation  $I_r$ , qui est constant car on est globalement en régime stationnaire, est obtenu en réalisant une double intégration sur la durée d'un cycle et sur la surface  $S_0$  de la trace :

$$I_r = fQ_r = f \int_0^{S_0 1/f} \int_0^f \alpha j_r(t) dt dS \quad (20)$$

Où  $Q_r$  est la charge de repassivation qui peut être traduite en une épaisseur d'oxyde à l'aide des ses coefficients stœchiométriques et de la loi de Faraday. Cette équation est intéressante car elle permet de dégager les similitudes et les différences entre les modèles proposés par Quinn et Lemaire et Le Calvar.

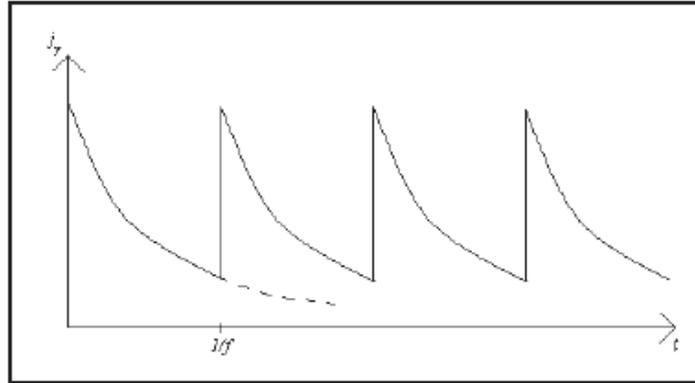


Figure 19: Densité de courant de repassivation [76].

La vitesse d'usure est proportionnelle au courant  $I_r$  sous réserve que tout le courant soit consommé par la formation de la couche d'oxyde et qu'il n'y ait pas des particules de métal arrachées. Ces limitations ont été étudiées par Garcia et al. [77]. La modélisation de la cinétique de repassivation est abordée par Jemmely et al. [78].

#### I.3.3.3.2. Validité de taux d'usure

Mischler et al. [76] proposent finalement de prendre le taux d'usure proportionnel (loi de Faraday) au courant de repassivation mesuré. Garcia et al. [77] ont exploré les limites de cette approche.

La démarche générale consiste à comparer l'épaisseur d'oxyde obtenue par deux méthodes distinctes :

- A l'aide de la cinétique de repassivation  $j_r(t)$ : l'épaisseur d'oxyde  $x(t)$  au bout d'un temps  $t$ , qui sera pris égal à l'inverse de la fréquence de sollicitation, est déterminée à l'aide de la loi de Faraday :

$$x(t) \propto \int_0^t j_r(\tau) d\tau \quad (21)$$

- A l'aide de la mesure du volume usé  $V$ . Si la fraction de la surface qui a été dépassivée  $\alpha S_0$ , c'est à dire la fraction de la surface où l'oxyde a été arraché, est connue, l'épaisseur d'oxyde peut être calculée à l'aide du volume usé.

$$x(t) = \frac{V}{\alpha S_0} \quad (22)$$

Où  $V$  est ici le volume de matière perdu en un cycle.

L'aire de contact réelle  $A_r$  est assimilée par les auteurs à l'aire dépassivée  $\alpha S_0$ , calculée en divisant le courant anodique  $I_r$  en deux contributions :

- la densité de courant  $j_r$  provenant de la partie de la surface dépassivée par le pion qui se repassive,
- la densité de courant  $j_0$  provenant de la surface non touchée par les aspérités du pion.

Mischler et al. [76] ont implicitement fait l'hypothèse que  $j_0$  est négligeable par rapport à  $j_r$ . Le travail de Garcia et al. [77] se présente donc comme un approfondissement de leur démarche. La décomposition en deux contributions peut s'écrire sous la forme simple suivante:

$$I_r = f S_0 \left( \alpha \int_0^{1/f} i_r(t) dt + (1-\alpha) \int_0^{1/f} i_0(t) dt \right) \quad (23)$$

Il faut alors se rendre compte que :

- $j_0$  est approximativement constant pour l'acier inoxydable 316, mesurable sur la courbe intensité - potentiel de cet alliage,
- $j_r(t)$  peut être déterminé en utilisant les expériences de dépassivation.

Le deuxième terme est alors facilement calculé et il est possible d'obtenir l'aire dépassivée en isolant  $\alpha S_0$  dans l'équation (23) :

$$\alpha S_0 = \frac{I_r - S_0 j_0}{f \int_0^{1/f} j_r(t) dt - j_0} \quad (24)$$

Si le volume usé ne provient que de l'arrachement de la couche d'oxyde alors  $j_r(t)$  et  $V / \alpha S_0 t$  sont proportionnels. Le coefficient de proportionnalité est lié aux coefficients stœchiométriques des différents ions métalliques dans la couche d'oxyde. Il est connu expérimentalement [66].

Si  $j_r(t)$  et  $V / \alpha S_0 t$  ne sont pas proportionnels, cela signifie qu'un phénomène autre que l'arrachement et la croissance de la couche d'oxyde est à l'œuvre.

La comparaison des deux valeurs montre qu'elles sont correctement proportionnelles dans une certaine gamme de force normale [2 N, 12 N]. En dessous de 2 N, la couche d'oxyde

n'est probablement plus attaquée (usure douce) et au - delà de 12 N, des particules de métal commencent à être arrachées [61].

#### I.3.3.3.3. Cinétique de repassivation

L'autre point laissé dans l'ombre par Mischler et al. [76] est la modélisation de la cinétique de repassivation  $j_r(t)$ , abordée par Jemmely et al. [78].

Les auteurs considèrent une surface nue qui se repassive dans un liquide. Les variables expérimentales sont le potentiel appliqué  $E_a$  et la densité de courant  $j_r(t)$ . La surface nue plongée dans le liquide se couvre d'oxyde. Les auteurs proposent deux mécanismes, soit une croissance par extension latérale de la couche d'oxyde, soit une croissance sous champ fort [61]. Le deuxième mécanisme est celui qui donne les résultats les plus réalistes. Dans ce modèle, la croissance du film est activée grâce au champ électrique qui règne dans la couche d'oxyde. La densité de courant est décrite par l'équation suivante :

$$j_r(t) = ke \frac{B(E-E_g)}{x(t)} \quad (25)$$

Où  $E$  est le potentiel appliqué à la surface de l'oxyde et  $E_g$  est le potentiel le plus petit où la passivation commence. L'équation (25) signifie que la croissance de l'oxyde est pilotée par la chute de potentiel qui y règne. L'épaisseur  $x$  de la couche d'oxyde est proportionnelle à la charge qui s'y est écoulée (toujours avec la réserve qu'il n'y ait pas de dissolution) :

$$x(t) = k_v \int_0^t j_r(\tau) d\tau \quad (26)$$

Les équations (25) et (26) décrivent la croissance de la couche d'oxyde en fonction de la densité de courant et du potentiel  $E$  à la surface de l'oxyde qui est différent du potentiel appliqué à cause de la résistance  $R_\Omega$  de la solution. La densité de courant et le potentiel mesuré  $E_a$  sont liés par la relation suivante :

$$E = E_a - j_r(t)S_0R_\Omega \quad (27)$$

Les équations ont été intégrées numériquement pour obtenir  $j_r(t)$ .

#### I.3.3.3.4. Modèle de Diomidis

En 2009, Diomidis et al. [59] ont développés un nouveau protocole de tribocorrosion, basé sur les travaux précédemment effectués sur la modélisation du processus de tribocorrosion, mentionnés ci – dessus.

Ce protocole a été créé pour évaluer la sensibilité des matériaux métalliques à la tribocorrosion. Diomidis et al. ont proposés ce protocole pour devenir un outil d'évaluation dans la sélection des matériaux métalliques passivables utilisés pour les différents secteurs industriels ou la corrosion et l'usure mécanique réagit ensemble.

Par rapport aux essais normalisés existants concernant l'effet de synergie entre la corrosion et l'usure mécanique (norme ASTM G119-04 [79]), ce protocole apporte des informations supplémentaires, en particulier concernant le comportement des matériaux en régime de frottement intermittent périodique ou non.

Dans la suite, les principales caractéristiques de ce protocole sont présentées :

- a) Exploitation des résultats des mesures effectuées dans le cadre du protocole tribocorrosion, en termes de sensibilité du matériau et de son oxyde à l'usure mécanique et à l'usure électrochimique.
- b) Analyse critique des principes d'exploitation des mesures effectuées dans le cadre du protocole et détermination des corrections à apporter :
  - en fonction de l'évolution de la géométrie du contact en cours d'essai (évolution de l'aire de contact et de l'aire totale de la trace de frottement avec l'usure),
  - en fonction de la vitesse de repassivation du matériau derrière le frotteur.

Le protocole de tribocorrosion présenté dans la suite de ce travail (voir paragraphe II) ne constitue pas en lui-même un outil nécessaire pour la présente étude, mais les techniques expérimentales et les procédures d'essai sur lesquelles il se fonde seront utilisées, lors des essais de tribocorrosion. De même, les principes de l'interprétation des mesures obtenues par ces essais seront ceux retenus pour l'exploitation des résultats du protocole. Nous chercherons en particulier à développer une interprétation reliant les résultats des mesures électrochimiques et des mesures d'usure aux propriétés de la couche d'oxyde superficiel (propriétés électrochimiques, mécaniques, vitesse de croissance, taux de recouvrement de la surface ....). Il s'agit d'obtenir, à partir des essais, le maximum d'informations sur le comportement de la couche d'oxyde superficielle dans les conditions de tribocorrosion, et sur son influence sur le mécanisme et la cinétique d'usure.

## **I.4. Conclusions**

Par cette étude bibliographique on a montré que les composants d'un réacteur nucléaire de filière REP, en particulier les tubes des générateurs de vapeur sont soumis à des phénomènes complexes, comme l'oxydation et les interactions d'origine mécanique qui réagissent ensemble pendant leur fonctionnement dans le circuit primaire. Ces interactions constituent un des facteurs importants dans la gestion de la durée de vie des centrales nucléaires.

Cette influence mutuelle entre les deux types des phénomènes mentionnés ci - dessus a permis la définition du terme de tribocorrosion, un processus d'endommagement et d'usure qui concerne les matériaux métalliques passivables. Dans ce travail de recherche nous sommes intéressés à la manifestation du processus de tribocorrosion sur les alliages modèles Ni – Cr.

A l'issue de cette étude bibliographique, la tribocorrosion apparaît comme la prise en compte de l'environnement dans les phénomènes d'usure. Elle est équivalente à l'usure d'un métal passif sous réserve que les sollicitations mécaniques soient comprises dans une certaine gamme d'intensité.

## **I.5. Objectifs**

Suite à l'état de l'art présentée ci – dessus, l'objectif principal est la compréhension de l'influence des phénomènes mécaniques et électrochimiques et surtout, leur couplage dans le processus de tribocorrosion des deux alliages modèles Ni – Cr.

Une première étape, pour atteindre cet objectif est l'évaluation du comportement électrochimique des deux alliages Ni – Cr au contact du milieu électrolytique, de vérifier l'aptitude de passivation de ceux – ci.

Après la vérification de la formation de la couche d'oxyde protectrice sur la surface des deux alliages, on va mettre en évidence et analyser l'effet de synergie apparu, suite à

l'application d'une sollicitation mécanique unidirectionnelle en régime de frottement continu, en présence de la solution borée – lithiée.

Comme une dernière démarche, pour les deux alliages, sera analysée la capacité de « auto – cicatrisation » du film passif formé sur leur surface. Cela sera mis en évidence par le biais des essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent. Ces essais seront constitués d'une durée de latence, en absence des sollicitations mécaniques unidirectionnelles, où la reconstruction du film passif se réalise par l'intermédiaire des réactions électrochimiques et d'une période en présence des sollicitations mécaniques unidirectionnelles, où l'enlèvement de la couche d'oxyde s'observe.

L'alliage modèle Ni – Cr avec la plus faible teneur en chrome a été choisi pour étudier le rôle joué par la présence d'oxydes formés à haute température sur les cinétiques et mécanismes d'usure par tribocorrosion, due à la susceptibilité plus importante à la formation d'une zone appauvrie en chrome dans l'alliage sous la surface oxydée.

## **Chapitre II. Matériaux et techniques expérimentales**

Dans ce chapitre, seront présentés les matériaux étudiés et les conditions expérimentales dans lesquelles sont réalisés les essais de tribocorrosion. Une approche très importante dans ce chapitre est constituée par la présentation de la procédure expérimentale utilisée durant les essais de tribocorrosion et le mode d'interprétation des résultats obtenus après l'application de cette procédure expérimentale.

Dans la dernière partie de ce chapitre seront présentes les techniques de caractérisation retenues pour la description du comportement à la tribocorrosion des matériaux étudiés pendant et après l'application de la procédure expérimentale.

## II.1. Matériaux étudiés

### II.1.1. Composition chimique

Deux types d'alliages modèles Ni – Cr, fournis par la société Imphy, ont été utilisés dans la présente étude, afin d'évaluer l'influence de la teneur en chrome sur le comportement au processus de tribocorrosion des couches superficielles qui se forment à la surface des alliages Ni - Cr.

Le Tableau 7 regroupe la composition chimique des alliages modèles Ni - Cr étudiés.

**Tableau 7: Composition chimique des alliages modèles Ni - 15Cr et Ni - 30Cr.**

Alliages	Teneurs des différents éléments d'alliage en pourcentage massique									
	Ni	Cr	C	Fe	Mn	Si	S	Mo	Cu	N
Ni - 15Cr	84,84	14,82	0,012	0,09	0,005	0,084	0,0043	0,001	0,099	-
Ni - 30Cr	69,15	30,35	0,013	0,25	0,02	0,1	0,0009	-	-	0,01

L'alliage modèle Ni – 15Cr présente une teneur en chrome similaire à celle de l'alliage INCONEL 600, alliage inoxydable industriel, utilisé dans l'industrie nucléaire jusqu'en 1990 pour la fabrication des tubes des générateurs de vapeur des réacteurs à eau pressurisée (REP). Il y a encore des réacteurs en service utilisant l'alliage INCONEL 600, mais pour les réacteurs construits après 1990 l'alliage INCONEL 600 a été remplacé, à cause de sa sensibilité à la corrosion sous contrainte, par l'alliage INCONEL 690 [42]. L'alliage modèle Ni – 30Cr a une teneur en chrome voisine à l'alliage industriel INCONEL 690. La principale différence entre les deux alliages modèles et les deux alliages industriels est la teneur en Fe. Si pour les alliages industriels la teneur en Fe est d'environ 10 % en masse, pour les deux types d'alliages

modèles la teneur en Fe est négligeable, pour mieux comprendre le comportement à la tribocorrosion des couches protectrices formées sur la surface des deux alliages modèles.

### II.1.2. Microstructure

Les deux alliages modèles Ni – Cr sont des alliages à base de nickel, appelés aussi superalliages, grâce aux bonnes propriétés mécaniques et à leur résistance à la corrosion, dans des environnements extrêmes, corrosifs à haute température. Une des particularités du nickel, élément gammagène, est la capacité de dissoudre des concentrations élevées d'éléments d'alliage par rapport à d'autres métaux. Une autre propriété très importante du nickel est sa résistance à la corrosion dans des milieux caustiques. Le chrome, élément alphagène, est un élément clé d'alliage dans de nombreux alliages à base de nickel parce qu'il assure la protection contre la corrosion, par la formation à leur surface d'une couche protectrice de type  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , en limitant le taux de diffusion de l'oxygène et du soufre vers l'intérieur de l'alliage et, en même temps, empêchant le transfert des cations métalliques vers l'extérieur de l'alliage [43], [44].

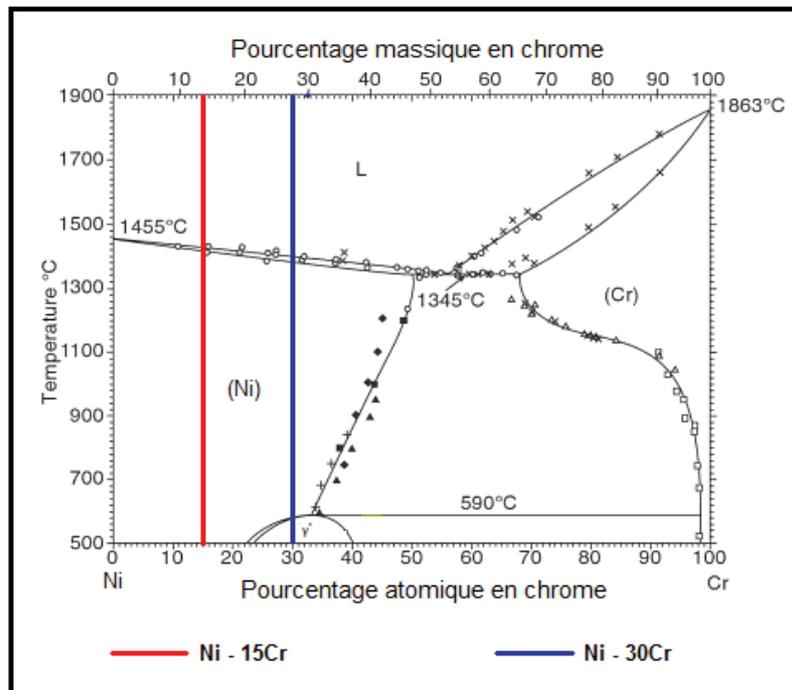


Figure 20: Ni - Cr diagramme de phase binaire [80].

Les différences entre la structure cristalline du chrome (cubique centrée, CC) et la structure cristalline du nickel (cubique à face centrée, CFC) donnent un diagramme de phase binaire avec des solutions solides, [80].

Comment on peut l'observer dans la Figure 20, l'alliage modèle Ni – 15Cr et l'alliage modèle Ni – 30Cr sont des solutions solides austénitiques. Comme dans le cas des alliages industriels INCONEL 600 et INCONEL 690, pour les deux alliages modèles Ni – Cr, le paramètre de maille de leur structure cubique à face centrée,  $a$ , est égal à  $a = 0,35$  nm [41], [42].

Dans la matrice austénitique  $\gamma$  des alliages base nickel sont ajoutés différents éléments d'alliage, particulièrement pour le renforcement de la solution solide austénitique. Ce renforcement de la solution solide est basé sur la différence entre le diamètre atomique de chaque élément d'alliage par rapport au diamètre atomique du Ni. Ces différents éléments d'addition ajoutés dans la matrice austénitique  $\gamma$  des alliages base nickel, conduisent à la formation des différents précipités, principalement des composés intermétalliques et des carbures. Les précipités formés en fonction de l'élément d'addition sont résumés dans le Tableau 8 [80].

**Tableau 8: Résumé de l'effet général des différents éléments d'addition sur la stabilité de la matrice austénitique dans les alliages base nickel.**

Précipités		Élément d'alliage
Composés intermétalliques	$\gamma'$ - Ni <sub>3</sub> (Al, Ti)	Al, Ti
	$\gamma''$ - Ni <sub>3</sub> Nb	Nb
Carbures	MC et M(C, N)	W, Ta, Ti, Mo, Nb
	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Cr
	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Cr, Mo, W
	M <sub>6</sub> C	Mo, W

Les échantillons Ni - Cr à 15% et à 30% chrome ont été obtenus à l'état brut des coulées, sans traitement thermique et se présentent sous la forme des plaquettes rectangulaires de  $\sim 4$  cm<sup>2</sup> de surface et 2 mm d'épaisseur.

Pour révéler la microstructure des deux alliages modèles Ni – Cr, les échantillons ont été polis mécaniquement, en utilisant des papiers abrasifs au carbure de silicium avec des grains des plus en plus fins (de 320 à 1000) et en terminant par un polissage à la pâte diamantée 3 $\mu$ m. Ils ont été ensuite nettoyés à l'eau et puis à l'alcool dans un bain à ultrasons. Avant chaque essai de tribocorrosion, les échantillons des deux alliages modèles Ni – Cr ont subi la même préparation de la surface.

Les structures métallographiques ont été révélées par attaque électrochimique dans une solution H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de concentration 70 % en volume, en imposant pendant 60 s une tension de 8 V entre l'échantillon et la contre électrode en platine.

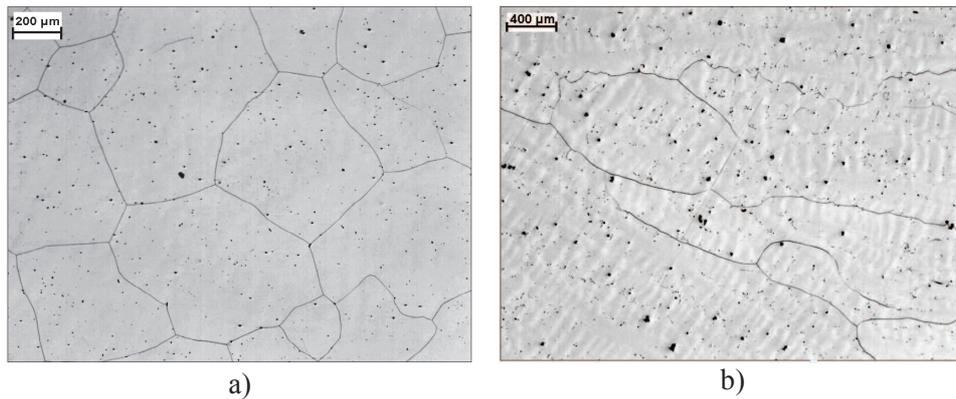


Figure 21: Microstructure des alliages modèles : a) alliage Ni - 15Cr, b) alliage Ni - 30Cr.

La microstructure des alliages modèles est présentée dans la Figure 21.

On observe :

- Une structure de type austénitique présentant, quelle que soit la teneur en Cr, de gros grains de quelques centaines de  $\mu\text{m}^2$  parsemés des précipités fines de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , (en sombre sur les photos).
- La taille des grains est sensiblement plus élevée dans le cas de l'alliage Ni – 30Cr, par rapport à l'alliage Ni – 15Cr.
- La taille élevée des grains rencontrés, qui caractérise la microstructure des deux alliages, est liée au fait qu'il s'agit d'alliages bruts de coulées sans aucun traitement thermique complémentaire.

La nature des ces particules fines observées dans la matrice a été caractérisée au moyen d'une analyse par la sonde à dispersion d'énergie. La Figure 21 regroupe, pour chacune des teneurs en Cr de l'alliage Ni – Cr, les résultats obtenus. Concernant la nature de ces précipités, Laghoutaris, Delabrouille et Sébastien [25], [24] et [81] parlent des deux types des carbures fréquemment rencontrés dans les alliages Ni – Cr, à savoir le type  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et le type  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Ils précisent que la fraction volumique des précipités et le type de carbure sont liés à la teneur en carbone de l'alliage et à la température du dernier traitement thermique de remise en solution. Si la température du dernier traitement thermique de remise en solution n'est pas suffisamment élevée, la microstructure de l'alliage sera riche en carbures intra - granulaires. Dans le cas contraire, elle sera riche en carbures inter - granulaires. En l'absence du traitement thermique après l'élaboration, les carbures restent en position intra - granulaire.

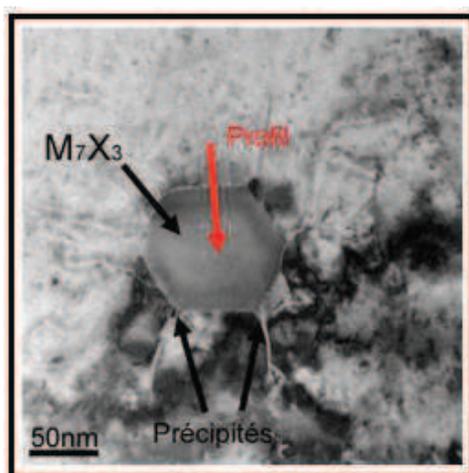
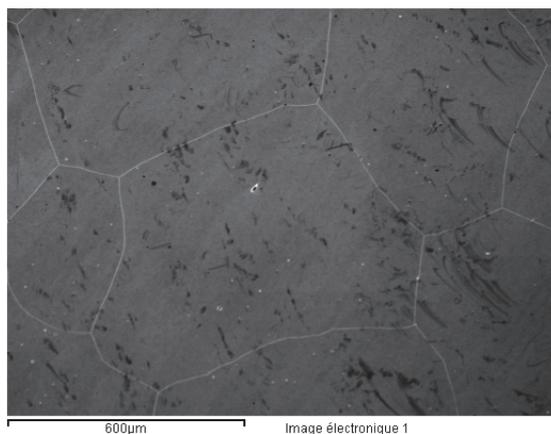


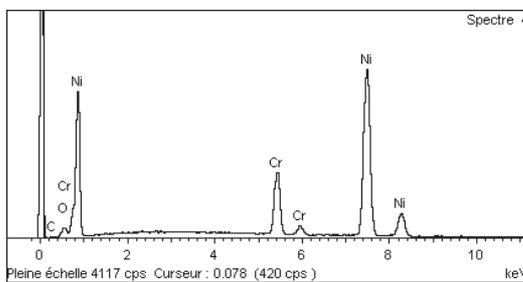
Figure 22: Image STEM en champ clair d'un précipité intra - granulaire de type  $M_7X_3$  [24].

Les analyses effectuées au microscope électronique de transmission par Delabrouille sur les précipités présents dans l'alliage industriel INCONEL 690 ont montré qu'il s'agit de précipités intra - granulaire de type  $Cr_7C_3$  ayant une forme quelconque ou une forme pratiquement hexagonale, Figure 22. Laghoutaris [25] a effectué aussi des analyses par EDX pour déterminer la composition chimique des carbures de type  $Cr_7C_3$  présentes cette fois dans l'alliage industriel INCONEL 600. La seule différence entre le spectre de composition et nos spectres, (voir Figure 23) est la présence du fer dans le spectre déterminé par Laghoutaris. Cette différence provient de la teneur en fer négligeable de nos alliages modèles Ni - Cr et la teneur d'environ 10 % en fer pour les alliages industriels INCONEL 600 et INCONEL 690.

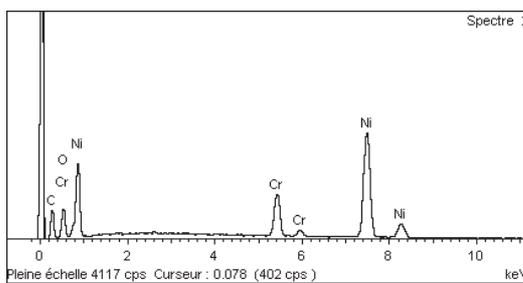
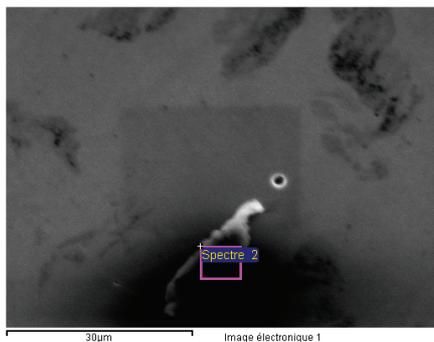
Dans l'Encyclopedia of Materials - Science and Technology [82], est décrite la tendance des carbures  $Cr_{23}C_6$  à précipiter préférentiellement aux joints de grains. Les observations réalisées sur nos alliages au microscope électronique à balayage montrent qu'il s'agit d'une précipitation de type intra - granulaire, les carbures présentes dans nos alliages modèles Ni - Cr sont vraisemblablement des carbures de type  $Cr_7C_3$ , en analysant les informations obtenues à partir du Tableau 8, la Figure 22 et la Figure 23.



a)

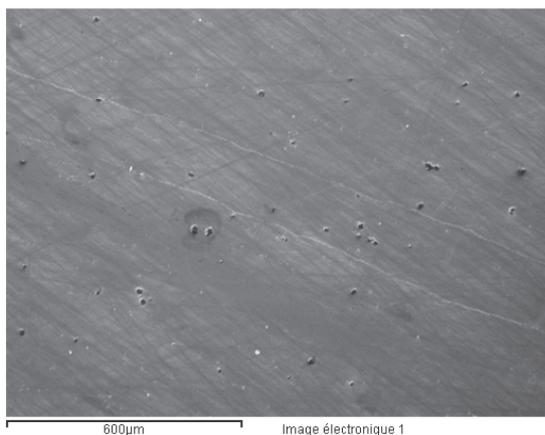


b)

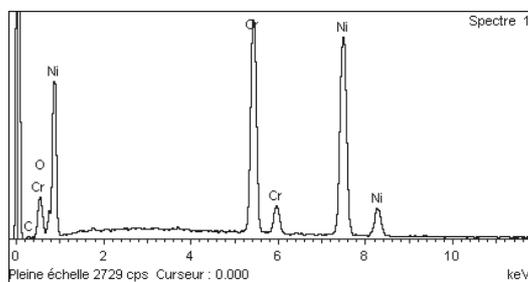


c)

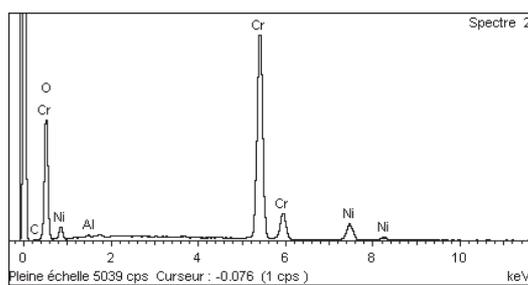
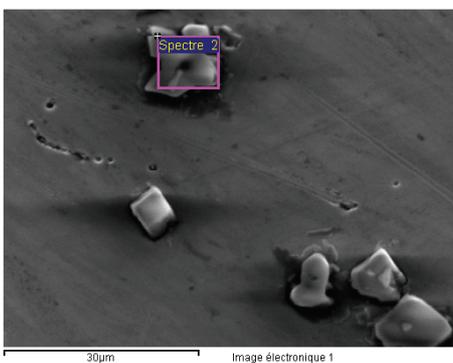
Figure 23: Composition et aspects des précipités : a) – c) : Ni - 15Cr.



d)



e)



f)

Figure 23: Composition et aspects des précipités : d) – f) : Ni - 30Cr.

### II.1.2.1. Influence de la microstructure du substrat sur l'oxydation à haute température

Dans les travaux de recherche effectués par Molins et Stott [83], [84] sont détaillées les conséquences de la microstructure d'alliages Ni-Cr sur les couches développées après l'oxydation à haute température.

La résistance des matériaux à l'oxydation haute température est contrôlée par la qualité protectrice des couches d'oxydes qui les recouvrent. Si la durée de vie à l'oxydation d'une structure donnée est généralement associée au caractère protecteur des couches développées (par exemple caractère d'inoxidabilité), les modes de croissance des couches engendrent des modifications dans le substrat sous-jacent, citons l'appauvrissement en éléments d'alliage qui peut conditionner le comportement mécanique ultérieur de la zone affectée, ou l'introduction des défauts conduisant à un endommagement prématuré de la structure [83].

La croissance des couches d'oxydes est accompagnée par des modifications structurales et chimiques du substrat susceptibles d'influer le comportement local de la zone affectée par l'oxydation sous la surface oxydée [83].

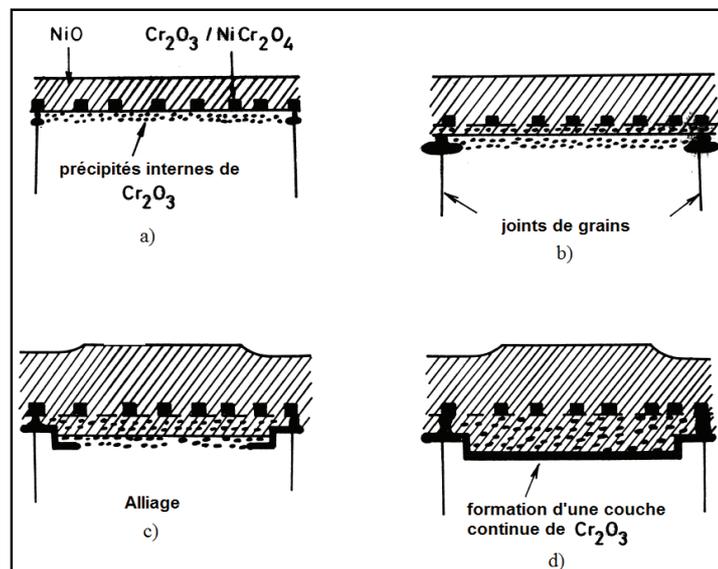


Figure 24: Schéma montrant l'oxydation transitoire et le développement ultérieur d'une couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur l'alliage Ni-20Cr à 600°C [84].

Dans la Figure 24 est représenté schématiquement le développement de la couche d'oxyde protectrice sur l'alliage Ni-20Cr pendant l'oxydation à haute température.

Pour les alliages Ni-Cr, les couches d'oxyde et les mécanismes mis en jeu diffèrent en fonction de la teneur en chrome et de la taille de grains [83], [85]. Pour des faibles teneurs en chrome, la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ne peut pas recouvrir la surface d'alliage et conduit à une oxydation interne, par contre, une teneur élevée en chrome permet la formation d'une couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  à la surface du matériau. Pour des teneurs intermédiaires entre 10 et 30%, la couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se forme préférentiellement à l'aplomb des joints de grains alors que NiO croît sur le reste de la surface. La formation d'une couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  s'obtient par croissance latérale à partir des joints de grains sous la couche externe de NiO (voir Figure 25). Le développement de ces deux couches est fortement influencé par la taille de grains de l'alliage et l'état métallurgique de départ (écrouissage de surface). Plus la taille de grains est petite, plus la formation de la couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sera rapide [83] [86].

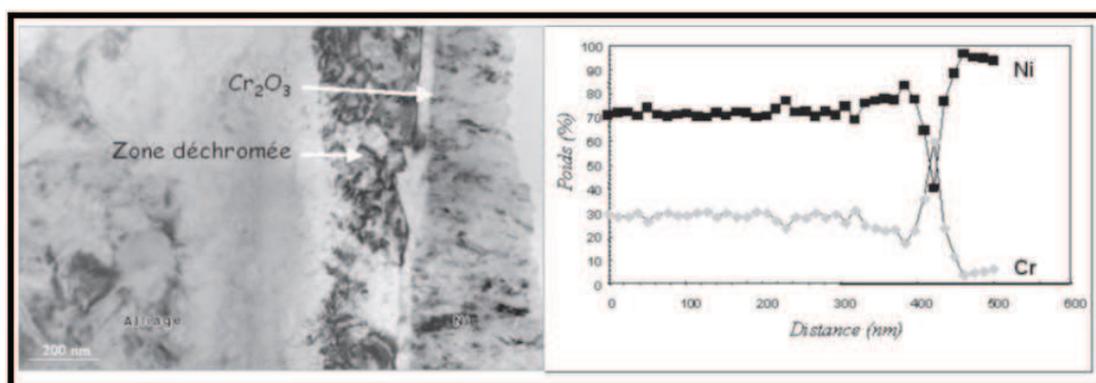


Figure 25: Ni-30Cr oxydé 2 min à 650°C, corrélation  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et zone appauvrie en Cr [83].

La formation d'une couche continue d'oxyde de chrome s'accompagne d'une zone déchromisée dans l'alliage sous la surface oxydée, qui entraîne une recristallisation de celle-ci et la formation de petits grains de taille inférieure à la taille de grains initiale du matériau considéré [83], [87]. En absence de la couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la matrice n'est pas appauvrie en chrome derrière la zone d'oxydation interne. La zone déchromisée croît avec le temps d'oxydation. Dès que la couche continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se forme, on observe la zone d'appauvrissement en chrome qui s'étend sur une distance proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde de chrome, Figure 25. Cette zone modifiée aura une incidence sur les capacités de déformation d'un produit mince car plus le substrat est mince, plus la relaxation des contraintes est importante.

Dans son travail sur des feuillets de 200  $\mu\text{m}$  de l'alliage Ni – 20Cr, Molins a également mis en évidence l'influence de la température (600°C et 900°C) sur la cinétique d'oxydation sous air.

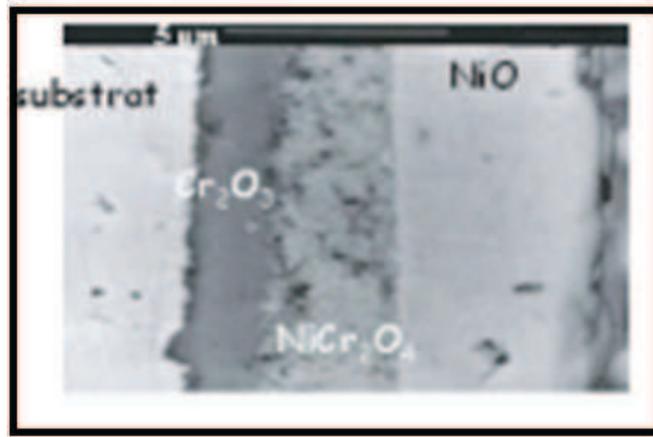


Figure 26: Image en microscopie électronique de transmission de la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage Ni – 20Cr, 96 heures à 900°C [88].

La couche d'oxyde se développe sous forme des festons ancrés aux joints de grains du substrat. A 600°C, la teneur initiale du chrome dans l'alliage est insuffisante pour former une couche continue de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la cinétique d'oxydation est contrôlée par la croissance de NiO. La couche oxydée est constituée d'une strate externe de NiO et d'une couche intermédiaire composée d'un mélange d'oxydes, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La diffusion de l'oxygène dans le substrat conduit à la formation d'une zone d'oxydation interne caractérisée par des particules de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans une matrice appauvrie en chrome. A 900°C, une couche continue de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se forme rapidement sous une couche externe de NiO et une couche intermédiaire de NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Deux stades d'oxydation sont identifiés, le premier étant dû à la croissance de NiO, avant la formation d'une couche continue d'oxyde de chrome, le deuxième stade d'oxydation.

Pour étudier le rôle joué par la présence d'oxydes formés à haute température sur les cinétiques et mécanismes d'usure par tribocorrosion, l'alliage modèle Ni – 15Cr a été choisi par rapport à l'alliage modèle Ni – 30Cr, due à la susceptibilité plus importante à la formation d'une zone appauvrie en chrome dans l'alliage sous la surface oxydée, celle – ci étant influencée par la teneur en chrome des deux alliages [83].

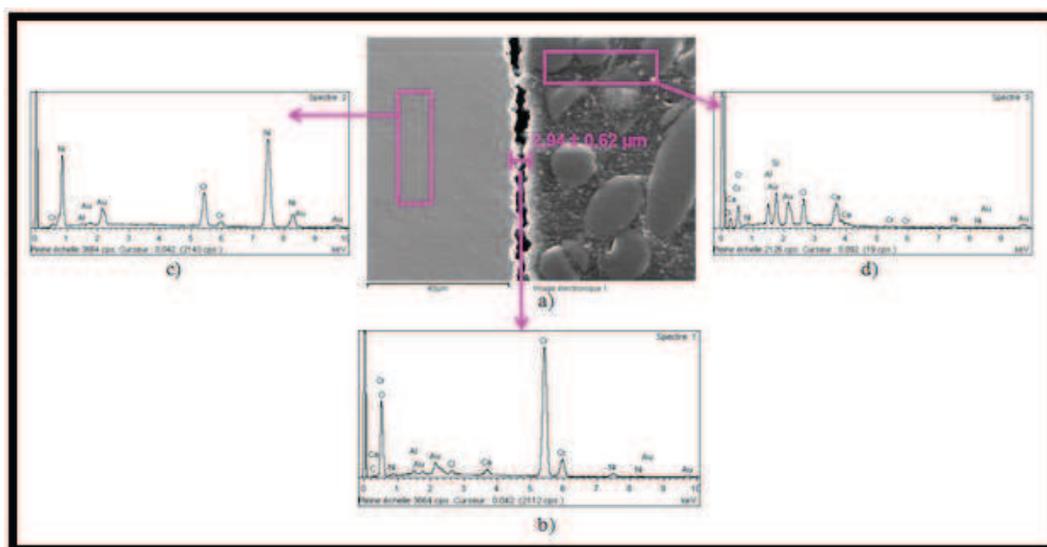


Figure 27: Image en section transversale de la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage Ni – 15Cr, 16 heures à 900°C.

L'alliage Ni – 15Cr a été soumis à un traitement d'oxydation sous air à 900°C durant 16 heures, pour la formation de la couche d'oxyde protectrice. Dans la Figure 27 est présentée en section transversale la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage modèle Ni – 15Cr après l'oxydation à haute température. Son épaisseur moyenne est de  $2,94 \pm 0,62 \mu\text{m}$ . L'analyse ponctuelle de la couche d'oxyde réalisée par sonde à dispersion d'énergie et présentée dans la Figure 27 b relève la présence du chrome et de l'oxygène comme éléments majoritaires dans la couche d'oxyde. A partir de cette information on peut supposer que la structure de la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage Ni – 15Cr ressemble à la structure de type sandwich décrite par Molins, après l'oxydation sous air à 900°C durant 96 heures de l'alliage Ni – 20Cr [83].

### II.1.3. Morphologie de la surface

L'un des paramètres importants du point de vue tribologique mais également en corrosion est la rugosité de la surface. Avant de déterminer ce paramètre par profilométrie tridimensionnelle, la surface des alliages modèles Ni – Cr non oxydées a subit le même traitement de la surface qu'avant chaque essai de tribocorrosion, voir sous – chapitre II.1.2.

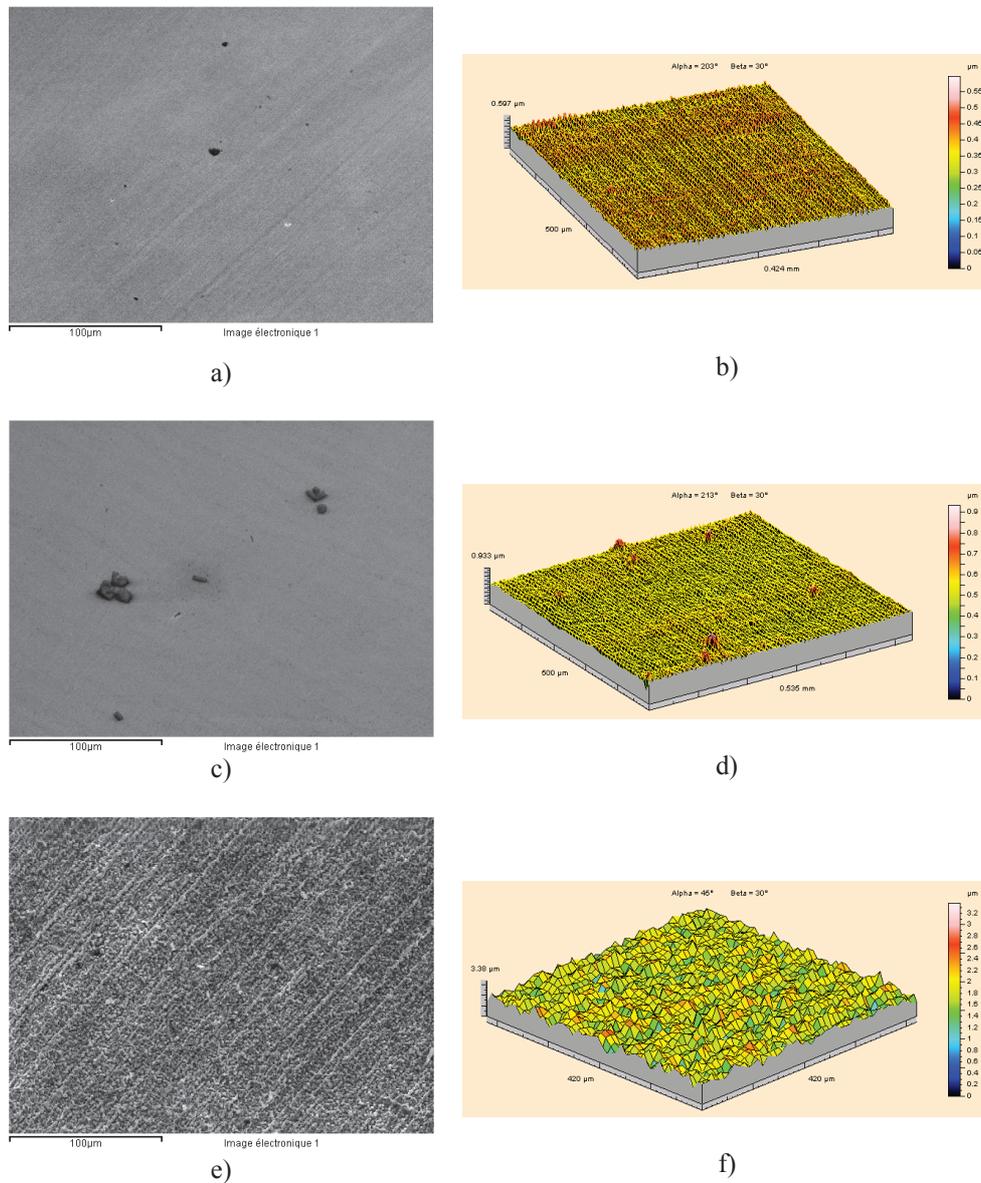


Figure 28: Topographies des surfaces obtenus par microscopie électronique à balayage et mesures profilométriques, pour les alliages modèles Ni – Cr avant d'appliquer le frottement : a) - b) alliage modèle Ni – 15Cr, c) - d) alliage modèle Ni – 30Cr et e) - f) alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à 900°C.

Les topographies de la surfaces des alliages modèles Ni - Cr sont présentées sur la Figure 28. Les valeurs de la rugosité moyenne,  $S_a$  sont de :  $0,045 \pm 0,014 \mu\text{m}$  pour de l'alliage Ni – 15Cr non oxydé à haute température,  $0,051 \pm 0,021 \mu\text{m}$  pour l'alliage Ni – 30Cr et respectivement  $0,364 \pm 0,132 \mu\text{m}$  pour l'alliage Ni – 15Cr oxydé à haute température.

La plus élevée valeur de la rugosité moyenne est constatée pour l'alliage modèle Ni – 30Cr. La différence entre les valeurs de  $S_a$  de celui par rapport à l'alliage modèle Ni – 15Cr est relié à la densité de précipités intra - granulaires plus grande au sein de la matrice cubique à face centrée de l'alliage, visible sous la forme des tâches de couleur sombre sur la Figure 28 (c et d). Dans le cas d'alliage Ni -15Cr oxydé à 900°C on constate une valeur de la rugosité moyenne 8 fois plus élevée par rapport au même alliage non traité, ainsi qu'une dispersion plus importante. La structure de la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage peut être considérée responsable pour cette augmentation de la rugosité. Après Molins [83], la partie externe discontinue de cette couche est composée de grains colonnaires d'environ 300 nm de largeur et d'une couche intermédiaire de petits grains équiaxes. Cette formation peut expliquer également la forte dispersion.

### II.1.4. Caractéristiques mécaniques

Le Tableau 9 regroupe les valeurs caractéristiques de la microdureté, de la nanodureté, du module de Young et de la masse volumique pour les deux alliages modèles Ni – Cr.

**Tableau 9: Caractéristiques mécaniques des alliages modèles Ni -Cr.**

Alliages	Microdureté (HV)	Nanodureté (HV)	E (Gpa)	$\rho$ (g / cm <sup>3</sup> )
Ni - 15Cr	$174 \pm 8$	$317 \pm 25$	$245 \pm 21$	8,5
Ni - 30Cr	$194 \pm 8$	$362 \pm 22$	$241 \pm 18$	8,4
Ni - 15Cr oxydé à 900°C	$1061 \pm 268$	$1253 \pm 377$	$169 \pm 60$	8,5

On constate en ce qui concerne la dureté, d'une part, qu'elle augmente légèrement lorsque que la teneur en Cr augmente et d'autre part, que sa valeur est plus élevée lorsqu'elle est réalisée à partir de la technique de nano-dureté. Sur ce dernier point, cette augmentation trouve son origine dans l'effet d'écrouissage induit à la surface des échantillons par le polissage mécanique. Il est perceptible dans le cas d'une faible profondeur de pénétration de l'indenteur  $\sim 0,5 \mu\text{m}$ , dans le cas d'un essai de nano-indentation comme le montre la Figure 40 et il est inversement proportionnel à la profondeur de pénétration de l'indenteur. Dans le

cas de la microdureté, la profondeur indentée est de  $\sim 3 \mu\text{m}$ , [89], soit six fois plus élevée que dans le cas des essais de nano-indentation.

Concernant les valeurs de la masse volumique des deux alliages modèles, on note une valeur légèrement supérieure pour l'alliage modèle Ni – 15Cr non oxydé par rapport à Ni – 30Cr, marquée par la teneur en Ni plus élevée (masse atomique du Ni > masse atomique du Cr).

Dans le cas d'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à haute température est observé par rapport au même alliage non traité, une augmentation importante des valeurs de la dureté, quelque soit les techniques employées, micro ou nano - dureté. Celle - ci peut être attribuée à la formation de la couche d'oxyde continue de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Il est bien connu que l'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est l'un de plus durs oxydes, à la fois sur l'échelle minéralogique (environ 8.5 Mohs) et sur l'échelle de micro – dureté (29.5 GPa soit 3000 HV) [90]. Cependant, cette augmentation est accompagnée par une diminution importante de la valeur du module d'élasticité. Pour les valeurs de dureté obtenues à partir des mesures de nano – dureté la profondeur de pénétration de l'indenteur a été  $\sim 0,162 \mu\text{m}$ .

## **II.2. Conditions expérimentales**

### **II.2.1. Milieu**

L'eau du circuit primaire, des réacteurs à eau pressurisée, en raison de sa section élevée de capture des neutrons thermiques contient de l'acide borique dont l'isotope 10 du bore sert d'absorbant neutronique. L'acide borique est acceptable dans l'eau du circuit primaire car c'est un acide faible à basse température, (le pH à 25°C est d'environ 4 pour des solutions concentrées) et encore plus faible à haute température. De plus, il ne génère pas la corrosion des composants du circuit primaire comme d'autres anions de type chlorure. En outre, l'acide borique est soluble et stable en température [91].

Le premier objectif pour le circuit primaire est de minimiser la corrosion généralisée des alliages, pour éviter la contamination avec des produits radioactifs. En effet, la corrosion généralisée ne concerne qu'une infime partie de l'épaisseur des parois du circuit primaire qui doit résister à une pression nettement supérieure à la pression de service d'environ 150 bars. Cette perte d'épaisseur est négligeable pour l'intégrité mécanique des composants. Par contre, pour minimiser la quantité d'ions radioactifs, il convient de se placer à un pH légèrement alcalin [91].

Parmi les agents alcalins, l'hydroxyde de lithium 7 a été retenu pour diverses raisons :

- pas de produit d'activation en quantité inacceptable, sous réserve d'utiliser du lithium enrichi à 99,9 % en lithium 7, car le lithium 6 produit du tritium par réaction  ${}^6\text{Li} (n, \alpha){}^3\text{H}$  ;
- solubilité et stabilité suffisantes ;
- risques modérés de concentration locale [91].

**Tableau 10: Composition de l'électrolyte utilisé pour les essais de tribocorrosion.**

<b>B</b>	1000 ppm
<b>Li</b>	130 ppm
<b>pH</b>	8,3

La solution utilisée lors des essais servant à déterminer, à température ambiante, le comportement à la tribocorrosion des alliages Ni - Cr étudiés est une solution aqueuse d'acide borique et d'hydroxyde de lithium, ayant un pH = 8,3 et dont la composition est donnée dans le Tableau 10. Ces concentrations ont été choisies de manière à obtenir, à la température ( $20 \pm 5^\circ\text{C}$ ), le même rapport pH / pKe que celui de l'environnement réacteur à eau pressurisée (REP). Tous les essais de cette étude ont été réalisés à pression et température ambiante.

## II.2.2. Technique expérimentale

Pour réaliser les essais de tribocorrosion sur les alliages modèles Ni – Cr deux tribomètres pion-disque (FALEX TRIBOLOGY) ont été utilisés. La principale différence entre les deux types de tribomètres est la charge appliquée durant les essais de tribocorrosion. Avec le « petit » tribomètre (Figure 29 a), on peut appliquer des forces comprises entre 0,1 et 5 N, pendant que pour le « grand » tribomètre (Figure 29 b), la force appliquée est située entre 2 et 50 N. La vitesse de rotation maximale appliquée avec les deux tribomètres est de 250 tours / minute.

La particularité des deux tribomètres est donnée par le fait qu'ils permettent la réalisation de frottement en milieu aqueux. Le montage électrochimique utilisé est un montage classique, dit à trois électrodes, représenté schématiquement sur la Figure 29 c. La chaîne de mesures électrochimiques est composée d'un potentiostat Solartron 1287 associé à un analyseur d'impédance Solartron, 1255. L'ensemble des mesures Solartron est piloté à l'aide des logiciels CorrWare et Zplot. Dans ce montage, l'électrode de travail est l'échantillon (les alliages modèles Ni – Cr) placé sur un porte échantillon métallique qui, à son tour, a été positionné au fond d'une cellule cylindrique en PVC. Le porte échantillon métallique est

maintenu dans un mandrin par des mors de fixation en matériau isolant, qui assurent son isolation électrique par rapport au bâti du tribomètre.

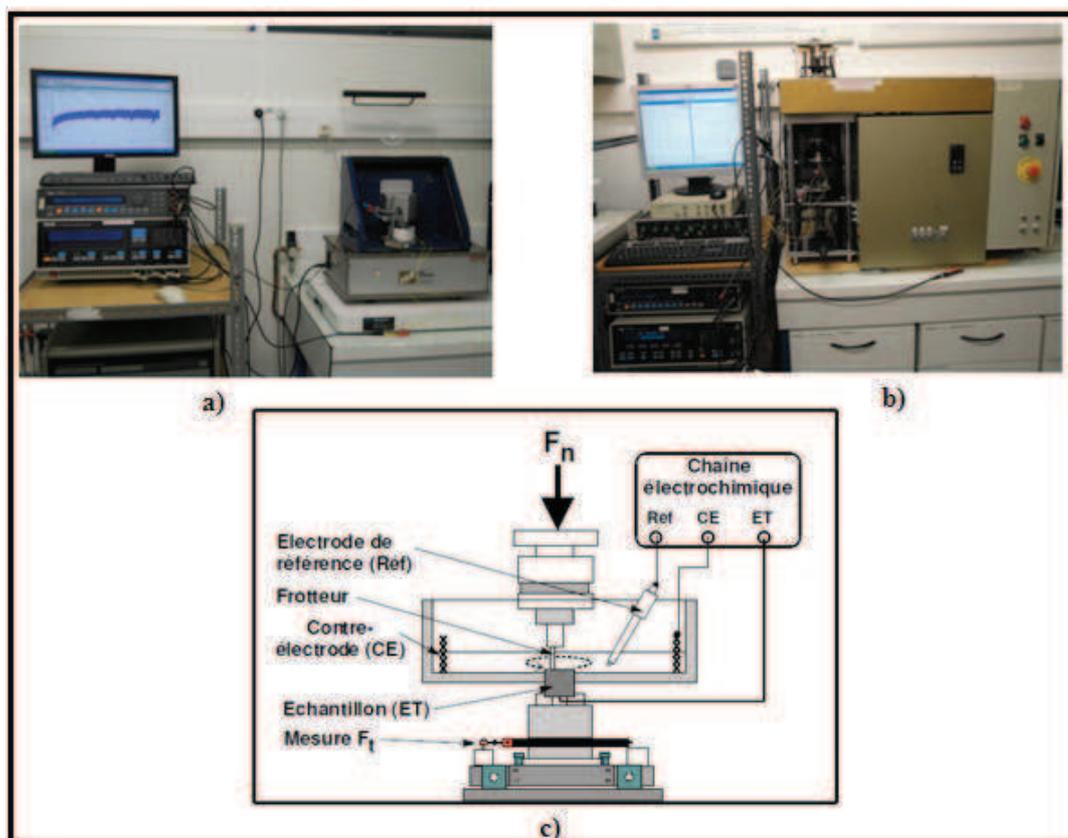


Figure 29: Tribomètres de type pion sur disque : a) « petit » tribomètre, force normale appliquée 0,1 – 5 N ; b) « grande » tribomètre force normale appliquée 2 – 50 N ; c) représentation schématique du montage de la cellule électrochimique sur les tribomètres.

La surface en contact avec la solution, orientée vers le haut, est délimitée par l'application d'un mastic silicone qui masque une partie de la surface et le porte échantillon métallique. La surface de travail en contact avec la solution est de 20 x 20 mm<sup>2</sup>. La contre - électrode est une grille de titane platinée placée contre la paroi latérale interne de la cellule, l'électrode de référence est une électrode de type argent / chlorure d'argent dans une solution de KCl 3M présentant, par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) un potentiel de :  $E_{Ag-AgCl} = + 0,222 \text{ V} / \text{ESH}$  [92]. Nous avons préféré choisir une électrode de type argent / chlorure d'argent due à sa stabilité et à la reproductibilité du potentiel.

### II.2.3. Conditions tribologiques

Pour caractériser l'influence des couches d'oxydes superficielles formées sur les alliages modèles Ni – Cr on a réalisés deux types d'essais de tribocorrosion, en caractérisant leur comportement mécano-chimique sous frottement en milieu aqueux. Les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ont été réalisés pour évaluer l'usure totale des alliages modèles Ni – Cr avec la variation de la force normale. Le but des essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent est de mettre en évidence une éventuelle dépendance de l'usure totale à l'interpas (la durée du temps pendant lequel le frottement est arrêté). Ce type d'essais peut montrer l'influence des réactions électrochimiques, dans la mesure où les réactions continuent à faire évoluer la surface et à participer à l'usure (par corrosion ou par formation des couches d'oxydes superficielles) en dehors des phases de frottement.

Le frottement est appliqué sur la surface à l'aide d'un frotteur en zircone (matériau électrochimiquement inerte, de dureté élevée, 1200 HV) [93] sous forme d'un barreau cylindrique de diamètre 7 mm. L'extrémité du frotteur, appliquée sur l'échantillon est usinée sous forme de calotte sphérique, dont le rayon est de 100 mm. Elle décrit une trajectoire circulaire, unidirectionnelle, de 10 mm de diamètre à la surface de l'échantillon, qui représente la trace de frottement. Les conditions de contact entre cette extrémité et la surface de travail sont donc celles d'un contact sphère – plan.

Dans cette étude, ont été appliquées quatre valeurs de charge normale pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu effectués sur les alliages Ni – Cr non - oxydés à 900°C : 1 N, 2 N, 5 N et 10 N. Pour l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à haute température ont été utilisées deux valeur de la force normale : 10N et 20N. Pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent, ont été appliquées deux forces normales : 1 N et 10 N. L'état des alliages modèles Ni – Cr utilisés dans cette étude n'est pas connu avec certitude. Par conséquent, les limites d'élasticité des deux alliages industriels INCONEL 600 et INCONEL 690 ont été utilisée comme référence dans les conditions de forces normales imposées dans cette étude. Selon l'étude faite par Delabrouille [24] sur les deux alliages industriels, pour l'alliage INCONEL 600 la limité d'élasticité,  $R_{p0,2}$  est de 232 MPa, et dans le cas d'INCONEL 690, la  $R_{p0,2}$  est égale à 263 MPa. Compte tenu du rayon de l'extrémité du frotteur ( $R = 100$  mm) et des modules d'Young des alliages modèles Ni – Cr déterminés par des essais de nano – indentation (voir Tableau 9) et de module d'Young du frotteur en zircone

[93] les forces normales appliquées durant les essais de tribocorrosion correspondent à des conditions de pression d’Hertz présentées dans la Figure 30.

La Figure 30 présente l’évolution de la pression maximale et de la pression moyenne en fonction de la charge normale appliquée conformément à la théorie élastique d’Hertz, c’est - à - dire dans des conditions statiques d’application de la force normale (avant frottement), équations (2, 3, 4, 5, 6, 7). Dans cette figure on peut observer que les pressions atteintes restent inférieure aux limites d’élasticité pour les deux alliages industriels.

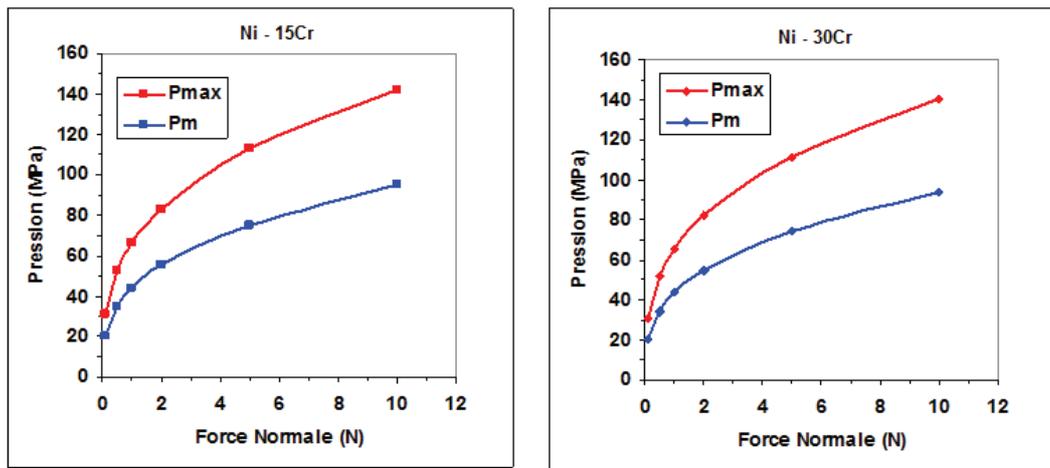


Figure 30: Evolution de la pression maximale et de la pression moyenne en fonction de la charge appliquée pour les deux types d’alliages non - oxydés à haute température.

La vitesse de rotation du frotteur utilisée pour les essais de tribocorrosion réalisés dans ce travail de thèse a été de 120 tours par minute, ce qui correspond à une vitesse de glissement 6,3 cm / s. Même si la vitesse de rotation maximale disponible sur les deux tribomètres est de 250 tours par minute, il faut considérer que, dans le cas des essais intermittents, l’utilisation de la vitesse maximale disponible sur les tribomètres n’est pas souhaitable car elle risque de provoquer, à long terme, l’endommagement de ces derniers due à la succession d’un grand nombre des phases départ – arrêt de la rotation, à la puissance maximale du moteur. De ce fait, on a choisi la vitesse de 120 tours par minute, la valeur la plus élevée compatible avec les caractéristiques des deux tribomètres pour les essais intermittents.

Pour les essais de tribocorrosion réalisés sur les alliages modèles Ni – Cr non - oxydés à haute température, un nombre de 10000 cycles a été utilisé, afin que le volume d’usure obtenu après les essais de tribocorrosion soit suffisamment élevé pour être mesuré avec précision. En même temps, il faut aussi éviter les essais trop longs, qui peuvent conduire à

l'endommagement de l'appareillage. Pour les essais effectués sur l'alliage modèle Ni-15Cr oxydé à 900°C a été utilisé un nombre de 20000 cycles.

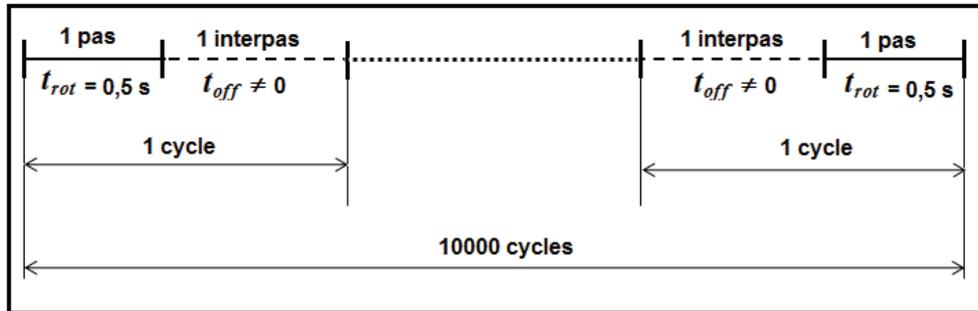


Figure 31: Structure des cycles de frottement intermittent à interpas constant.

Durant les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent, ont été utilisés 10000 cycles successifs identiques, **1 cycle = 1 pas + 1 interpas** (voir Figure 31).

- **le pas** représente la période de frottement sur un tour,  $t_{rot} = 0,5$  s, correspondant à la même vitesse de rotation qu'au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu, 120 tours par minute (fréquence de rotation = 2 Hz).
- **l'interpas** représente la période de latence, quand le tribomètre est à l'arrêt pour le temps  $t_{off}$  ( $t_{off} \neq 0$ ), afin de permettre à la surface mise à nu dans la trace de frottement de réagir avec le milieu pour entraîner une restauration partielle ou totale de la couche d'oxyde superficielle.

Pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu,  $t_{off} = 0$ .

### II.3. Description du protocole d'essai

Pour mettre en évidence le rôle des couches superficielles d'oxydes qui se forment à la surface des alliages modèles Ni - Cr sur leur usure, la procédure expérimentale pour les essais de tribocorrosion réalisés est celle du protocole mis au point en 2009 par Diomidis et al [59]. Ce protocole a été utilisé pour caractériser particulièrement le comportement à la tribocorrosion des matériaux métalliques complexes [94] et de l'acier inoxydable [95]. Les trois étapes qui caractérisent ce protocole sont présentées ci - après.

### II.3.1. Etape I : Comportement électrochimique en absence de frottement

L'*Etape I* du protocole de tribocorrosion concerne les essais électrochimiques en l'absence de frottement. Cette étape a pour but de caractériser le comportement électrochimique du matériau au contact avec le milieu. Au cours de cette première étape est déterminé :

- l'aptitude à la passivation du matériau à travers de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps  $E = f(t)$  et du "temps caractéristique de passivation", note  $t_{reac}$ . La Figure 32 présente de manière schématique les allures classiques des courbes  $E = f(t)$  associées à l'état électrochimique de la surface.

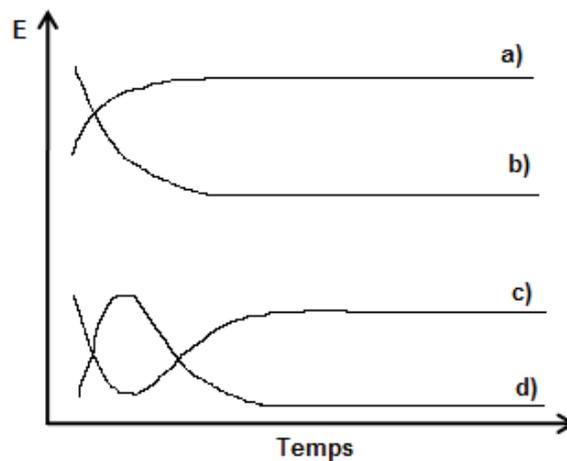


Figure 32: Evolutions schématiques du potentiel libre observées généralement pour des matériaux à l'état passif (a, c) et pour des matériaux à l'état actif (b, d).

Lorsque la surface est dans un état passif stationnaire, (à partir du temps  $t_{reac}$ ) des mesures d'impédances électrochimiques sont réalisées et à partir de ces mesures est déduite la résistance de polarisation,  $R_{pass}$  (en ohm) de l'échantillon. La résistance de polarisation spécifique,  $r_{pass}$  (en ohm  $\text{cm}^2$ ) et la densité de courant de passivation,  $i_{pass}$  (en  $\text{A} / \text{cm}^2$ ) peuvent alors être calculées à partir des équations (28) et (29):

$$r_{pass} = R_{pass} A_0 \quad (28)$$

Avec :  $A_0$  = aire du matériau au contact de la solution agressive,

$$i_{pass} = \frac{B}{r_{pass}} \quad (29)$$

Avec  $B$  constante. Dans le cas des matériaux passivables cette constante est comprise entre 13 et 35 mV suivant le matériau considéré et les mécanismes des réactions électrochimiques mises en jeu. Une valeur de 26 mV est retenue pour ces alliages.

En dehors des deux techniques décrites plus haut, des courbes de polarisation potentiodynamiques ont été tracées dans ce travail de thèse. Les courbes de polarisation permettent d'identifier les réactions électrochimiques intervenant à différents potentiels et de comprendre l'évolution de leur cinétique en fonction du potentiel électrochimique du matériau.

### II.3.2. Etape II : Comportement électrochimique sous frottement continu

L'*Etape 2* du protocole de tribocorrosion consiste à réaliser des essais électrochimiques, de la même nature que lors de l'étape 1, mais sous frottement (10000 cycles) ayant une période de rotation ( $t_{rot}$ ) suffisamment élevée afin d'obtenir une trace de frottement sur laquelle le film passif n'a pas le temps de se reconstituer. La trace de frottement ( $A_{tr}$ ) est alors considérée comme totalement active du point de vue électrochimique.

Lorsque la surface nue est dans un état actif stationnaire, des mesures d'impédance électrochimique sont réalisées et la résistance de polarisation,  $R_{act}$  (en ohm) de la trace de frottement est déduite de ces mesures. La résistance de polarisation spécifique,  $r_{act}$  (en ohm cm<sup>2</sup>) et la densité de courant de corrosion,  $i_{act}$  (en A / cm<sup>2</sup>) peuvent alors être calculées à partir des formules (30) et (31):

$$r_{act} = R_{act} A_{tr} \quad (30)$$

Avec  $A_{tr} = A_{act}$ , surface de la trace de frottement, totalement active au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu.

$$i_{act} = \frac{B}{r_{act}} \quad (31)$$

Après 10000 cycles, l'usure totale,  $W_t$ , de la trace de frottement a été mesurée par microtopographie 3 D.

### II.3.3. Etape III : Comportement électrochimique sous frottement intermittent

Dans l'*Etape 3* du protocole, le frottement est appliqué sur 10000 cycles mais chaque cycle d'une durée de latence ( $t_{lat}$ ) est formé d'une période de frottement sur 1 tour ( $t_{rot}$ ) suivie d'une période où le tribomètre est à l'arrêt, ( $t_{off}$ ).

$$t_{lat} = t_{rot} + t_{off} \quad (32)$$

Dans cette étude, les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent ont été réalisés pour  $t_{lat} = t_{reac} / 500$  et  $t_{lat} = t_{reac}/100$ , où le  $t_{reac}$  est le temps caractéristique de passivation et décrit le moment à partir duquel on considère la surface couverte par une couche passive protectrice.

Après 10000 cycles, l'usure totale,  $W_t$ , de la trace de frottement a été mesurée par microtopographie 3 D.

### II.3.4. Hypothèses simplificatrices

Pour l'exploitation des résultats obtenus lors de ces essais, on choisit de manière arbitraire de considérer un certain nombre d'hypothèses simplificatrices présentées ci-après :

- 1) La surface totale d'échantillon en contact avec l'électrolyte au début de l'essai est  $A_0$ , (Figure 33 a).
- 2) La largeur de la trace de frottement augmente progressivement pendant les essais de frottement. La surface moyenne de la trace de frottement,  $A_{tr}^*$ , est définie à l'aide de l'équation (33):

$$A_{tr}^* = \frac{1}{2}(A_{trmax} + A_{trmin}) \quad (33)$$

Où  $A_{trmax}$  est la valeur maximale mesurée à la fin de l'essai et  $A_{trmin}$  la valeur minimale obtenue à la fin du premier cycle.

Les calculs pour  $A_{trmax}$  et  $A_{trmin}$  sont effectués en utilisant l'équation (33).

$$A_{tr} = eL \quad (34)$$

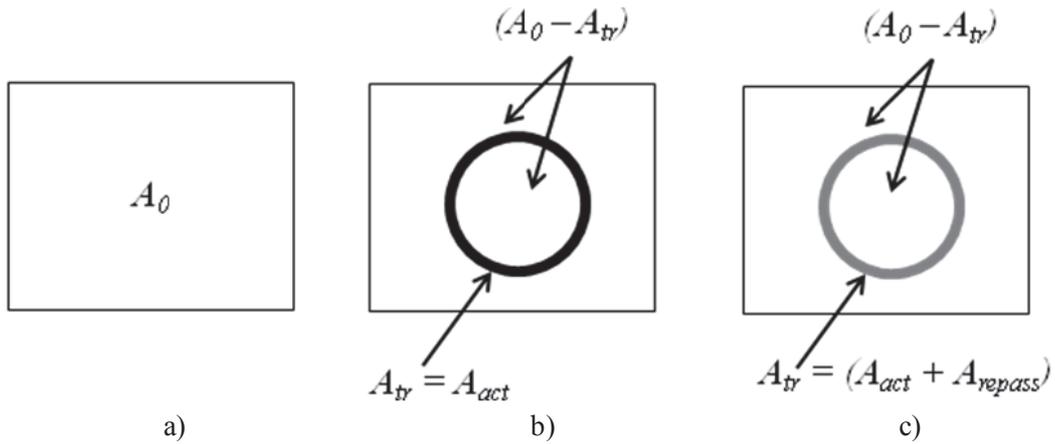


Figure 33: Schéma d'un échantillon de forme rectangulaire : a) sans frottement, b) au cours de frottement continu et c) au cours de frottement intermittent. La surface active de la trace de frottement est représentée par la couleur noire, tandis que la surface grise est une surface partiellement repassivée.

Pour  $A_{trmax}$  on a utilisé la largeur de la trace de frottement  $e_{max}$  mesurée à la fin d'essais et pour  $A_{trmin}$ , la largeur de la trace de frottement,  $e_{min}$ , est prise égale au diamètre de la zone de contact calculé par la théorie du contact statique sphère/plan d'Hertz à l'aide de la formule 35.

$$e_{min} = 2 \left( \frac{3F_n R}{4E} \right)^{1/3} \quad (35)$$

Où :

- $F_n$  = la charge normale appliquée (N) ;
- $R = 10$  cm, le rayon de l'extrémité sphérique du pion ;
- $E$  = le module d'élasticité équivalent donné par l'équation (3);

$$\frac{1}{E} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}$$

- $\nu_1 = 0,32$  le coefficient du Poisson du pion en zircone frittée, [93];
- $\nu_2$  a la valeur 0,32 pour l'alliage modèle Ni - 15Cr et 0,29 pour l'alliage modèle Ni - 30Cr [96];
- $E_1 = 200$  (GPa) est le module d'Young du pion [93];
- $E_2$  a la valeur 245 (GPa) pour l'alliage modèle Ni - 15Cr, 241 (GPa) pour l'alliage modèle Ni - 30Cr, 169 (GPa) pour l'alliage modèle Ni - 15Cr oxydé à 900°C;

3) On considèrera que, durant les essais sous frottement, la trace de frottement peut être décomposée en deux zones distinctes  $A_{act}$  et  $A_{repass}$  tel que  $A_{tr} = A_{act} + A_{repass}$ , (Figure 31 c).

- une fraction de la surface de la trace de frottement ( $A_{act}$  = zone dépassivée) n'est plus recouverte par le film passif ; sur cette fraction de la surface, le métal peut être nu, ou recouvert d'une couche qui n'est plus le film passif initial. Le matériau de cette fraction de surface de la trace est appelé actif (abréviation : *act*).
  - la fraction restante de la trace de frottement,  $A_{repass}$ , est toujours recouverte du film passif restauré. Dans cet état de restauration le film passif est considéré à l'état initial, avant frottement, soit qu'il n'a pas été détruit soit qu'il a eu le temps de se restaurer dans son état initial. Le matériau de cette zone est appelé repassivé (abréviation : *repass*).
- 4) les cinétiques des réactions intervenant sur chacune des fractions de surfaces " $A_{act}$ " et " $A_{repass}$ " ne varient pas avec le potentiel réel de la trace. On considère que les cinétiques sur ces fractions de surface sont identiques respectivement à celles se déroulant sur le substrat en régime de frottement continu (Etape 2) et sur la surface passive étudiée en absence de frottement (Etape 1). On néglige donc l'effet du couplage galvanique trace / zone non frottée, et son évolution en fonction du temps dans le cas du frottement intermittent.
- 5) les fractions occupées par les deux zones varient avec les conditions d'essais, en particulier avec le temps  $t_{lat}$  entre deux passages successifs du pion. On choisit par hypothèse que la fraction de surface  $A_{repass} / A_{tr}$  de la trace recouverte par le film passif varie comme le rapport  $t_{lat} / t_{reac}$  :

Dans les conditions de frottement intermittent, on fera l'hypothèse arbitraire que :

$$\frac{A_{repass}}{A_{tr}} = \frac{t_{lat}}{t_{reac}} \quad (36)$$

Où:

$$\frac{A_{act}}{A_{tr}} = 1 - \frac{t_{lat}}{t_{reac}} \quad (37)$$

En frottement continu, le rapport  $t_{lat} / t_{reac}$  sera suffisamment faible pour que l'on puisse considérer que  $A_{act} = A_{tr}$ .

On choisit de décomposer arbitrairement l'usure totale,  $W_t$ , mesurée dans la trace de frottement dans une somme des composantes relatives à deux types des zones présentes sur la trace,  $W_{act}^c$  et  $W_{act}^m$  sur la zone de surface  $A_{act}$  considérée dans un état électrochimiquement actif,  $W_{repass}^c$  et  $W_{repass}^m$  sur la zone de surface  $A_{repass}$ , considérée dans un état électrochimiquement repassivé. L'usure totale dans la trace de frottement s'exprime alors de la manière suivante :

$$W_t = W_{act}^c + W_{act}^m + W_{repass}^c + W_{repass}^m \quad (38)$$

Avec :

$W_{act}^c$  = usure purement corrosive de la fraction de surface à l'état actif dans la trace de frottement sur la durée de l'essai ( $A_{act}$ )

$W_{act}^m$  = usure purement mécanique (sans contribution de la corrosion) de la fraction de surface à l'état actif dans la trace de frottement sur la durée de l'essai : c'est l'usure mécanique provoquée par le frottement sur la surface ( $A_{act}$ )

$W_{repass}^c$  = l'usure purement corrosive des zones de la trace de frottement repassivées ( $A_{repass}$ ). D'après les hypothèses faites plus haut, sur cette zone, la densité de courant de dissolution est celle déterminée lors de l'étape 1.

$W_{repass}^m$  = l'usure mécanique de la fraction de surface restaurée de la trace ( $A_{repass}$ ) recouverte à nouveau par le film passif.

- 6) Sur la surface active de la trace de frottement, la distribution de la densité de courant anodique n'est pas uniforme. En chaque point de la trace de frottement, la densité de courant locale est une fonction décroissante du temps écoulé depuis le dernier contact avec l'antagoniste. En conséquence, au cours d'essais intermittents, la densité moyenne du courant,  $i_{act}$ , sur la zone active diminue avec  $t_{lat}$ . Pour cette raison, le terme  $W_{act}^c$  n'est pas proportionnel à  $t_{lat}$ .

L'exploitation des résultats consistera à estimer ces différentes composantes et à les comparer pour en tirer des conclusions sur le mécanisme d'usure.

Dans la suite des calculs, toutes les valeurs de l'usure totale mesurée et de ses composantes seront ramenées à un cycle en divisant l'usure mesurée  $W_t$  par  $N$  où  $N$  le nombre de tours pour les essais en frottement continu, respectivement intermittent. Par la suite, les composantes de l'usure seront donc toutes relatives à la durée  $t_{lat}$  (durée séparant deux contacts successifs).

### **II.3.5. Principes de détermination des composantes de l'usure**

L'usure totale dans la trace,  $W_t$ , est obtenue à partir des mesures directes utilisant un microtopographe optique. Sur la Figure 34, à titre d'exemple, est représentée en 3 D une partie de la trace d'usure analysée par cette méthode.

Le volume d'usure pour chaque échantillon a été déterminé sur quatre domaines d'analyse uniformément distribués au long de la trace d'usure. Les quatre zones rectangulaires sont

séparées les unes des autres par un écart angulaire de 90°, afin d'estimer la dispersion liée à l'effet conjugué des erreurs des mesures et des irrégularités des conditions de frottement et d'usure sur le long de la trace. A partir des quatre relevés de la trace d'usure la section droite moyenne de la trace d'usure a été calculée. La section droite moyenne a été multipliée par la longueur de la trace d'usure pour obtenir le volume moyen total de la trace de frottement, Figure 34.

Pour déterminer le volume total d'usure, on calcule :

$$W_t = SL \tag{39}$$

Où  $S$  = surface moyenne de la section droite des profils de la trace d'usure et  $L = 2\pi r$ , longueur de la trace d'usure ( $r$  = rayon moyen de la trace d'usure).

Dans les calculs suivants, on considère, comme on l'a annoncé plus haut, la valeur de l'usure par cycle, en divisant la valeur de  $W_t$  mesurée par  $N$ , nombre des cycles dans l'essai.

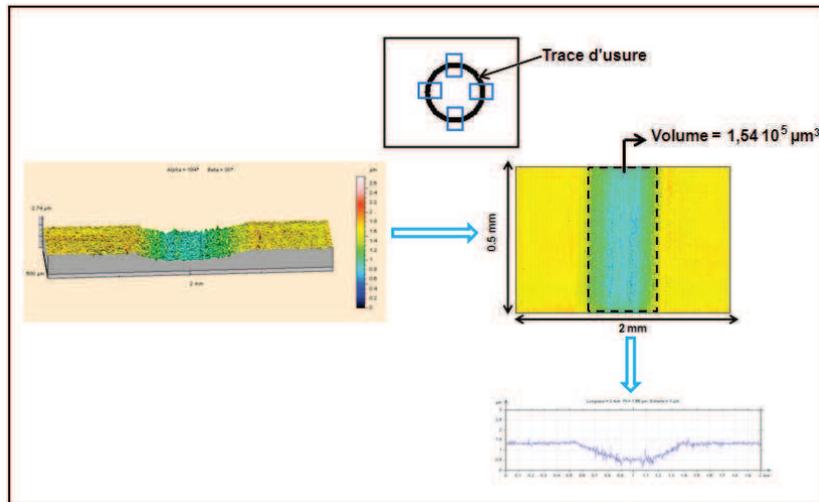


Figure 34: Détermination du volume d'usure totale par des relevés profilométriques.

La composante  $W_{act}^c$  est calculée à partir de la mesure d'impédance effectuée sur l'échantillon en frottement continu.

Durant l'essai de frottement continu, le spectre d'impédance de l'échantillon est révèlé de manière à déterminer sa résistance spécifique de polarisation,  $r_{act}$ , dont la valeur servira dans l'estimation de la valeur des composantes électrochimiques (ou corrosive) de l'usure.

Si  $R_I$  est la résistance de polarisation déduite du diagramme d'impédance obtenu sous frottement,  $R_I$  peut être considérée comme la combinaison de deux résistances de polarisation:  $R_{Iact}$ , liée à la surface active  $A_{act}$ , de la trace de frottement et  $R_{Ipass}$ , liée au reste de la surface dans un état passif,  $A_{pass} = A_0 - A_{act}$ .

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_{1act}} + \frac{1}{R_{1pass}} \quad (40)$$

Avec :

$$R_{1act} = \frac{r_{act}}{A_{act}} \text{ et } R_{1pass} = \frac{r_{pass}}{A_{pass}} \quad (41)$$

La valeur de  $A_{act}$  considérée est égale à la valeur  $A_{trmax}$ , mesurée à la fin de l'essai, car le diagramme d'impédance est relevé peu avant la fin de l'essai de frottement.

On obtient :

$$r_{act} = \frac{A_{act} R_1 r_{pass}}{r_{pass} - R_1 (A_0 - A_{act})} \quad (42)$$

$W_{act}^c$  (cm<sup>3</sup>/cycle) est déterminé utilisant la loi du Faraday, équation (43):

$$W_{act}^c = \frac{1}{Fd} \left( \frac{X_{Ni} n_{Ni}}{M_{Ni}} + \frac{X_{Cr} n_{Cr}}{M_{Cr}} \right)^{-1} i_{act} A_{act} t_{lat} \quad (43)$$

Où :

- $F$  = constante de Faraday, 96500 (C mol<sup>-1</sup>);
- $d$  = masse volumique d'alliage, (g cm<sup>-3</sup>);
- $X$  = fraction molaire ;
- $n$  = nombre d'électrons échangés dans la réaction d'oxydation ;
- $M$  = masse atomique, (g mol<sup>-1</sup>);
- $i_{act}$  = densité de courant, (A / cm<sup>2</sup>), équation (31); on considère que la valeur de  $i_{act}$  reste constante durant tout l'essai sur la trace de frottement.
- $B = 26$  mV, valeur correspondant à un mécanisme de réaction faisant intervenir une réaction anodique de dissolution et une réaction cathodique de réduction d'oxygène
- $A_{act}$  = surface du substrat mis à nu, (cm<sup>2</sup>); dans la relation (43),  $A_{act}$  est calculée à partir de la valeur moyenne de la surface de la trace  $A_{tr}^*$  (donnée par l'équation (33)), car la valeur de  $W_{act}^c$  est une valeur d'usure moyenne par cycle, qui intègre l'évolution de la largeur de trace au cours de l'essai. En frottement continu  $A_{act} = A_{tr}^*$ .
- $t_{lat}$  = temps de latence, c'est à dire période entre deux contacts successifs avec l'antagoniste, (s)

La valeur de  $W_{act}^m$  est estimée à partir des résultats de l'essai de frottement continu.

On choisit de négliger la contribution de la composante  $W_{repass}^m$  dans cet essai, compte tenu du fait qu'on a choisi une vitesse de rotation du pion suffisamment élevée pour empêcher la restauration du film passif. De même, il est raisonnable de négliger la contribution de

$W_{repass}^c$ . On obtient donc avec une bonne approximation pour l'essai en régime de frottement continu :

$$W_t = W_{act}^c + W_{act}^m \quad (44)$$

On calcule alors  $W_{act}^m$  à partir de la valeur de  $W_t$  mesurée et de la valeur de  $W_{act}^c$  calculée, comme indiqué ci-dessus, à partir de la valeur  $R_t$  mesurée.

$$W_{act}^m = W_t - W_{act}^c \quad (45)$$

Dans le cas des essais intermittents, les composantes  $W_{act}^c$  et  $W_{act}^m$  sont calculées à partir des résultats obtenus pour ces composantes en frottement continu :

Dans ces essais, la surface active  $A_{act}$  donnée par l'équation (37) est une fraction de la surface totale moyenne de la trace  $A_{tr}^*$  calculée par l'équation (33), à partir de la valeur  $A_{trmin}$  calculée et de la valeur  $A_{trmax}$  mesurée à la fin de l'essai.

Sur cette surface active, on considère que l'usure mécanique pendant chaque période de rotation a eu le même effet qu'en régime de frottement continu. La composante  $W_{act}^m(f_i)$  pour le frottement intermittent peut alors être calculée en rapportant l'usure en frottement continu  $W_{act}^m(fc)$ , déterminée pour la totalité de la surface de la trace  $A_{tr}^*(fc)$  en frottement continu, à la surface  $A_{act}(f_i)$  calculée à partir de la valeur moyenne  $A_{tr}^*(f_i)$  calculée par l'équation (33), à partir de la valeur  $A_{trmin}$  calculée et de la valeur  $A_{trmax}$  mesurée à la fin de l'essai.

On obtient la relation suivante :

$$W_{act}^m(f_i) = W_{act}^m(fc) \frac{A_{act}(f_i)}{A_{tr}^*(fc)} \quad (46)$$

Pour le calcul de la composante  $W_{act}^c$ , on doit considérer que l'usure corrosive sur la surface active se produit au delà du temps  $t_{rot}$  pendant toute la durée du temps de latence,  $t_{lat}$ . Des études précédentes sur divers matériaux, un alliage Co-Cr (Stellite 6) [16] et un acier inoxydable 316 L [95] notamment, ont montré que la densité de courant  $i_{act}$  ne pouvait pas être considérée comme constante pendant toute la durée d'un cycle ( $t_{lat}$ ), mais diminuait continuellement suivant une loi en  $t^p$  [14] et [16] ou  $p$  est un exposant tel que  $p < 1$ . Cette diminution se traduit par une évolution de l'usure corrosive qui suit une loi de croissance en  $t^{(1-p)}$ . Si, de plus, on tient compte des différences des valeurs moyennes d' $A_{act}$  entre frottement continu et intermittent, la composante d'usure corrosive sur la surface active peut être évaluée à partir de l'expression suivante :

$$W_{act}^c(f_i) = W_{act}^c(fc) \left( \frac{t_{lat}}{t_{rot}} \right)^{(1-p)} \frac{A_{act}(f_i)}{A_{tr}^*(fc)} \quad (47)$$

Le facteur  $1 - p$  est un facteur lié à l'agressivité de l'électrolyte et a été pris 0,35 pour ce travail, selon des études précédentes [13], [14] et [16].

Le calcul de  $W_{repass}^c$  dans le cas des essais intermittents, est réalisé à partir de l'étape 1. La densité de courant de dissolution sur la surface passive,  $i_{pass}$  ( $A\ cm^{-2}$ ), a été déterminée lors de la première étape du protocole, comme expliqué plus haut, à partir de la résistance de polarisation spécifique,  $r_{pass}$  ( $ohm\ cm^2$ ). Dans la trace de frottement cette densité de courant traverse la surface  $A_{repass}$ .

On calcule alors directement la composante  $W_{repass}^c$  à partir de la loi de Faraday, en supposant qu' $i_{pass}$  reste constant pendant tout l'essai :

$$W_{repass}^c = \frac{1}{Fd} \left( \frac{X_{Ni}n_{Ni}}{M_{Ni}} + \frac{X_{Cr}n_{Cr}}{M_{Cr}} \right)^{-1} i_{repass} A_{repass} t_{lat} \quad (48)$$

Dans cette formule,  $A_{repass}$  est calculée à partir de la valeur moyenne de la surface de la trace  $A_{tr}^*$ .

Enfin, la valeur de  $W_{repass}^m$  est calculée par la relation (38) à partir de la valeur de l'usure totale,  $W_t$ , mesurée et des valeurs des autres composantes déterminées comme indiqué ci-dessus :

$$W_{repass}^m = W_t - (W_{act}^c + W_{act}^m + W_{repass}^c) \quad (49)$$

### II.3.6. Interprétation des résultats après exploitation

Pour déterminer la sensibilité des alliages modèles Ni - Cr à la corrosion ou l'aptitude à la passivation, des critères sont donnés dans l'étape 1 du protocole concernant l'évolution du potentiel.

La tribocorrosion peut se manifester par :

- une augmentation de l'usure corrosive (par mise à nu du substrat)  
et / ou
- une modification de l'usure mécanique par l'apparition du film passif superficiel.

Pour l'interprétation des résultats des essais de tribocorrosion, les grandeurs spécifiques des pertes de matière dans la trace de frottement,  $w_n^j$ , sont calculés par unité de surface et par cycle, sur la base des pertes de matériau, de la surface correspondante et le nombre des cycles.

$$w_n^j = \frac{W_n^j}{A_n} \quad (50)$$

$n = act$  où  $repass$ , décrit l'état de la surface (substrat mis à nu ou surface repassive),

$j = c$  où  $m$ , la composante corrosive où mécanique d'usure.

La valeur  $w_n^j$ , exprimée en cm / cycle, correspond à l'épaisseur de la matière enlevée par l'action corrosive ou celle mécanique des sections activées ou repassivées dans la trace de frottement.

On peut évaluer la sensibilité à la tribocorrosion en comparant les valeurs spécifiques  $w_{repass}^c$  et  $w_{act}^c$  :

- $w_{act}^c \gg w_{repass}^c$  le matériau sera intrinsèquement très sensible à la tribocorrosion, ce qui se manifestera notamment en régime de frottement continu ou périodique à faible temps de latence, car une fraction élevée de surface de substrat mise à nu par le frottement apparaîtra dont la vitesse de corrosion spécifique sera importante.

Pour juger précisément l'effet de la tribocorrosion dans des conditions de frottement intermittent particulières, il est possible de définir un rapport  $K_c$  que l'on peut calculer à partir des valeurs des composantes d'usures  $W_{act}^c$ ,  $W_{repass}^c$ ,  $W_{act}^m$  et  $W_{repass}^m$  :

$$K_c = \frac{(W_{act}^c + W_{repass}^c)}{(W_{act}^m + W_{repass}^m)} \quad (51)$$

- Si  $K_c > 1$ , on en déduira que la contribution de l'usure corrosive est prédominante. L'usure totale sera "pilotee" par la corrosion (dont la cinétique dépend de la réactivité du substrat dans le milieu).
- Si  $K_c < 1$ , c'est l'usure mécanique qui prédomine. En particulier si  $K_c \ll 1$ , la contribution de l'accélération de la corrosion par la destruction du film passif, même si elle est importante ( $W_{act}^c \gg W_{repass}^c$ ), sera négligeable dans l'usure totale.

On peut également évaluer l'effet de la formation du film passif sur l'usure d'origine mécanique en comparant les usures spécifiques  $w_{act}^m$  et  $w_{repass}^m$  :

Il est aussi possible de définir le rapport  $K_m$  de la manière suivante :

$$K_m = \frac{w_{act}^m}{w_{repass}^m} \quad (52)$$

- Si  $K_m > 1$ , le film formé à un effet mécanique protecteur sur la surface, qui sera d'autant plus sensible que le matériau fonctionnera dans des conditions de frottement intermittent à temps de latence élevé.
- Si  $K_m < 1$ , la formation d'un film tend à accélérer l'usure mécanique : cet effet se fera sentir notamment dans des conditions de fonctionnement en frottement intermittent avec des longues périodes de latence. Si on laisse le temps à un film épais de se former, le frottement enlèvera une épaisseur de film plus importante que l'épaisseur du substrat qui aurait été enlevée si le film ne s'était pas formé.

## II.4. Techniques de caractérisation

Pour comprendre l'influence des phénomènes mécaniques et électrochimiques et surtout de leur couplage dans les processus de tribocorrosion, pour les alliages modèles Ni – Cr ont été utilisées techniques de caractérisation in situ et ex situ.

### II.4.1. In situ

Afin d'obtenir le maximum d'informations concernant la nature des phénomènes se déroulant in situ et de quantifier leur influence sur les surfaces tribologiques, on associe à la mesure en continue des grandeurs, classiques en tribologie comme la force normale et la force tangentielle (force de frottement) et les mesures de type électrochimique. Les méthodes électrochimiques utilisées en tribocorrosion incluent celles appliquées pour caractériser la corrosion des matériaux en absence d'usure [52], [97]. Ces techniques permettent de comprendre la manière dont l'usure peut affecter la cinétique des réactions de corrosion. Elles permettent également d'évaluer l'influence de ces réactions de corrosion sur le comportement mécanique du contact tribologique. Cependant, l'interprétation des résultats électrochimiques obtenus dans les essais de tribocorrosion est beaucoup plus délicate que dans le cas de la corrosion pure [66].

Le choix des techniques électrochimiques qu'il est possible de mettre en œuvre au cours d'un essai de tribocorrosion et le développement des modèles d'interprétation correspondants sont déterminés par les conditions mécaniques du mouvement (continu ou intermittent). Dans le cas de frottement continu, un état électrochimique quasi – stationnaire peut souvent être atteint, et on pourra alors utiliser la totalité des techniques électrochimiques disponibles pour l'étude de la corrosion (suivi du potentiel libre, spectroscopie d'impédance électrochimique, traces de courbes de polarisation). Dans le cas contraire, cas du frottement intermittent, la seule technique électrochimique qui peut être utilisée est le suivi du potentiel libre [97].

#### II.4.1.1. Le tracé des courbes de polarisation

En général, pour les études électrochimiques classiques, le tracé des courbes de polarisation est utilisé pour calculer la dépendance du courant anodique ou cathodique,  $I$ , en fonction du potentiel de l'électrode,  $E$ , mesuré par rapport à une électrode de référence. Cette

technique électrochimique permet de déterminer le domaine actif (dissolution, corrosion) ou passif des matériaux métalliques à différents potentiels, Figure 35.

Pour les essais de tribocorrosion, comme dans le cas de la spectroscopie d'impédance électrochimique, le tracé des courbes de polarisation ne peut être mis en œuvre que dans des essais de frottement continu, car cela nécessite un état électrochimique stable. Il permet de comprendre comment les cinétiques des réactions qui interviennent dans le processus de corrosion peuvent être modifiées par le frottement. Il permet également de mettre en évidence l'influence de ces réactions sur la nature du contact [52].

Cette méthode apporte donc nombreuses informations aux études de tribocorrosion, même si l'interprétation des courbes est beaucoup plus délicate que dans le cas des études de corrosion pure.

Ponthiaux et al. [52] représentent, à titre d'exemple, l'allure de la courbe de polarisation obtenue par potentiels croissants (trajet aller) pour l'alliage Stellite 6 (Co - 28Cr) en milieu acide sulfurique 0,5 M, sans frottement et sous frottement, Figure 35.

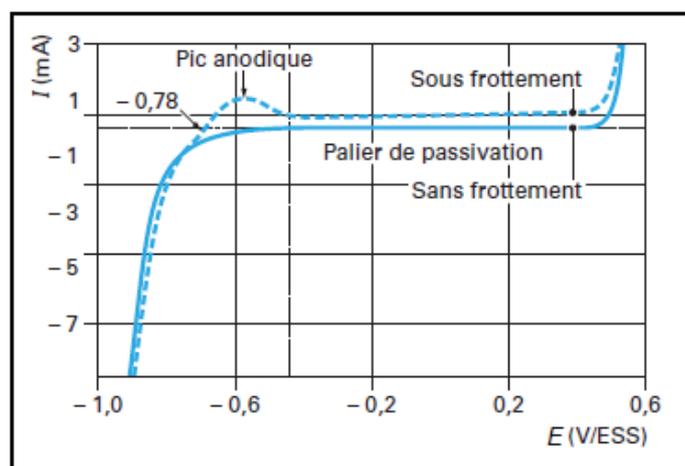


Figure 35: Courbe de polarisation obtenue pour l'alliage Stellite 6 dans l'acide sulfurique 0,5 M, sans frottement et sous frottement sur tribomètre pion - disque, pion en alumine, contact sphère - plan, force normale 15 N (pression moyenne de contact 120 MPa), vitesse : 120 tours par minute [52].

On constate qu'en absence de frottement, l'alliage est passivé sur tout le domaine de potentiel situé entre le dégagement d'hydrogène ( $E < -0,7 \text{ V / ESS}$ ) et le domaine de transpassivité ( $E > 0,4 \text{ V / ESS}$ ).

Sous frottement, par contre, on observe des modifications importantes dans ce domaine de potentiel : on voit apparaître un pic anodique d'activité, situé autour de  $-0,6 \text{ V/ESS}$ . Ce pic est suivi au-delà de  $-0,45 \text{ V/ESS}$  d'un palier qui s'étend jusqu'au début du domaine de

transpassivité. On peut considérer, que le courant total mesuré,  $I$ , est la somme des deux composantes : le courant issu de la zone frottée,  $I_t$ , où le film passif est partiellement détruit, le matériau étant à l'état actif et celui issu de la zone non frottée,  $I_p$ , où le matériau reste à l'état passif, [52], [76], [98] et [99].

$$I = I_t + I_p \quad (53)$$

### **II.4.1.2. Le suivi du potentiel libre**

Comme dans les cas de l'évaluation de la corrosion pure des matériaux, pour les essais de tribocorrosion le suivi du potentiel libre en fonction du temps donne une information utile pour appréhender le comportement d'un matériau. Cette technique consiste à enregistrer la différence de potentiel spontanément établie entre l'électrode de travail (dans nos cas, les alliages modèles Ni – Cr) et une électrode de référence placée dans la solution électrolytique à proximité de l'électrode de travail [66], [98] et [58].

C'est une méthode qui peut être utilisée en frottement continu et intermittent. Plusieurs auteurs [52], [55], [66] et [98] ont montré que sous frottement la valeur du potentiel mesurée est une valeur globale qui dépend :

- de la force électromotrice induite par l'hétérogénéité de la surface résultant de la coexistence des zones frottées et non frottées dans des états électrochimiques différents;
- des aires respectives des zones frottées et non frottées, car le potentiel libre global résulte d'un couplage galvanique entre ces zones [100] ;
- de la répartition spatiale de ces zones.

En effet, dans des conditions de couplage galvanique, la circulation du courant dans l'électrolyte entre zones frottées et non frottées a créé une chute du potentiel (chute ohmique). Il en résulte une distribution non uniforme du potentiel sur l'ensemble de la surface. Le potentiel libre global n'est qu'une valeur moyenne dépendant de cette distribution.

Dans leur travail, Ponthiaux et al. [97] présentent l'effet de la variation des paramètres tribologiques sur l'évolution du potentiel libre, pour un essai de tribocorrosion en régime de frottement continu. Ils présentent l'évolution du potentiel libre d'un couple acier inoxydable-alumine frittée dans l'eau de mer synthétique, pour différentes valeurs de la force normale et de la vitesse de frottement.

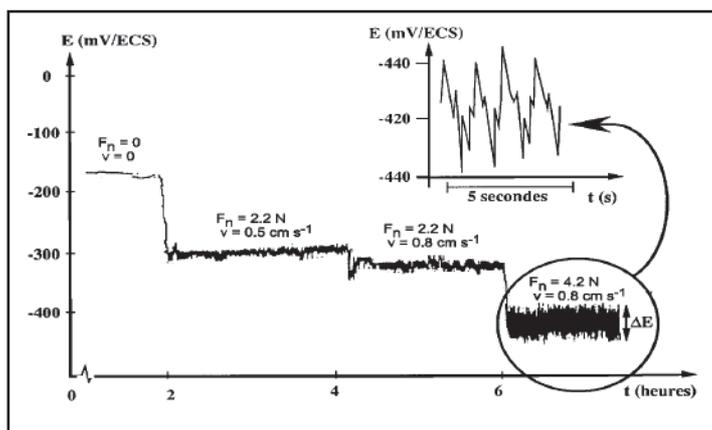


Figure 36: Evolution du potentiel libre en fonction des variations de conditions tribologiques [98].

Dans la Figure 36, on peut observer que, lorsque la force normale ou la vitesse augmente, le potentiel se déplace vers des valeurs plus basses. Ce déplacement peut être expliqué de la manière suivante :

- sur la zone frottée, les couches sont partiellement détruites (dépassivation) et son potentiel libre intrinsèque est plus faible car il correspond à celui d'une surface «active» subissant une dissolution ;
- une augmentation de la force normale, ou de la vitesse, tend à accroître l'aire de la zone dépassivée par le frottement.

L'interprétation des variations du potentiel libre se heurte, cependant, à certaines limites, dont la plus importante est liée au fait que la mesure du potentiel libre conduit à une valeur globale [52], [97] et [98] et, en plus, cette technique ne donne pas d'informations sur la cinétique des réactions de la surface [66], [98].

### II.4.1.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de caractériser les différentes réactions électrochimiques qui se produisent à la surface d'un matériau métallique en contact avec un électrolyte. Elle permet de différencier des courants liés à des étapes comme : la dissolution du métal ou corrosion (voulue ou pas), la charge de la capacité de double couche, l'adsorption des constituants et la croissance des films.

L'impédance électrochimique est habituellement mesurée en appliquant un potentiel à une cellule électrochimique pour mesurer le courant passant dans la cellule. En appliquant une excitation sinusoïdale faible (5 – 10 mV) du potentiel, la réponse à ce potentiel est un signal

du courant contenant la fréquence d'excitation et ses harmoniques. Ce signal du courant peut être analysé comme une somme des fonctions sinusoïdales (une série de Fourier), Figure 37.

Le signal d'excitation, exprimé en fonction du temps, a la forme :

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (54)$$

$E_t$  le potentiel au temps  $t$ ,  $E_0$  est l'amplitude du signal, et  $\omega$  est la fréquence radiale.

Le rapport entre la fréquence radiale,  $\omega$ , (radians / seconde) et la fréquence  $f$  (Hz) est :

$$\omega = 2\pi f \quad (55)$$

Dans un système linéaire, le signal de réponse,  $I_t$ , est décalé dans la phase ( $\varphi$ ) et a une amplitude différente,  $I_0$ :

$$I_t = I_0 \cos(\omega t - \varphi) \quad (56)$$

L'analyse de la réponse en courant, en amplitude et en phase, permet de déterminer l'impédance complexe:

$$Z(\omega) = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \quad (57)$$

$Z$  est le rapport de l'amplitude de la tension électrique sinusoïdale sur l'amplitude complexe de la grandeur induite (courant électrique), dont le module se mesure en ( $\text{ohm cm}^2$ ), ceci pour chaque fréquence du signal.

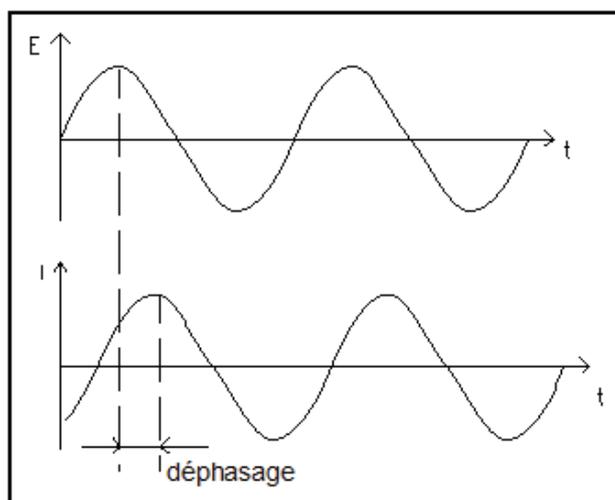


Figure 37: Réponse sinusoïdale du courant dans un système linéaire.

Ponthiaux et al. [52], [97] et [98] expliquent l'utilité de cette technique électrochimique dans une étude de tribocorrosion. Les conditions électrochimiques (courant et potentiel) quasi – stationnaires sont des conditions sine qua non pour cette technique. Par ailleurs, cette technique peut être utilisée seulement pour les essais de tribocorrosion en régime de

frottement continu. Les mesures d'impédance permettent l'étude de l'influence du frottement sur les processus élémentaires intervenant dans le mécanisme de corrosion. Il peut être envisagé, dans le cas de la tribocorrosion comme dans le cas des études électrochimiques classiques, d'exploiter les diagrammes d'impédance obtenus pour différentes polarisations de l'électrode, ce qui permet de proposer un mécanisme de dissolution du métal et de quantifier la cinétique de ce mécanisme. En effectuant une analyse systématique des modifications des diagrammes d'impédance en fonction des grandeurs caractérisant le frottement (force normale et vitesse), on peut alors développer un modèle intégrant l'action du frottement dans ce mécanisme.

Ponthiaux et al. utilisent comme exemple des diagrammes relevés dans le domaine de la dissolution anodique, au potentiel de  $-675$  mV / ESS, pour l'alliage Fe - 31%Ni en milieu sulfurique sans frottement et sous frottement, Figure 38. En l'absence de frottement, le diagramme est constitué des deux arcs successifs, un à caractère capacitif, traduisant les propriétés diélectriques de la double couche électrochimique et l'autre à caractère inductif, traduisant la contribution d'une étape élémentaire d'adsorption dans le mécanisme de réaction.

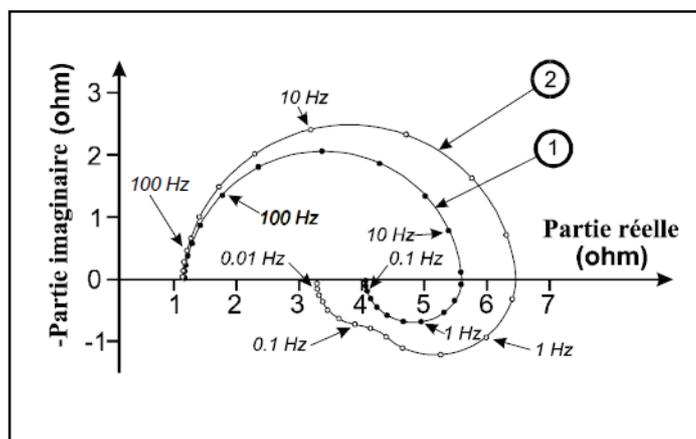


Figure 38: Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus sur un disque d'alliage Fe - 31%Ni, en milieu sulfurique 0,5 M, dans le domaine de dissolution anodique ( $-0,675$  V / ESS), 1: En l'absence de frottement, 2: En frottement continu (pion  $Al_2O_3$ ) ; Pression moyenne = 2,6 MPa ; Vitesse = 3,4 cm / s [97].

Lorsqu'on applique le frottement, la forme et la taille du diagramme changent.

Dans le domaine, haute fréquence, on constate que la taille de l'arc capacitif augmente, qui signifie un ralentissement de la vitesse de dissolution. Ce résultat est à rapprocher de l'effet d'écroutissage durant le frottement continu.

Dans le domaine basse fréquence, on observe l'apparition d'un arc inductif supplémentaire qui met en évidence la présence d'un deuxième adsorbat dans le mécanisme de dissolution. Ce résultat peut s'interpréter de la manière suivante : en l'absence de frottement, l'arc correspondant au deuxième adsorbat n'apparaît pas car sa concentration superficielle ne varie pas de manière sensible avec le potentiel. Sous l'action de frottement, la cinétique des étapes dans lesquelles interviennent l'adsorbat, et les variations de la concentration superficielle de l'adsorbat deviennent détectables.

Les mêmes difficultés déjà signalées pour les mesures du potentiel libre, liées à l'état hétérogène de la surface ont été retrouvées par les auteurs [97] pour les diagrammes d'impédance. La principale difficulté vient du fait que l'impédance mesurée ne caractérise qu'un état global de la surface frottée et de la surface non frottée, qu'il faut arriver à déconvoluer, pour obtenir les impédances spécifiques de ces deux surfaces. Une première approche de ce problème pourrait consister à utiliser des modèles similaires à ceux qui décrivent l'impédance d'une électrode subissant une corrosion localisée [101] ; l'impédance globale est présentée comme la résultante de deux impédances en parallèle : l'impédance de la surface non frottée et l'impédance de la surface frottée.

La seconde difficulté mise en évidence par les auteurs [97] vient de l'état non uniforme de la surface frottée. Après le passage du frotteur, la surface mise à nu met un certain temps à reconstituer les couches détruites. Le taux de surface restaurée augmente au fur et à mesure que l'on s'éloigne du frotteur, le long de la trace de frottement. Même si la première difficulté a été résolue et l'impédance globale de la surface frottée a été déterminée, cette dernière ne peut pas être utilisée directement pour caractériser cette distribution non uniforme d'états électrochimiques derrière le frotteur. Cependant les auteurs [97] indiquent des procédures de mesure d'impédance développées pour analyser ces distributions non uniformes d'états électrochimiques et des modèles mis au point pour l'interprétation de ces mesures pourraient être transposés [102].

Il faut préciser que les techniques électrochimiques décrites plus haut ont été utilisées sur les essais de tribocorrosion déroulés dans ce travail de thèse de la manière suivante :

- Le tracé des courbes de polarisation a été utilisé seulement pour caractériser le comportement électrochimique des alliages modèles Ni – Cr en l'absence de frottement, plus précisément pour identifier les réactions électrochimiques à différents potentiels et pour déterminer leur domaine de passivation. Cette technique a complété les informations obtenues à l'étape 1 du protocole de tribocorrosion.

- Le suivi du potentiel libre a été utilisé avant, durant et après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu et intermittent - étapes 1, 2 et 3 du protocole de tribocorrosion.
- La spectroscopie de l'impédance électrochimique a été utilisée avant, durant et après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu et pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent, seulement avant l'application de la force normale due au fait qu'en frottement intermittent les conditions électrochimiques (potentiel, courant) quasi – stationnaires ne sont pas atteintes ; étapes 1 et 2 du protocole de tribocorrosion.

## II.4.2. Ex situ

Les techniques de caractérisation ex situ ont été utilisées pour caractériser les surfaces des alliages modèles Ni – Cr avant et après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu et intermittent. L'objectif a été de décrire les modifications survenues aux surfaces des alliages modèles Ni – Cr après les essais de tribocorrosion.

### II.4.2.1. Mesures de micro et nanodureté

La détermination des caractéristiques mécaniques, que sont la dureté et le module d'élasticité, a été réalisée pour chaque type d'alliage au moyen d'essais de micro et nano-indentation.

Les mesures de micro-dureté Vickers ont été réalisées avec un micro - duromètre LECA M-400-H1 ; équipé d'un pénétrateur en diamant ayant la forme d'une pyramide droite à base carrée, et d'angle au sommet de 136°. Le principe de micro-dureté Vickers est présenté sur la Figure 39.

Le dépouillement est réalisé à l'aide des formules suivantes :

$$H_V = 0.189 \frac{F}{d^2} \quad (58)$$

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (59)$$

Où :

- $H_V$  = dureté Vickers ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ ),
- $d_1$  et  $d_2$  = diagonales du carré de l'empreinte), ( $\mu\text{m}$ )

- F = charge d'essai, (g), (la charge utilisée pour les essais à été 25 g).

La nano-indentation est une technique permettant l'évaluation des propriétés mécaniques comme la dureté,  $H$ , et le module d'élasticité,  $E$ , par l'enfoncement d'une pointe. Ces grandeurs sont déduites de l'analyse des courbes charge – déplacement, où (P) étant la charge maximale d'indentation et (h) le déplacement de la pointe de l'indenteur. A titre d'exemple, la Figure 40 présente l'allure d'une série de courbes charge - déplacement obtenues pour l'alliage Ni - 30Cr.

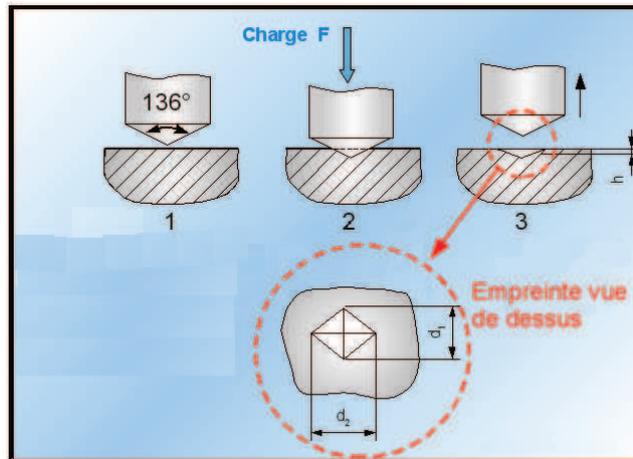


Figure 39: Principe de l'essai de microdureté Vickers [103].

Pour nos essais, les mesures de nano - dureté ont été réalisées à l'aide un nano - indenteur CSM Instruments utilisant un indenteur de type Berkovich. Les paramètres retenus pour les essais de nano-indentation sont :

- charge normale = 5 et 20 mN, (5 mN pour alliage Ni – 15Cr oxydé à 900°C et 20 mN pour les alliages Ni – Cr non - oxydés à haute température);
- vitesse de chargement = 10 et 40 mN/min, (10 mN pour alliage Ni – 15Cr oxydé à 900°C et 40 mN pour les alliages Ni – Cr non - oxydés à haute température);
- pause à chargement maximal = 5 s ;
- vitesse de déchargement : 10 et 40 mN/min, (10 mN pour alliage Ni – 15Cr oxydé à 900°C et 40 mN pour les alliages Ni – Cr non - oxydés à haute température).

Le dépouillement est réalisé à l'aide des formules suivantes :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (60)$$

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (61)$$

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (62)$$

Où :

- $P_{\max}$  = la charge maximale d'indentation, 20 mN ;
- $h$  = le déplacement de la pointe ou de l'indenteur, (nm) ;
- $A$  = l'aire du contact projeté, (nm<sup>2</sup>) ;
- $E$  = le module d'élasticité, (GPa) ;
- $S$  = la raideur de contact, (mN / nm).

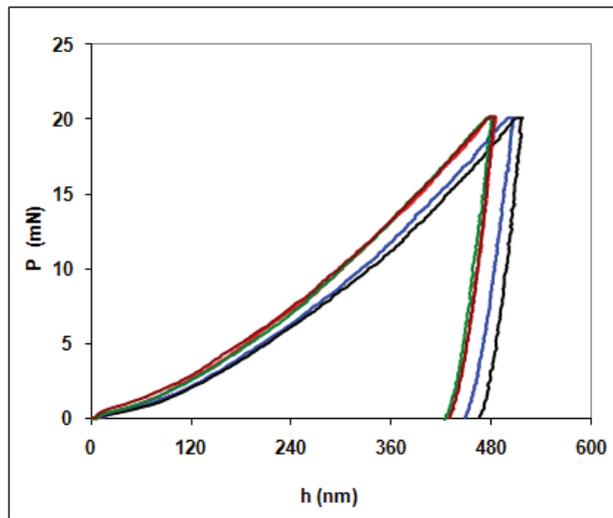


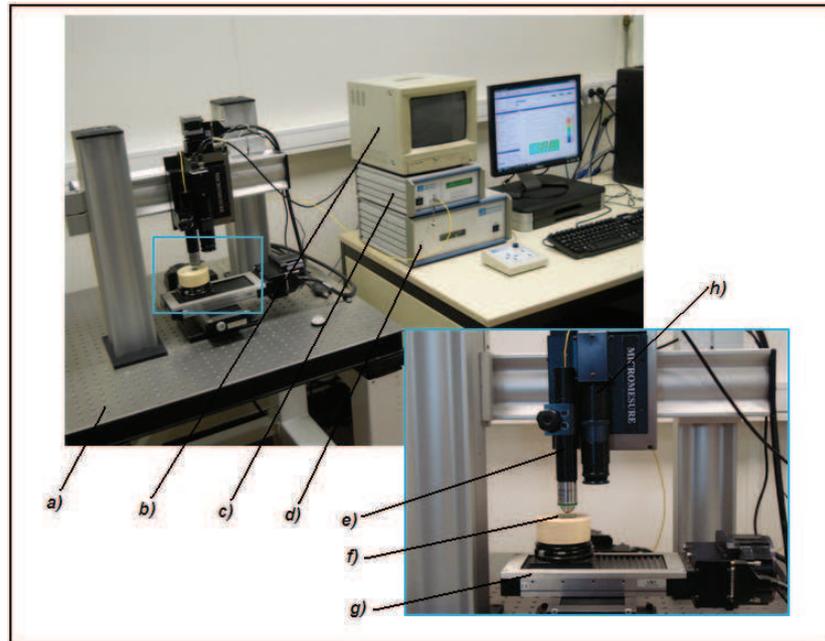
Figure 40: Exemple de courbes charge – déplacement obtenues pour l'alliage modèle Ni -30Cr.

Des essais de microdureté ont été aussi effectués après les essais de tribocorrosion en régimes de frottement continu et intermittent pour vérifier le changement des propriétés mécaniques et structurales dans les traces d'usure.

#### II.4.2.2. Profilométrie tridimensionnelle

La surface présente un état géométrique défini par l'ensemble des écarts par rapport à la surface idéale. Les surfaces sont irrégulières et mesurables par profilométrie (ondulation, écart de forme, rugosités). La connaissance de la topographie des surfaces est primordiale parce que nombreuses propriétés des surfaces dépendent de ce paramètre : résistance à la fatigue, résistance à la corrosion, frottement et usure, adhérence, frittage [104].

Afin de déterminer la rugosité, le volume total usé et la géométrie de la trace d'usure de nos échantillons, on a utilisé un microtopographe optique (Micromesure STIL FRANCE) travaillant en lumière blanche, Figure 41.



**Figure 41: Image du microtopographe : a) table anti – vibrations, b) moniteur de la caméra, c) capteur optique CHR, d) Coffret optoélectronique, e) crayon optique, f) échantillon, g) platines de translation, h) camera.**

Le principe de la méthode réside dans l'utilisation d'une table XY qui déplace la surface à caractériser sous une sonde optique. Cette sonde envoie sur la surface à cartographier un faisceau de lumière blanche et elle aussi analyse le faisceau réfléchi par la surface à l'aide d'un dispositif de microscopie confocale muni d'une lentille chromatique permettant un codage des distances par la longueur d'onde de la lumière réfléchie.

Le crayon optique contient un objectif à chromatisme axial étendu au travers duquel se fait, par le même principe de l'imagerie confocale, l'éclairage du point objet par le faisceau incident et la réception du faisceau réfléchi issu de ce point objet. Le coffret optoélectronique contient la source lumineuse poly chromatique (lampe halogène de 50 W émettant dans la gamme 400 – 800 nm) et le spectromètre d'analyse (comprenant un réseau holographique de diffraction et un détecteur CCD linéaire à grande sensibilité).

La microscopie confocale à champ étendu est une technique qui se caractérise essentiellement par un double filtrage spatial qui permet d'éclairer un seul point de l'objet et de détecter en retour la lumière diffusée et / ou réfléchié provenant uniquement de ce point.

Afin de déterminer l'altitude du point sans devoir procéder par focalisation dynamique c'est – à – dire sans aucun mouvement mécanique d'aucun composant le long de l'axe Z, on procède à un codage spectral de l'espace de mesure et en mettant à profit le chromatisme axial des objectifs (variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde) que les opticiens s'efforcent habituellement de réduire sinon de corriger. Avec un tel objectif, l'image d'une source ponctuelle de lumière blanche est généralement un continuum des points images monochromatiques répartis sur le long de l'axe optique et dont les positions sur le long de cette axe dépendent de la distance entre le centre optique de l'objectif et l'objet (point de réflexion du faisceau incident). L'image obtenue à une distance donnée du centre optique est extraite et soumise à une analyse spectrométrique qui détermine la longueur d'onde, qui correspond alors à une valeur précise de la distance à mesurer [34].

Le microtopographe peut ainsi effectuer notamment des mesures de profil et des mesures « de surface », réalisées par la mesure d'une suite des profils, parallèles entre eux.

Pour les mesures, on a utilisé un crayon optique (F3) de profondeur de champ 80  $\mu\text{m}$ , de précision en Z de 30 nm. Le diamètre du spot lumineux qui balaye la surface de l'échantillon est de 2  $\mu\text{m}$ . Un pas d'échantillonnage de 1  $\mu\text{m}$  a été imposé dans les deux directions X et Y.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un logiciel de pilotage et d'acquisition des données « Surface Map ». L'analyse des relevés microtopographiques ainsi obtenus est effectuée à l'aide du logiciel « Mountains Map » qui permet une grande variété de traitements des données, et en particulier le calcul des volumes de matière usée dans la trace de frottement.

Pour caractériser les topographies des surfaces, ont été retenus deux paramètres d'amplitude :  $S_a$  et  $S_t$  normalisés par la norme ISO 25178. La grande nouveauté de cette norme est la prise en compte des moyens de mesure sans contact, reposant sur un capteur point à lumière blanche appelé confocal chromatique. On a observé plus haut que le principe répose sur la dispersion chromatique de la source de lumière blanche le long de l'axe optique, à travers un dispositif confocal, et en une détection de la longueur d'onde focalisée sur la surface par un dispositif de type spectromètre.

Les paramètres surfaciques s'écrivent avec la lettre majuscule S (ou V) suivie d'un suffixe d'une ou deux lettres minuscules. Ils sont calculés sur la surface entière et ne pas déterminer comme pour les paramètres 2D par moyenne d'estimateurs calculés sur plusieurs longueurs de base. Le nom du paramètre surfacique ne reflète pas le contexte de filtrage comme en 2 D. Par exemple, on aura toujours  $S_a$  quelle que soit la surface, alors qu'en 2 D il y avait  $P_a$ ,  $R_a$  ou  $W_a$  selon le profil était primaire, de rugosité ou d'ondulation.

Les mesures topographiques 3 D,  $z = f(x, y)$  sont essentielles pour les surfaces anisotropes, pour la compréhension des leurs caractéristiques fonctionnelles.

Les paramètres 3 D,  $S_a$ ,  $S_t$ , sont des extrapolations de paramètres 2 D,  $R_a$  et  $R_t$  normalisés par la norme ISO 4287.  $S_a$  permet d'évaluer l'amplitude moyenne de l'altitude  $Z(x, y)$ , N et M étant le nombre des points dans chacune des directions X et Y. Mathématiquement, la rugosité arithmétique correspond à l'écart absolu moyen de la surface par rapport à la surface de référence [105].

$$S_a = \frac{1}{NM} \sum_{x=0}^{N-1} \sum_{y=0}^{M-1} |z_{x,y}| \quad (63)$$

$S_t$  représente l'hauteur totale de la surface, la hauteur entre le pic le plus haut et le creux le plus profond. Ce paramètre est fourni par symétrie avec le cas 2 D.

La deux paramètres d'amplitude,  $S_a$ ,  $S_t$ , ont été déterminés en utilisant le filtre gaussien de 2,5  $\mu\text{m}$ . Le paramètre  $S_t$  a été choisi pour vérifier s'il existe une relation de linéarité entre la rugosité moyenne arithmétique,  $S_a$ , des surfaces et les singularités des surfaces qui peuvent intervenir suite à des sollicitations mécaniques subies par les surfaces durant les essais de tribocorrosion.

Pour une caractérisation plus fine des relevés microtopographiques, on a appliqué un prétraitement visant à éliminer la forme des surfaces et de les redresser suivant un plan horizontal, en excluant la surface des traces de frottement.

### **II.4.2.3. Microscopie optique**

La microscopie optique est une technique qui consiste à grossir l'image optique d'un objet de petites dimensions en plaçant entre l'objet à étudier et le détecteur (l'œil), un microscope optique. Cet appareil utilise des lentilles optiques pour former l'image en contrôlant le faisceau lumineux et sur certains microscopes pour illuminer l'échantillon.

La microscopie optique est une technique de caractérisation indispensable dans l'étude des matériaux. Elle permet de caractériser le type et la proportion des différents constituants structuraux dans un alliage, la taille, la forme et la distribution des grains, les inclusions non métalliques. Les propriétés mécaniques et une grande partie des propriétés physiques des alliages dépendent de ces caractéristiques.

La microscopie optique a été employée dans cette étude pour l'analyse métallographique, qui a révélée les microstructures des alliages modèles Ni – Cr. Pour cette analyse un microscope optique Alicona Infinite Focus (grandissement 50 X) à été utilisé. Ce type de microscope combine la faible profondeur de focalisation d'un système optique avec le

balayage vertical. Ce principe a permis une cartographie des surfaces plus représentatives des alliages modèles Ni – Cr après l'attaque électrochimique.

Pour déterminer la largeur de la trace de frottement après les essais de tribocorrosion a été utilisé un microscope métallographique de type Reichert Jung équipé d'une caméra vidéo et connecté à une ordinateur. Un logiciel de type Visilog 6.5 a été utilisé pour la capture et le traitement des images.

#### **II.4.2.4. Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage repose sur la détection des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés. Le microscope électronique à balayage est une enceinte sous vide secondaire dans laquelle un canon à électrons produit un faisceau mis en forme par des lentilles électroniques pour exciter l'objet à étudier. Les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés sont séparés en fonction de leurs énergies, parce qu'ils sont produits par différents mécanismes. Lorsqu'un faisceau d'électrons primaires frappe un atome, il subit soit une diffusion inélastique avec les électrons de l'atome, soit une diffusion élastique avec le noyau atomique. Dans une interaction inélastique avec un électron de l'atome, une certaine quantité d'énergie est transférée vers un autre électron. Si le transfert d'énergie est très faible, l'électron émis n'aura probablement pas suffisamment d'énergie pour quitter la surface du matériau analysé. Dans le cas contraire, quand l'énergie transférée est plus grande que la fonction de travail électronique du matériau analysé, l'électron émis peut quitter la surface de l'échantillon. Lorsque l'énergie de l'électron émis est inférieure à 50 eV, il est désigné par convention comme « électron secondaire ». La plupart des électrons secondaires émis sont produits dans les premiers quelques nm de la surface.

Pour les diffusions élastiques, le faisceau d'électrons primaires a été diffusé par le noyau atomique sans perte de leur énergie cinétique, bien que ces interactions puissent se produire après que le faisceau d'électrons primaires a déjà perdu une partie de son énergie pendant la diffusion inélastique. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons qui ont quitté la surface du matériau analysée avec une énergie supérieure à 50 eV [106].

En ce qui concerne la spectrométrie à sélection d'énergie, le rayonnement X émis par un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons accélérés est porteur d'informations concernant la composition du point cible. On recueille tous les photons qui pénètrent dans le détecteur, on les classe en fonction de leur énergie et on compte ceux dont l'énergie correspond à l'élément à analyser.

Dans ce travail, a été utilisé un microscope électronique à balayage de type JEOL T220A équipé d'un spectromètre à sélection d'énergie INCA 5785 d'Oxford Instrument. Pour les analyses par EDS, pour la caractérisation chimique élémentaire a été utilisée une tension d'accélération de 20 keV. Le MEB a été utilisé pour étudier la microstructure des alliages modèles Ni – Cr avant les essais de tribocorrosion. Les topographies de la surface avant et après les essais de tribocorrosion (les faciès d'usure) ont été aussi analysées avec le MEB, pour observer l'influence des paramètres tribologiques et l'influence du temps de latence sur la morphologie et la composition des traces d'usure.

**Chapitre III. Comportement à la corrosion des  
alliages modèles Ni – Cr en absence de frottement**

Dans ce paragraphe correspondant à l'étape 1 du protocole de tribocorrosion sont présentés les essais effectués pour déterminer l'aptitude à la passivation des deux alliages modèles Ni – Cr non - oxydés à haute température. Pour atteindre cet objectif, on a utilisé des techniques électrochimiques complémentaires : le tracé des courbes de polarisation, le suivi du potentiel libre et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

### **III.1. Le tracé des courbes de polarisation**

En complément des techniques électrochimiques mises en œuvre dans le cadre du protocole de tribocorrosion (suivi du potentiel libre en fonction du temps et spectroscopie d'impédance électrochimique), voir sous - chapitre **II.4.1.**, le tracé des courbes de polarisation a été également utilisé afin de préciser le comportement électrochimique des alliages modèles Ni – Cr dans les plages des potentiels situées d'une part et d'autre de la valeur du potentiel libre propre de chaque alliage. Les valeurs limites du potentiel dans le domaine cathodique et anodique ont été choisies à partir de diagramme d'équilibres tension – pH (diagramme de Pourbaix), du système chrome – eau, à 25°C, [107].

Le tracé des courbes de polarisation en solution borée – lithiée a été effectué au potentiel croissant puis décroissant, en imposant une vitesse constante de variation du potentiel de 100 mV / min. Les tracés sont réalisés après une pré-polarisation potentiostatique à la valeur choisie comme valeur de départ du balayage potentiodynamique durant cinq minutes avant de commencer le tracé.

Deux courbes tracées dans le domaine de potentiel [-1,5 V ; + 0,5 V / Ag - AgCl] sont représentées dans la Figure 42 en échelle semi-logarithmique E - log(i). On constate que les deux courbes sont pratiquement identiques tant au niveau de l'allure générale qu'en ce qui concerne les valeurs des potentiels ou des densités de courant.

- ***Sur le domaine de potentiel compris entre - 1,5 et - 0,9 V / Ag – AgCl :***

Lors du trajet « aller » (courbe rouge) à potentiel croissant, est observé un courant cathodique qui correspond au dégagement d'hydrogène et à la réduction d'oxygène.

- ***Sur le domaine de potentiel compris entre – 0,9 et – 0,35 V / Ag – AgCl :***

Un premier pic anodique, dû à l'oxydation de l'hydrogène formé à la surface lors du passage dans le domaine de dégagement d'hydrogène apparaît, sur les deux alliages non - oxydés à haute température, à environ - 0,6 V / Ag - AgCl. La décroissance de la densité de courant au delà de - 0,6 V correspond à un ralentissement extrêmement rapide de la réaction

anodique et due à la disparition de cette composante anodique ; la densité de courant atteint une valeur voisine de zéro quand le potentiel est d'approximative - 0,35 V / Ag - AgCl.

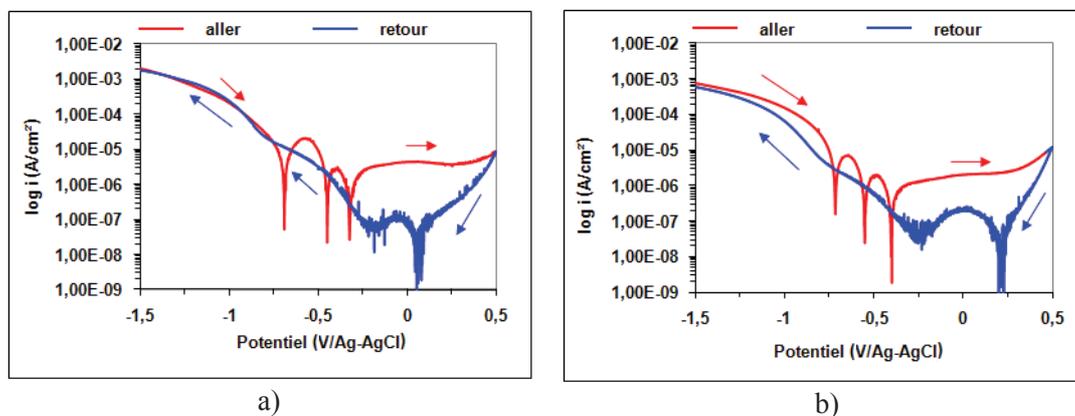


Figure 42: Courbes de polarisation potentiodynamiques des alliages modèles Ni – Cr non – oxydés à haute température, dans la solution borée – lithiée, sans frottement: a) Ni – 15Cr ; b) Ni – 30Cr.

- *Au - delà de la valeur du potentiel de - 0,35 V / Ag – AgCl :*

La densité de courant devient nulle puis se remet à croître rapidement et un palier de passivation est observé entre - 0,35 et + 0,3 V / Ag – AgCl. Ce type d'évolution de la densité de courant avec le potentiel est observée sur les deux types d'alliage et les valeurs des densités du courant de passivation sont également du même ordre de grandeur : 3,6  $\mu\text{A} / \text{cm}^2$  pour l'alliage modèle Ni - 15Cr et 2,7  $\mu\text{A} / \text{cm}^2$  pour l'alliage modèle Ni - 30Cr.

Il est intéressant de comparer nos résultats avec les données expérimentales trouvées dans la littérature. Les travaux réalisés par Kinnunen et al. [43], [44] concernent la caractérisation électrochimique et la modélisation des films passifs formés sur trois alliages à base de Ni: Ni - 10Cr, Ni – 15Cr et Ni – 20Cr. L'accent a été mis sur l'étude des effets du pH et de la température, ainsi que du Cr comme élément principal d'addition, sur le caractère protecteur de la couche d'oxyde formée sur ces alliages.

Pour le tracé des courbes de polarisation effectué sur l'alliage Ni – 20Cr à la température ambiante, dans une solution de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (pH = 9,3, supérieur avec une unité au pH de la solution utilisée dans notre étude) a été obtenu un domaine de passivation compris entre - 0,5 et + 0,5 / ENH. Ce domaine correspond au palier de passivation obtenu pour nos alliages modèles Ni – Cr. De plus, les valeurs des densités du courant de passivation sont similaires.

Les mêmes auteurs ont constaté que l'addition de Cr au delà de 10 % est suffisante pour déplacer le domaine de passivation vers des valeurs plus cathodiques du potentiel et de

diminuer les densités de courant enregistrées pour cette région par rapport à Ni pur. Cet effet a été observé pour toutes les valeurs du pH utilisées dans leur travail.

Ils ont réalisés aussi des essais en température (200 et 300°C) montrent l'effet de cela et de la teneur en chrome sur les alliages à base de Ni. L'influence néfaste de la température a été montrée par le déplacement du potentiel vers des valeurs plus électronégatives et par l'augmentation de la densité de courant. A 200°C, l'effet de l'augmentation de la teneur en chrome est similaire aux résultats obtenus à la température ambiante et à la température plus élevée cet effet n'est plus marquant comme auparavant.

Tenant en compte que leurs résultats obtenus à la température ambiante sont presque identiques avec nos résultats on pourra supposer qu'au moment de l'augmentation de la température des essais le comportement électrochimique des deux alliages modèles Ni – Cr non - oxydés à haute température pourra être similaire.

- ***Au - delà de la valeur de potentiel de +0,3 V / Ag – AgCl :***

Après cette valeur on entre dans le domaine de la transpassivité. La densité de courant augmente rapidement due à la rupture du film passif par l'oxydation du Cr<sup>III</sup> en Cr<sup>VI</sup> et à la reprise de la dissolution de l'alliage.

Lors du trajet « retour » (courbe bleue) à potentiel décroissant, la densité de courant décroît et le courant devient cathodique au - dessous de + 0,1 V / Ag - AgCl, un très léger pic cathodique est observé vers - 0,05 V / Ag - AgCl, qui correspond sans doute à la réduction des espèces oxydées et dissoutes dans le domaine de transpassivité (réduction des Cr<sup>VI</sup> en Cr<sup>III</sup> notamment). Contrairement aux observations faites lors du tracé à potentiel croissant, il n'est pas observé des pics de courant dans le domaine de potentiels - 0,35 à - 0,9 V / Ag – AgCl.

Comme nous l'avons mis en évidence ci – dessus, les deux alliages modèles Ni -Cr ont un comportement électrochimique presque identique. Pour identifier l'origine de pique de courant anodique observé dans le domaine de potentiel - 0,9 à - 0,35 V / Ag – AgCl, deux catégories d'essais ont été réalisées sur l'alliage modèle Ni -15Cr.

Un tracé de courbe de polarisation potentiodynamique « aller » et « retour » a été effectué dans un domaine du potentiel s'étendant de - 0,75 à 0 V / Ag - AgCl. L'échantillon a été préalablement polarisé cinq minutes à - 0,75 V / Ag - AgCl avant de commencer le tracé. Au potentiel égal à - 0,75 V / Ag - AgCl, le courant est cathodique, mais il n'y a pas de dégagement d'hydrogène.

Un tracé de courbe de polarisation potentiodynamique « aller » et « retour » a été effectué dans les mêmes conditions, de - 1,5 V / Ag - AgCl jusqu'à 0 V / Ag - AgCl, en prenant soin

d'enlever à l'aide d'un pinceau, les bulles générées sur la surface lors du dégagement d'hydrogène lorsque la valeur du potentiel a atteint  $-0,75 \text{ V} / \text{Ag} - \text{AgCl}$ .

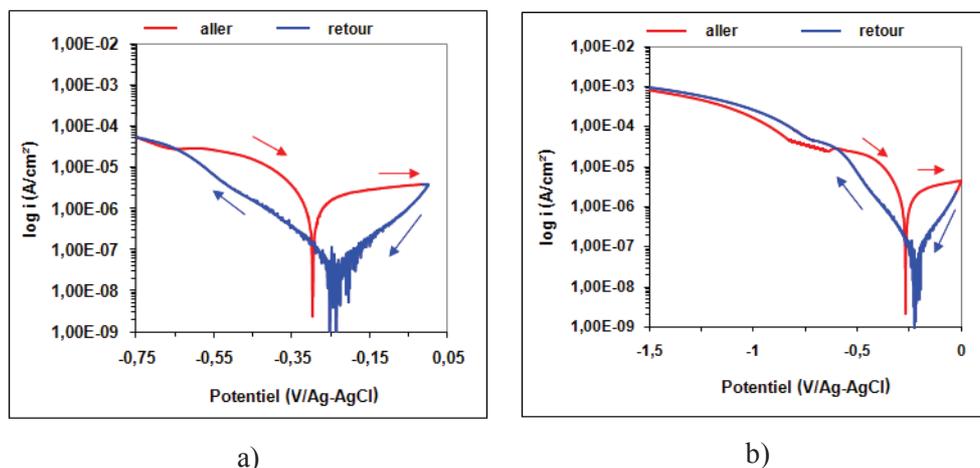


Figure 43: Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'alliage modèle Ni-15Cr non - oxydé à haute température, dans la solution borée – lithiée, sans frottement, dans les domaines : a) [- 0,75 ; 0 V / Ag - AgCl] ; b) [- 1,5 ; 0 V / Ag - AgCl].

La Figure 43 présente les courbes de polarisation obtenues dans le domaine  $[- 0,75 ; 0 \text{ V} / \text{Ag} - \text{AgCl}]$  et  $[- 1,5 ; 0 \text{ V} / \text{Ag} - \text{AgCl}]$ .

Enfin le tracé de la courbe de polarisation potentiodynamique effectué de  $- 1,5 \text{ V} / \text{Ag} - \text{AgCl}$  jusqu'à  $0 \text{ V} / \text{Ag} - \text{AgCl}$ , en prenant soin d'enlever les bulles générées lors du dégagement d'hydrogène a montré l'absence totale de pic anodique aussi bien lors du trajet « aller » que du trajet « retour ». Le pic anodique correspond à l'oxydation d'hydrogène gazeux et d'hydrogène adsorbé dont la présence à la surface du métal résulte de la polarisation cathodique dans le domaine de dégagement d'hydrogène, précédemment subie par le métal au début du trajet « aller ».

## III.2. Suivi du potentiel libre

L'évolution du potentiel libre pour les deux types d'alliages modèles a été enregistrée sur 24 heures d'immersion en solution borée - lithiée. La Figure 44 présente l'évolution moyenne calculée à partir de cinq essais effectués pour chaque type de matériau.

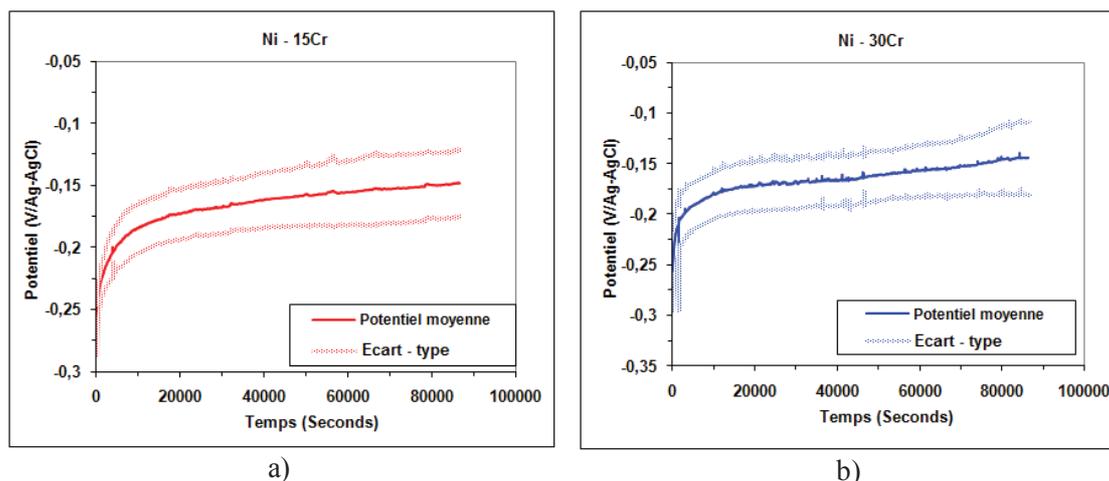


Figure 44: Evolution du potentiel libre des alliages sur 24 heures en solution borée – lithiée :a) Ni - 15Cr, b) Ni –30 Cr. Courbes en trait plein : évolution moyenne sur cinq essais. Courbes en trait grisé : limites de l'intervalle de dispersion définies par « moyenne ± écart – type ».

On constate une évolution similaire du potentiel libre pour chacun des alliages modèles. Le potentiel augmente de manière monotone durant toute la durée d'essai [108]. Après 24 heures d'immersion, les valeurs du potentiel libre atteintes sont de  $(- 0,148 \pm 0,027 \text{ V} / \text{Ag} - \text{AgCl})$  pour l'alliage Ni - 15Cr et de  $(- 0,144 \pm 0,035 \text{ V} / \text{Ag} - \text{AgCl})$  pour l'alliage Ni - 30Cr. L'allure de la courbe  $E = f(t)$  obtenue pour chacun des alliages et les valeurs du potentiel libre obtenues à la fin du temps d'immersion correspondent à celui d'un métal à l'état passif. Ce résultat est confirmé par les valeurs du potentiel situées dans le domaine de passivation des courbes potentiel - dynamique (voir Figure 42).

A partir de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps, il est possible de déterminer, pour chacun des alliages, le temps caractéristique de passivation,  $t_{reac}$ . Ce temps caractéristique de passivation correspond au temps nécessaire à la surface métallique, initialement mise à nue par polissage et immergée immédiatement en solution de former une couche passive protectrice. Le temps caractéristique de passivation,  $t_{reac}$ , est retenu comme critère de passivation pour l'étape 1 du protocole de tribocorrosion.

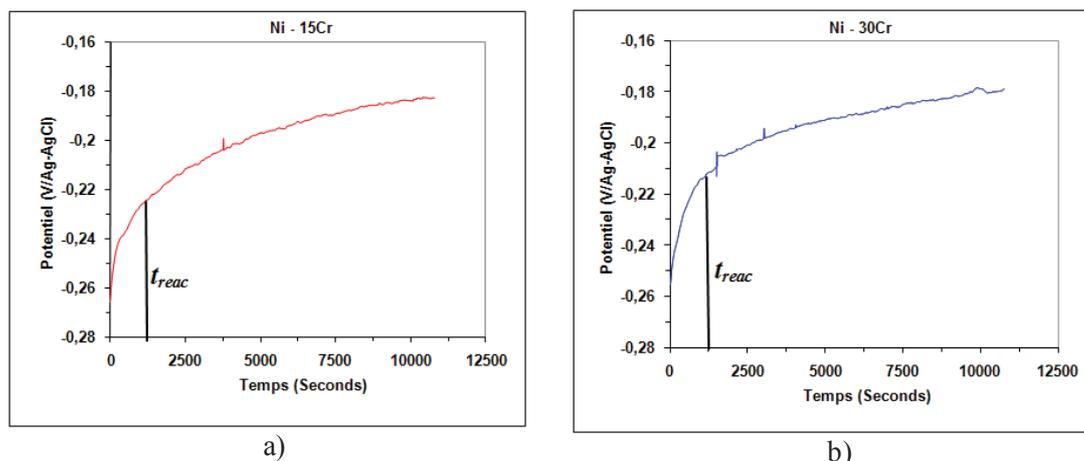


Figure 45: La détermination du temps caractéristique de passivation pour les alliages modèles non - oxydés à haute température: a) Ni - 15Cr, b) Ni - 30Cr.

La Figure 45 est un agrandissement de la Figure 44. Les deux courbes de la Figure 45 représentent l'évolution moyenne du potentiel libre pendant trois heures. Le temps caractéristique de passivation a été déterminé en prenant comme critères il est atteint et l'état passif est considéré stationnaire lorsque la variation du potentiel libre devient inférieure à 60 mV / heure.

Pour les alliages modèles non – oxydés à haute température le temps caractéristique calculé est de 1250 s, soit ~ 21 min (Figure 45).

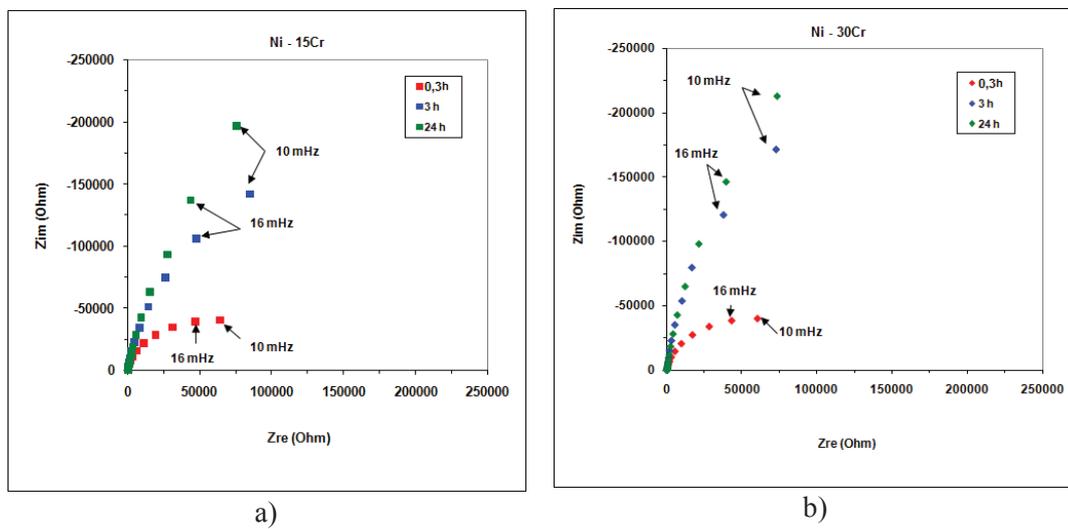
### III.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

Par rapport à l'évolution du potentiel libre qui offre seulement des informations concernant l'état de la surface, la spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour accéder aux informations liées à la cinétique des réactions de passivation.

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été enregistrés pour les alliages modèles Ni – Cr après la stabilisation du potentiel libre, au bout de 24 heures et après le temps nécessaire pour la formation de la couche protectrice sur la surface métallique (temps caractéristique calculé de 21min). Les diagrammes d'impédance ont été enregistrés aussi à une valeur du temps de 3 heures, à partir de cette durée la fluctuation du potentiel libre devient négligeable (en général de l'ordre de 1 mV / heure). Les tracés des diagrammes d'impédance sont effectués après la stabilisation du potentiel libre. Un signal de mesure sinusoïdal de 10 mV d'amplitude RMS est utilisé. Pour obtenir un diagramme, l'impédance est

mesurée pour toute une gamme de fréquence du signal comprise entre [ $10^4$  Hz –  $10^{-2}$  Hz], à raison de 5 valeurs de fréquence par décade.

Comme on peut l’observer dans la Figure 46 les diagrammes de Nyquist consistent en des arcs de cercles incomplets. La formation de ces arcs de cercles peut être attribuée au couplage entre les effets diélectriques (capacitifs) dus aux couches présentes à l’interface métal - électrolyte (double couche électrochimique, film passif ...) et les effets des processus de transfert de charge associés aux réactions électrochimiques anodiques intervenant dans la formation du film passif, et aussi à la réaction électrochimique de réduction de l’oxygène moléculaire dissous dans l’électrolyte.



**Figure 46: Diagrammes d'impédance des alliages modèles : a) Ni – 15Cr, b) Ni – 30Cr relevés après maintien en solution de 0,3 heure, 3 heures et 24 heures dans les conditions du potentiel libre.**

Ces diagrammes peuvent être interprétés par un modèle simple de circuit équivalent (voir Figure 47), constitué de la résistance de la solution  $R_s$  en série avec un sous-circuit constitué d'un élément capacitif ( $CPE$  : élément de phase constant) dû aux propriétés diélectriques de la double couche électrochimique et du film passif, en parallèle avec une résistance  $R_p$  (dite résistance de polarisation), traduisant l'effet des réactions électrochimiques. Le diagramme d'impédance de ce circuit a les mêmes caractéristiques que les diagrammes expérimentaux (arc de cercle), et un calcul permet l'ajustement du diagramme théorique au diagramme expérimental pour obtenir les valeurs des éléments du circuit ( $CPE$ ,  $R_s$ ,  $R_p$ ). Ce calcul d'ajustement est réalisé à l'aide du logiciel ZView.

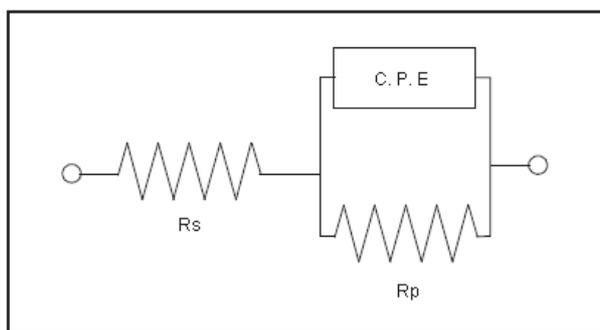


Figure 47: Circuit électrique équivalent à l'impédance d'un échantillon au potentiel libre en solution borée - lithiée.  $R_s$  : résistance de la solution ;  $R_p$  : résistance de polarisation. CPE : Elément de phase constant.

Dans le Tableau 11 sont présentées les valeurs de la résistance de polarisation spécifique,  $r_{pass}$ , et de la densité de courant,  $i_{pass}$  après une évolution du potentiel libre de 21 minutes, 3 heures et 24 heures. Elles ont été calculées à partir des valeurs de la  $R_p$  obtenues par les diagrammes d'impédance utilisant les équations (28) et (29) du protocole de tribocorrosion.

Tableau 11 : Les valeurs de la résistance de polarisation spécifique et de la densité de courant en fonction du temps d'immersion.

Alliages	Temps d'immersion	$r_{pass}$ (Mohmcm <sup>2</sup> )	$i_{pass}$ (nA / cm <sup>2</sup> )
Ni-15Cr	21 min	0,39 ± 0,03	66,70 ± 4,2
	3 h	0,75 ± 0,11	34,70 ± 5,1
	24 h	3,9 ± 0,4	6,67 ± 0,6
Ni-30Cr	21 min	0,44 ± 0,04	59,09 ± 4,9
	3 h	0,82 ± 0,15	31,71 ± 7,3
	24 h	4,6 ± 0,9	5,65 ± 1,1

Remarquons tout d'abord que les valeurs de la résistance de polarisation spécifique sont dans tous les cas supérieures à 100 (kohm cm<sup>2</sup>). Cette valeur correspond au critère de passivation proposé par Ningshen [109]. On considère qu'un matériau est passif si la valeur de la résistance de polarisation spécifique est supérieure à cette valeur.

L'un de plus important facteur qui influence la résistance à la corrosion des alliages est la composition chimique, plus précisément la teneur en chrome.

Dans le cas des alliages modèles Ni – Cr non - oxydés à haute température, pour les diagrammes d'impédance électrochimique enregistrés à différent temps d'immersion, après la stabilisation du potentiel libre à la température ambiante, l'augmentation de la teneur en

chrome de 15 à 30 % se traduit par une diminution modérée de la densité de courant de passivation.

Ce résultat est en concordance avec les travaux effectués par Delabrouille [24] et Laghoutaris [25] concernant les alliages à base de Ni. Ils expliquent l'influence bénéfique du chrome surtout sur la sensibilité à la corrosion sous contrainte à haute température (un autre mécanisme de vieillissement afférent aux composantes des réacteurs nucléaires qui a été présenté dans le Tableau 3). Delabrouille a mis en évidence que la vitesse de repassivation augmente faiblement lorsque l'on passe de 15 à 30% de chrome en milieu primaire hydrogénée.

Les microstructures des deux alliages Ni – Cr (figures 21 et 23) présentent des nombreuses précipités intra - granulaires de type  $Cr_7C_3$ . Les études électrochimiques effectuées en absence d'une sollicitation mécanique ne donnent aucune information concernant la dissolution de la matrice suite à un microcouplage galvanique entre les précipités et la matrice.

Il est connu le fait que l'augmentation de la longueur des interfaces par la précipitation des carbures de chrome augment la sensibilité à la corrosion des alliages. Dans son travail Delabrouille [24] a précisé que, dans la microstructure de l'alliage INCONEL 600, les carbures  $Cr_7C_3$  sont présents aux joints de grains.

Dans le milieu primaire, à haute température, l'attaque se produit à l'interface matrice / précipités avec la formation d'un film d'oxyde  $Cr_2O_3$ . Le chrome de ce film provient des carbures, car aucun appauvrissement n'a été détecté dans la matrice par EDX.

Il est vraisemblable que, les précipités intra - granulaires de type  $Cr_7C_3$  présents dans la matrice des deux alliages modèles Ni – Cr ont la même influence.

### **III.4. Conclusions**

Dans ce chapitre a été analysé le comportement électrochimique des deux alliages modèles Ni – Cr non – oxydés à haute température dans une solution borée – lithiée. Les résultats expérimentaux obtenus, à partir de méthodes électrochimiques utilisés, révèlent un comportement presque similaire des deux alliages à la corrosion durant l'immersion dans l'électrolyte en absence du frottement.

En utilisant le tracé des courbes de polarisation on a identifié les valeurs du potentiel auxquelles se déroulent les réactions mixtes d'oxydo – réduction. Le domaine de passivation

déterminé pour les des deux alliages Ni – Cr est compris entre - 0,35 et + 0,3 V / Ag – AgCl. Ceci est une information qui sera prise en calcul pour les recherches suivantes.

Dans le cas des deux alliages modèles, on remarque une évolution similaire du potentiel libre pour les différentes périodes d’immersions dans la solution borée – lithiée, à la température ambiante. Egalement, le suivi du potentiel a permis de déterminer le temps caractéristique de passivation de 1250 s pour les deux alliages Ni – Cr.

A partir de la spectroscopie d’impédance électrochimique, pour les deux alliages modèles Ni – Cr l’ensemble des valeurs de résistance de polarisation spécifique obtenues aux différents temps d’immersion est supérieur à la valeur seuil de 100 (kohm cm<sup>2</sup>), ce qui confirme les conclusions tirées des évolutions du potentiel libre. À savoir qu’au delà de 21 minutes, les deux alliages sont à l’état passif.

On observe également avec le temps d’immersion une augmentation des valeurs de la résistance de polarisation spécifique. Cela révèle le fait qu’avec l’augmentation de la durée d’immersion le film passif se renforce à la surface de chacun des alliages modèles Ni - Cr.

Dans le cas de l’alliage modèle Ni - 30Cr, pour tous temps d’immersion, on obtient des valeurs de résistance de polarisation spécifique plus élevées que dans le cas d’alliage modèle Ni - 15Cr.

L’augmentation de la teneur en chrome de 15 à 30 % se traduit par une diminution modérée de la densité de courant de passivation, ce qui correspond à un renforcement des propriétés protectrices du film passif.

Le comportement électrochimique des deux alliages modèles Ni – Cr en absence du frottement révélé dans notre étude vient de confirmer les travaux réalisés par Kinnunen et al. [43], [44].

La présence des précipités intra - granulaires de type Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> dans la matrice des deux alliages ne conduit pas à une dissolution de la matrice suite à un micro couplage galvanique entre les précipites et la matrice.

**Chapitre IV. Comportement en tribocorrosion en régime  
de frottement continu des alliages modèles Ni – Cr**

Dans ce paragraphe correspondant à l'étape 2 du protocole de tribocorrosion sont présentés les résultats obtenus pendant les essais effectués au potentiel libre et à la spectroscopie d'impédance électrochimique en régime de frottement continu à 120 tours / minute, pour différentes valeurs de la force normale (1 N, 2 N, 5 N et 10 N) et un nombre de tours ou cycles égal à 10000.

Avant la mise en œuvre de frottement, l'échantillon subit tout d'abord une immersion des trois heures dans la solution borée - lithiée, jusqu'à ce que l'évolution du potentiel libre atteigne les conditions de quasi stationnarité définies à l'étape 1 du protocole. Cette valeur du temps d'immersion supérieure à la valeur du  $t_{reac}$  a été choisie car à partir de cette durée la variation du potentiel libre devient négligeable (en général de l'ordre de 1 mV / heure) et permet d'effectuer des mesures de spectroscopie d'impédances électrochimique sur des durées relativement longues avec une faible dispersion.

Durant les essais de tribocorrosion, l'évolution du potentiel libre est enregistrée ainsi qu'un diagramme d'impédance électrochimique. A la fin de l'essai, une mesure au profilomètre 3 D est alors réalisée pour accéder au volume usé et à la morphologie de la trace d'usure. Egalement, pour analyser la morphologie de la trace de frottement a été utilisée la microscopie électronique à balayage.

## **IV.1. Suivi du potentiel libre en régime de frottement continu**

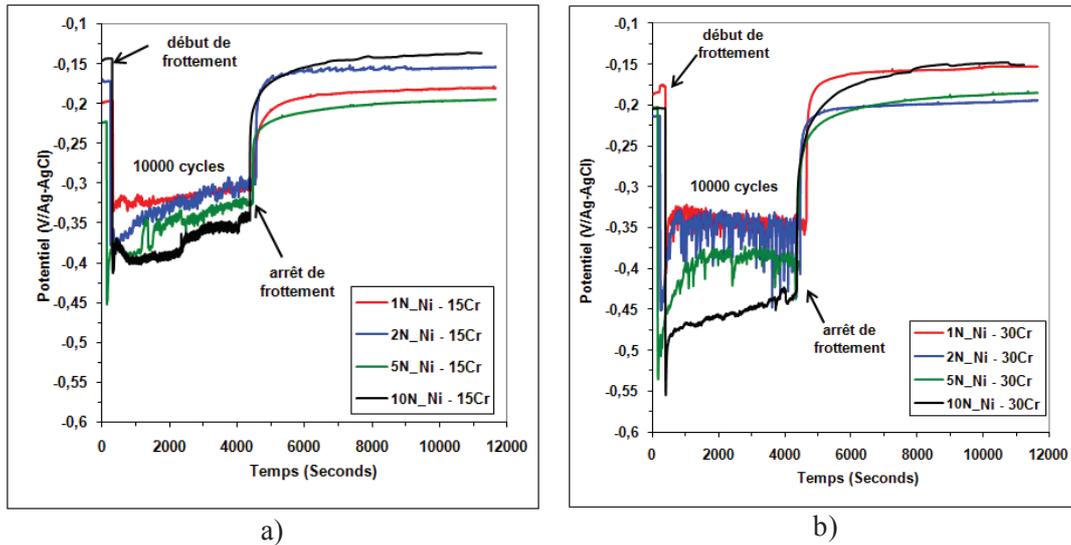
Pour chaque type d'alliage et pour chaque force normale appliquée, trois essais ont été effectués révèlent une bonne reproductibilité.

Pour les différentes valeurs de la force normale, dans la Figure 48 sont présentées les évolutions du potentiel libre sous frottement, pour chaque type d'alliage Ni-Cr.

On constate, quel que soit la composition de l'alliage (avec une teneur en chrome de 15 ou 30%Cr), à l'instant où le frottement commence à être appliqué, on observe une chute brusque du potentiel indiquant un endommagement de la couche d'oxyde superficielle avec l'apparition d'une surface de métal nu et d'un processus de dissolution au sein de la trace de frottement.

Dans le cas d'alliage modèle Ni – 15Cr les valeurs suivantes de la chute ohmique ont été enregistrées : - 137 mV à 1 N ; - 201 mV à 2 N ; - 226 mV à 5 N ; - 267 mV à 10 N. Pour l'alliage modèle Ni – 30Cr on observe une décroissance plus importante du potentiel libre

avec l'augmentation de la force normale appliquée : - 229 mV à 1 N ; - 236 mV à 2 N ; - 333 mV à 5 N ; - 352 mV à 10 N.

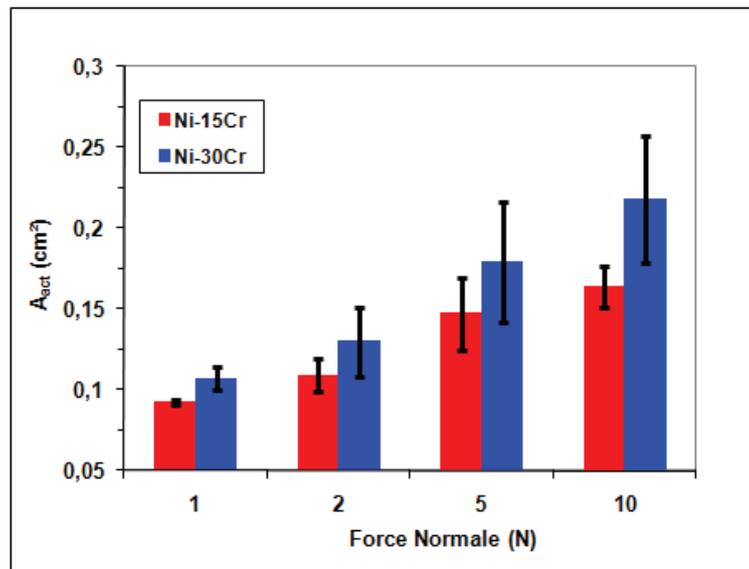


**Figure 48:** Evolution du potentiel libre sous frottement continu et après frottement dans la solution borée – lithiée, pour quatre valeurs de la force normale et une vitesse de rotation de 120 tours par minute : a) alliage modèle Ni – 15Cr et b) alliage modèle Ni – 30Cr.

La principale différence constatée est l'amplitude du saut initial de potentiel au début de frottement. Cette augmentation de l'amplitude du saut pourrait s'expliquer par la teneur en chrome plus élevée de l'alliage modèle Ni – 30Cr. En effet, le potentiel standard du chrome (- 0,71 / ENH) est plus bas que celui du nickel (- 0,23 / ENH). On peut alors s'attendre à ce qu'une surface nue plus riche en chrome apparue dans la trace sous l'effet de frottement, ait un potentiel libre spécifique plus bas que celui d'une surface nue de taille voisine, mais de teneur en chrome plus faible. Dans les conditions de couplage galvanique existant sous frottement entre la surface nue et le reste de l'échantillon à l'état passif, le potentiel du couplage galvanique sera alors bien d'autant plus bas que la teneur en chrome de l'alliage est plus élevée.

Dans le cas des deux alliages, pour chaque force normale appliquée, après la chute initiale du potentiel, une autre évolution du potentiel est observée. Une augmentation rapide (durant ~ trois minutes) correspondant à la phase « d'accommodation » des surfaces en contact. Le frotteur ne subit pas des déformations ni d'usure sensibles (vérifié en fin d'essais). Par contre, la surface du matériau est déformée et dans la trace de frottement se forme une couche écrouie dont les caractéristiques structurales, mécaniques et de réactivité électrochimique sont très différentes des celles du matériau présent sur le reste de la surface.

Une augmentation régulière et plus lente est observée au - delà des premières trois minutes de frottement. Cette augmentation est probablement liée à la modification des conditions de contact au cours d'essai. Pendant le frottement, l'usure provoque une augmentation de la largeur de la trace et donc de sa surface, du fait de la géométrie sphère - plan du contact. L'aire de la trace d'usure augmente avec la force normale appliquée (voir Figure 49).



**Figure 49: Augmentation de la surface du substrat mis à nu en fonction de la force normale pour les deux types d'alliages modèles Ni – Cr.**

Il faut préciser que le potentiel libre enregistré pendant les essais de tribocorrosion en frottement continu est un potentiel mixte résultant du couplage galvanique entre le substrat mis à nu dans la trace de frottement, qui du point de vue électrochimique joue le rôle de l'anode et le reste de la surface, non frottée, demeure à l'état passif.

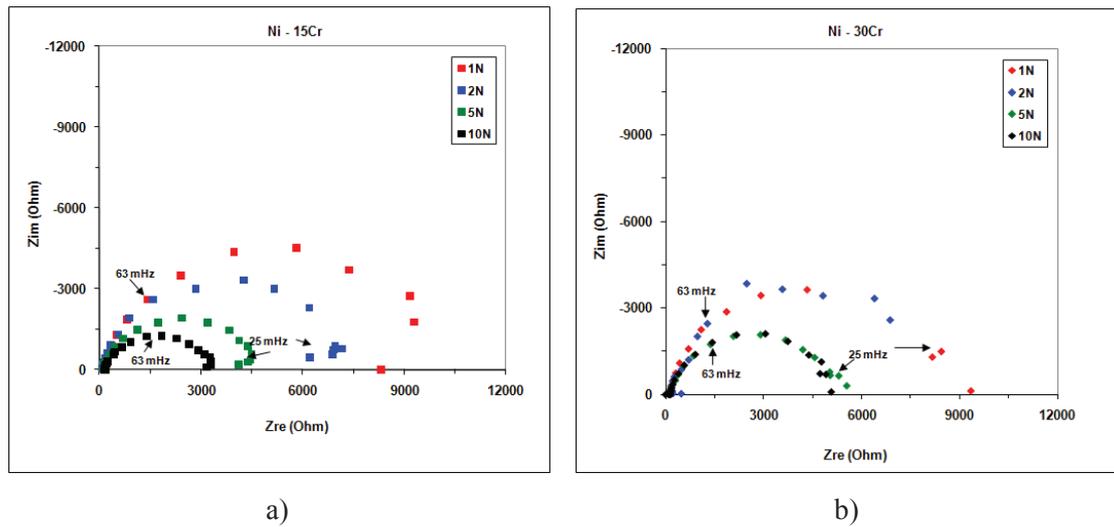
Les résultats expérimentaux révèlent l'influence de la force normale appliquée :

- Pour les deux alliages, l'augmentation de la force normale appliquée détermine une augmentation de la surface mise à nue dans la trace d'usure,
- Quelle que soit la teneur en chrome, l'augmentation de la force normale appliquée déplace le potentiel libre vers de valeurs plus cathodiques,
- L'influence de la force normale appliquée est plus importante pour l'alliage à 30 % Cr.

## IV.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique sous frottement continu

L'activité électrochimique de la trace peut être évaluée plus quantitativement en enregistrant le diagramme d'impédance électrochimique sous frottement. Le domaine de fréquences exploré [ $10^4\text{Hz} - 10^{-2}\text{Hz}$ ] est le même que celui utilisé à l'étape 1 du protocole de tribocorrosion. La durée de mesure est suffisamment faible pour rester compatible avec la durée totale du frottement et pour que la variation du potentiel libre n'excède pas quelques dizaines de mV de manière à ne pas introduire des erreurs dans la mesure de l'impédance.

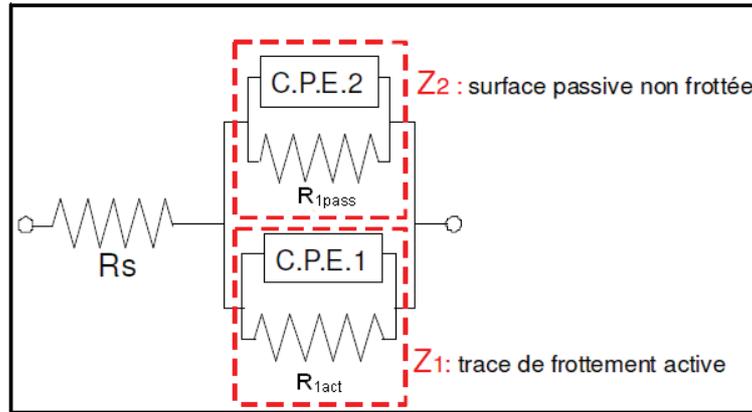
Quel que soit la teneur en Cr (15 % ou 30 %) tous les diagrammes d'impédance enregistrés présentent des caractéristiques identiques dans le domaine de fréquences exploré, ils sont constitués d'un arc de cercle unique dont le centre est situé sous l'axe des parties réelles (voir Figure 50).



**Figure 50: Diagrammes d'impédance enregistrés au cours d'un essai de frottement continu sous quatre valeurs de la force normale et une vitesse de rotation de 120 tours par minute : a) alliage modèle Ni – 15Cr et b) alliage modèle Ni – 30Cr.**

Ce type de diagramme peut être interprété à l'aide du circuit électrique équivalent représenté dans la Figure 51. Celui-ci est constitué d'une résistance  $R_s$ , qui est la résistance de la solution, en série avec les deux circuits  $Z_1$  et  $Z_2$ . Ces dernières sont placés en parallèle et constitués respectivement de deux résistances,  $R_{Ipass}$  et  $R_{Iact}$ , en parallèle sur les éléments

capacitifs CPE1 et CPE2, et représentant l'impédance de la trace de frottement et respectivement celle du reste de la surface non frottée.



**Figure 51: Circuit électrique équivalent à un échantillon sous frottement continu.**

Dans ces conditions, la résistance de polarisation  $R_p$  déterminée sur les diagrammes enregistrés sous frottement est la résultante des résistances  $R_{1pass}$  et  $R_{1act}$  en parallèle, équation (40).

Pour calculer les valeurs de la résistance de polarisation spécifique et de la densité de courant de corrosion en régime de frottement continu ont été utilisées l'hypothèse 4 du protocole de tribocorrosion et les équations (28), (29), (30), (31), (40) (41) et (42). Les résultats obtenus à partir de ces équations sont présentés dans le Tableau 12.

**Tableau 12: Valeurs de la résistance de polarisation spécifique et de la densité de courant de corrosion en fonction de la force normale appliquée pour les essais en régime de frottement continu.**

Alliages	FN (N)	$r_{act}$ (ohm cm <sup>2</sup> )	$i_{act}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )
Ni-15Cr	1	949 $\pm$ 349	27,40 $\pm$ 8,5
	2	915 $\pm$ 338	28,42 $\pm$ 10
	5	799 $\pm$ 163	32,54 $\pm$ 7,6
	10	731 $\pm$ 134	35,57 $\pm$ 4,1
Ni-30Cr	1	1412 $\pm$ 570	18,41 $\pm$ 8,2
	2	1351 $\pm$ 18	19,25 $\pm$ 0,2
	5	1345 $\pm$ 438	19,33 $\pm$ 4,9
	10	1302 $\pm$ 84	19,97 $\pm$ 1,1

Les résultats présentés dans le Tableau 12 montrent d'une part une diminution de la résistance de polarisation spécifique avec la croissance de la force normale appliquée et d'autre part des valeurs de la résistance spécifique de polarisation plus élevées pour l'alliage présentant la teneur en Cr de 30 %.

Dans le cas de l'alliage modèle Ni - 30Cr, on observe une légère diminution de la vitesse de corrosion par rapport à l'alliage modèle Ni - 15Cr. La valeur plus élevée de la résistance de polarisation spécifique peut être liée à l'effet de l'augmentation de la teneur en chrome qui ralentit la vitesse d'oxydation du substrat mis à nu.

On constate d'autre part que la densité de courant de la zone active est d'environ mille fois plus élevée par rapport à la densité de courant de la zone passive, qui a été déterminée trois heures après l'immersion, dans l'étape 1 du protocole, Tableau 11.

## IV.3. Analyse de l'usure

### IV.3.1. Approche quantitative

Les résultats des mesures d'usure effectuées après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu pour les alliages modèles Ni - Cr, selon l'étape 2 du protocole sont présentés dans les tableaux 13 et 14 et à la Figure 52.

Ces résultats représentent les valeurs moyennes obtenues après trois essais de tribocorrosion en régime de frottement continu pour chaque force normale appliquée.

A ce stade, en conformité avec le protocole, on considère que l'usure totale,  $W_t$  obtenue après les essais en régime de frottement continu se compose des deux termes :  $W_{act}^c$  l'usure purement corrosive et  $W_{act}^m$  l'usure purement mécanique de la surface de la trace de frottement comme a été déjà montré dans l'équation (44).

L'usure totale  $W_t$  a été quantifiée directement à partir des relevés profilométriques. Sur la durée de l'essai on supposera que toute la surface de la trace est à l'état actif ( $A_{tr} = A_{act}$ ).

La composante purement corrosive est alors calculée à partir des valeurs de la densité de courant issues des mesures d'impédances électrochimiques, en utilisant la loi de Faraday, équation (43).

Connaissant le volume total d'usure  $W_t$ , obtenu lors des essais en régime de frottement continu et  $W_{act}^c$ , la perte de matière due à la corrosion du substrat mis à nu, on peut déduire la perte de matière  $W_{act}^m$ , due à l'usure mécanique du substrat mis à nu en utilisant les deux précédentes grandeurs selon l'équation (45).

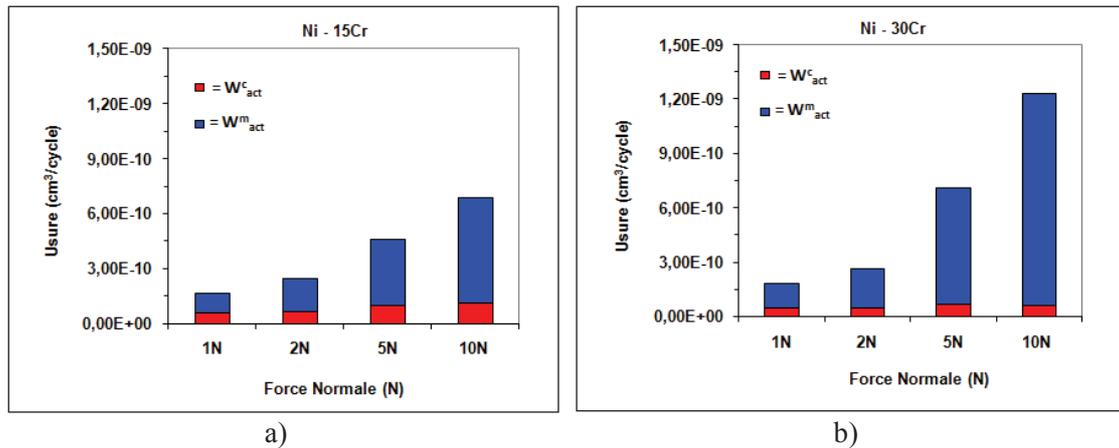


Figure 52: Contribution des deux composantes d'usure dans l'usure totale pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu : a) alliage modèle Ni - 15Cr, b) alliage modèle Ni - 30Cr.

Les différentes grandeurs relatives à l'usure des alliages étudiés sont regroupées ci-après dans les tableaux 13 et 14.

Tableau 13: Evolution d'usure en fonction de la force normale appliquée pour l'alliage modèle Ni - 15Cr.

$F_n$ (N)	$W_t$	$W_{act}^c$	$W_{act}^m$	$W_{act}^c$	$W_{act}^m$	$K_c$
	(cm³/cycle)	(cm³/cycle)	(cm³/cycle)	(cm/cycle)	(cm/cycle)	
1	1,66E-10	5,78E-11	1,08E-10	6,30E-10	1,18E-09	0,53
2	2,49E-10	6,76E-11	1,81E-10	6,21E-10	1,66E-09	0,37
5	4,60E-10	9,86E-11	3,61E-10	6,72E-10	2,46E-09	0,27
10	6,85E-10	11,4E-11	5,71E-10	6,99E-10	3,49E-09	0,20

Les résultats obtenus pour l'usure, présentés dans ces deux tableaux montrent que :

- a) En condition de la force normale croissante et quel que soit la teneur en Cr de l'alliage [110]:
- l'usure totale par cycle augmente ;
  - l'usure corrosive par cycle  $W_{act}^c$  augmente ;
  - l'usure mécanique par cycle  $W_{act}^m$  augmente également.

Tableau 14: Evolution d'usure en fonction de la force normale appliquée pour l'alliage modèle Ni-30Cr.

$F_n$ (N)	$W_t$	$W_{act}^c$	$W_{act}^m$	$W_{act}^c$	$W_{act}^m$	$K_c$
	(cm³/cycle)	(cm³/cycle)	(cm³/cycle)	(cm/cycle)	(cm/cycle)	
1	1,84E-10	4,71E-11	1,37E-10	4,41E-10	1,28E-09	0,34
2	2,69E-10	5,14E-11	2,17E-10	3,94E-10	1,66E-09	0,24
5	7,09E-10	7,22E-11	6,37E-10	3,78E-10	3,34E-09	0,11
10	11,7E-10	6,59E-11	11,1E-10	3,02E-10	5,09E-09	0,06

b) Pour la force normale constante et la teneur croissante en Cr dans l'alliage [110]:

- l'usure totale par cycle est de plus en plus forte lorsque la teneur en Cr augmente ;
- l'usure corrosive par cycle  $W_{act}^c$  diminue lorsque la teneur en Cr augmente ;
- l'usure mécanique par cycle  $W_{act}^m$  croît lorsque la teneur en Cr augmente.

En ce que concerne les valeurs du rapport  $K_c$ , à force normale croissante et quel que soit la teneur en Cr de l'alliage on constate:

- La diminution du rapport  $K_c$  lorsque la force normale augmente indique que la contribution relative de l'usure mécanique augmente avec la force normale.

A la force normale constante et quel que soit la teneur en Cr de l'alliage:

- La composante mécanique de l'usure est plus élevée que la composante corrosive, [110], [111] ce qui est induite par des valeurs de  $K_c$  inférieures à 1, indiquant que l'usure mécanique est, pour toutes les valeurs de la force normale, le phénomène prédominant dans l'usure globale.

Il faut rappeler que les grandeurs d'usures spécifiques,  $w_{act}^c$  et  $w_{act}^m$ , permettent quant à elles de caractériser la résistance du substrat métallique à la corrosion et à l'usure mécanique.

Concernant l'évolution d'usure corrosive spécifique de la surface active de la trace  $w_{act}^c$  avec la teneur en Cr des alliages on peut remarquer le fait que, lorsque la teneur en Cr est plus élevée, la valeur de l'usure spécifique corrosive  $w_{act}^c$  est plus faible, montrant l'effet protecteur du chrome vis-à-vis de la corrosion.

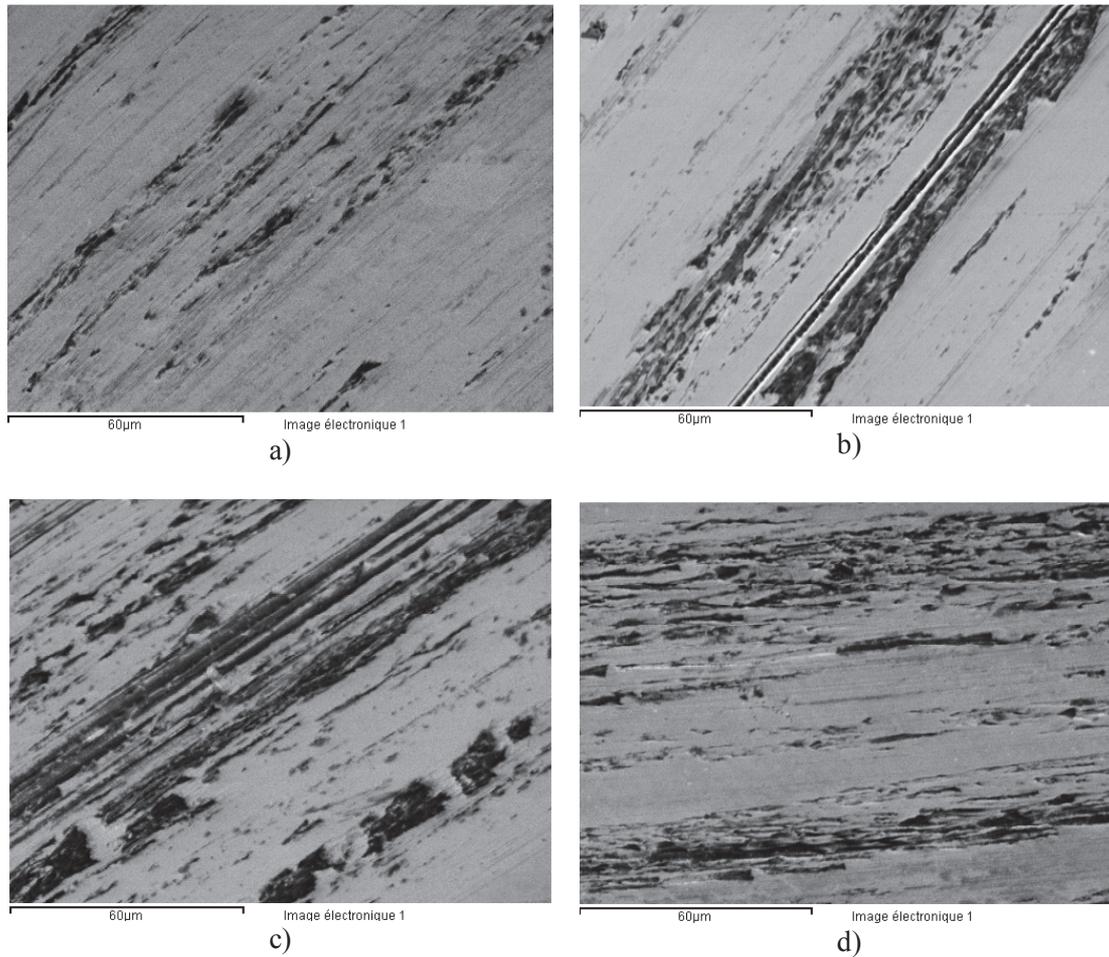
On peut constater, également, que la valeur de l'usure spécifique mécanique  $w_{act}^m$  est plus élevée lorsque la teneur en Cr augmente. Traduisant l'effet accélérateur joué sans doute par le film d'oxyde dans le mécanisme d'usure.

Nos résultats sont en concordance avec ceux obtenus par Tekin [112] dans ses travaux sur l'évaluation de la performance à la tribocorrosion dans une solution de 3,5 % massique NaCl, à la température ambiante, des trois superalliages à base de Ni (HASTELOY G35, HASTELOY C2000, HAYNES 625) dans lesquels les principaux éléments d'addition sont le Cr et le Mo (force normale appliquée par un mouvement unidirectionnel alternatif a été de 49 N avec une fréquence de 0,5 Hz, la longueur de la trace de frottement constante de 10 mm).

Comme nous, pour vérifier la reproductibilité des résultats, pour chaque type d'alliage les essais ont été effectués trois fois. Tekin a mis en évidence à la fin de ces essais, une usure totale plus faible pour l'alliage HAYNES 625 (ayant la plus faible teneur en chrome), par rapport aux autres alliages. L'auteur a attribué ce comportement à une taille de grains plus faible pour ce type d'alliage. Dans notre cas la microstructure de l'alliage Ni – 15Cr présente une taille de grains inférieure par rapport à l'alliage Ni – 30Cr (voir Figure 21).

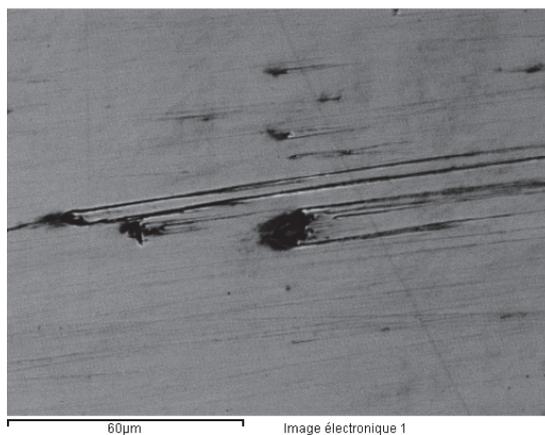
### IV.3.2. Approche qualitative

Dans ce sous - chapitre sont présentées les morphologies des traces d'usure obtenues au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu, pour les deux types d'alliages modèles Ni – Cr non - oxydés à haute température.

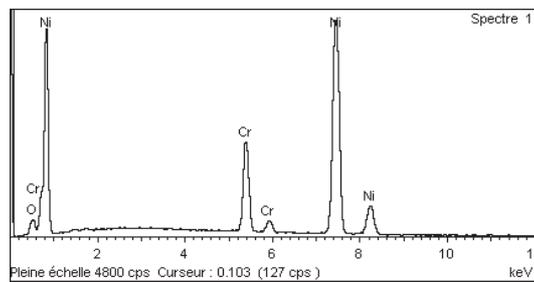


**Figure 53: Images obtenues en microscopie électronique à balayage de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni - 15Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu : a) 1 N, b) 2 N, c) 5 N, d) 10 N.**

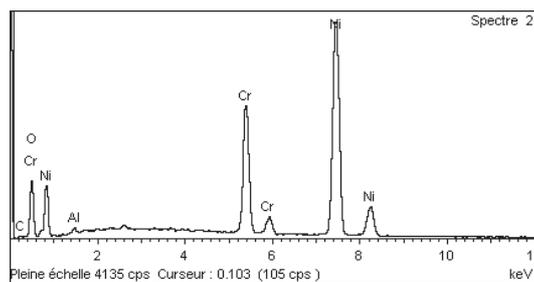
Si dans le paragraphe précédent IV.3.1. on a identifié que, du point de vue quantitatif, la composante d'usure mécanique du substrat mis à nu est celle qui prédomine dans l'usure totale au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu à différentes forces normales appliquées pour les deux alliages, dans ce sous chapitre on va essayer d'identifier de quel type d'usure mécanique s'agit-il.



a)



b)



c)

Figure 54: Aspect d'une particule abrasive d'usure au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu pour l'alliage modèle Ni - 15Cr,  $F_n = 1$  N.

Dans la Figure 53 sont présentées les images obtenues au microscope électronique à balayage après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu sur l'alliage modèle Ni - 15Cr. Elles ont été réalisées au milieu des traces d'usure et montrent l'évolution de la morphologie de la surface d'usure observée pour différentes valeurs de la force normale.

On peut observer, dans tous les cas, des rayures parallèles à la direction de frottement, l'absence des traces d'arrachement ou de corrosion et/ou de transfert.

Il semble donc que la morphologie de la trace d'usure indique une usure d'origine principalement mécanique, de type abrasive, au sens de Karl – Heinz Zum Gahr [113] qui définit le terme abrasion comme le mécanisme d'usure par enlèvement de matière dû au rayage.

Dans la Figure 54 on observe les particules qui sont à l'origine des rayures dans les traces de frottement. La Figure 54 a donne une image d'ensemble du rayage produit par ces particules. Dans les figures Figure 54 b et c on observe plus en détail une des particules responsables de la création de fins sillons dans la trace de frottement.

La Figure 54 b présente le résultat de l'analyse générale réalisée par sonde à dispersion d'énergie. Dans la Figure 54 c est indiquée l'analyse ponctuelle de la particule qui relève dans sa composition la présence de nickel, du chrome et de l'oxygène, éléments présents sur toute la surface et aussi de carbone et d'aluminium. La composition de la particule ressemble à celle des précipités analysés à la Figure 23 f.

Les études effectuées par Delabrouille [24] et Laghoutaris [25] ont montré que les alliages à base de Ni ayant dans leur microstructure ce type de précipités sont très sensibles à la corrosion sous contrainte (voir Tableau 3).

L'étude de la morphologie de la trace d'usure de l'alliage modèle Ni – 15Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu a été également réalisée par des microtopographies 3 D, Figure 55.

Des informations complémentaires peuvent être obtenues à partir des microtopographies 3 D des traces d'usure à travers des paramètres d'amplitude :  $S_a$  et  $S_t$ .  $S_a$  est l'évolution de la rugosité moyenne, et  $S_t$  est l'évolution de la hauteur totale de la surface (distance entre le pic le plus haut et le creux le plus profond) dans la trace de frottement.

La Figure 56 regroupe l'évolution des ces deux paramètres complémentaires en fonction de la force normale pour l'alliage modèle Ni – 15Cr.

Dans son travail Bingley [114] a lié la variation de la rugosité à la profondeur de pénétration des particules abrasives. Dans notre cas, le troisième corps dans les alliages modèles Ni - Cr intègre les précipités intra - granulaires présents dans les deux alliages comme indiqué dans la Figure 23.

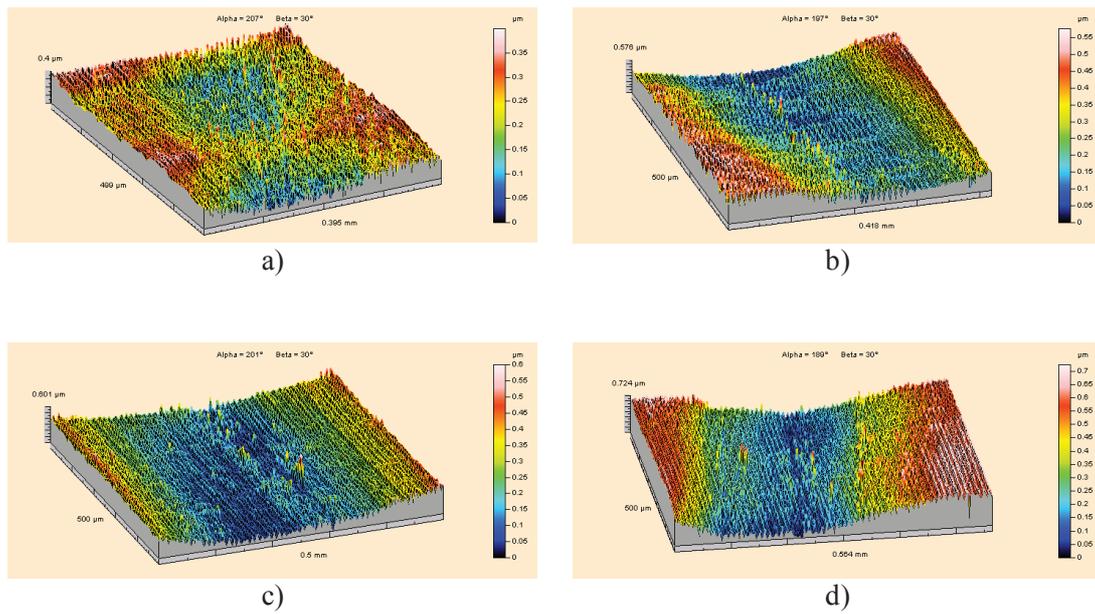


Figure 55: Topographies de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni - 15Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu : a) 1 N, b) 2 N, c) 5 N, d) 10 N.

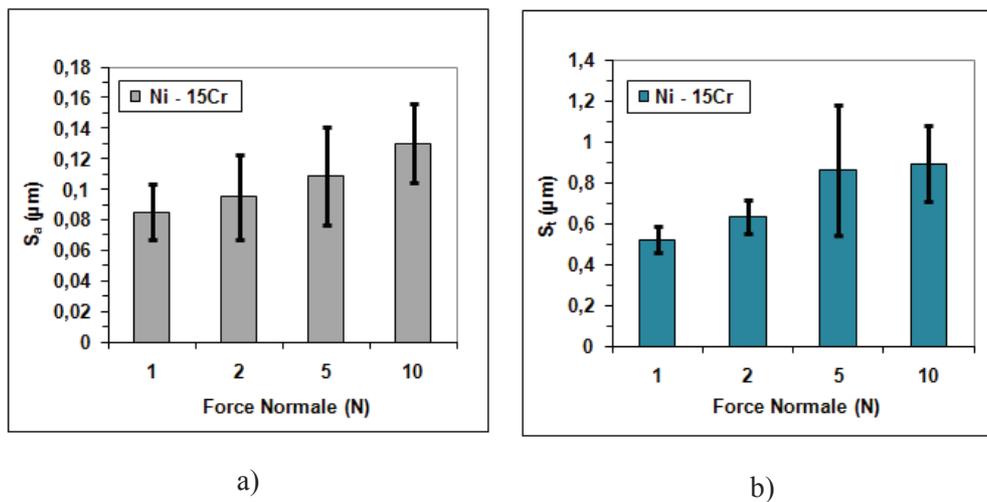


Figure 56: Influence de la force normale sur : a) rugosité moyenne, b) hauteur totale de la trace d'usure sur l'alliage modèle Ni – 15Cr dans le cas des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu.

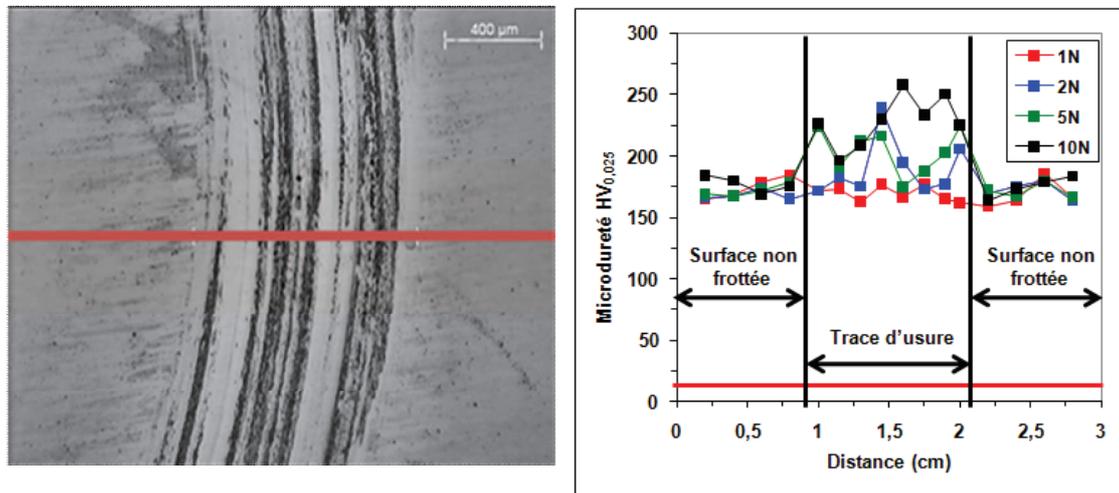
Dans la Figure 56 on remarque l'existence d'une relation de linéarité entre l'augmentation des valeurs de la rugosité moyenne arithmétique  $S_a$  et l'augmentation des valeurs de la hauteur totale  $S_t$  avec la force normale appliquée. Cette augmentation avec la force normale des deux paramètres peut être attribuée à un endommagement plus sévère de la

trace de frottement par un mécanisme d'usure par abrasion provoqué par les précipités intra – granulaires présents dans l'alliage modèle Ni – 15Cr.

Pour compléter l'approche qualitative de l'usure par tribocorrosion en régime de frottement continu pour l'alliage modèle Ni – 15Cr, la Figure 57 présente l'évolution de la dureté avec la force normale appliquée dans les deux côtes de la trace de frottement.

On constate qu'avec l'augmentation de la force normale appliquée les valeurs de la microdureté sont plus élevées dans la trace de frottement qu'à l'extérieur de cette dernière.

Cette augmentation des valeurs de microdureté est la conséquence de l'écrouissage provoqué par le passage répété du pion sur la trace de frottement. Cet écrouissage génère une hétérogénéité des propriétés mécaniques entre la trace de frottement et la partie non frottée de l'échantillon.



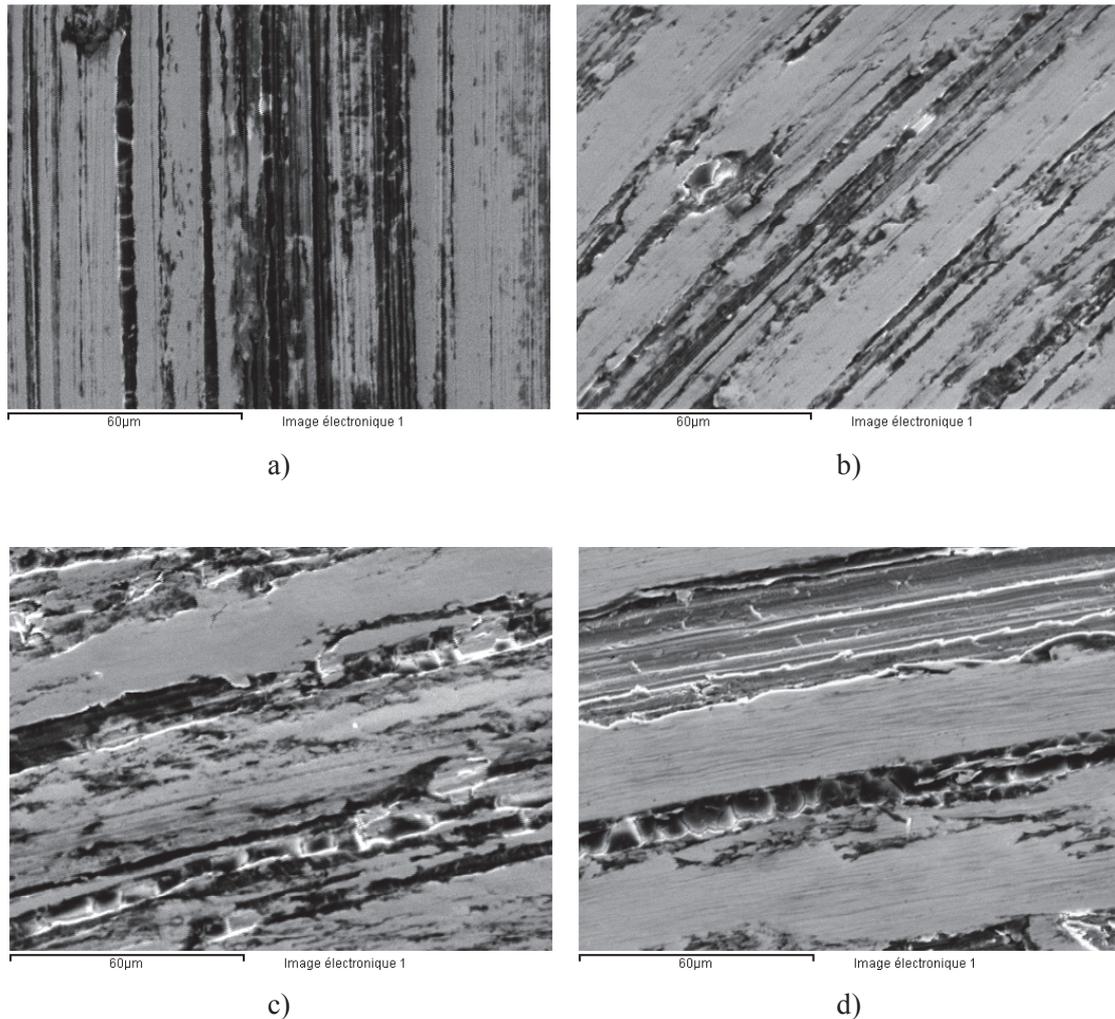
**Figure 57: Profils de microdureté Vickers  $HV_{0,025}$  relevé perpendiculairement à la piste après les essais de tribocorrosion en régime continu pour l'alliage modèle Ni – 15Cr.**

Dans la suite on va analyser du point de vue qualitatif l'usure après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu pour l'alliage modèle Ni – 30Cr.

La Figure 58 présente les images obtenues au microscope électronique à balayage, de la trace d'usure après frottement pour l'alliage Ni - 30Cr. Ces images mettent en évidence, le même mécanisme d'usure par abrasion que celui observé sur l'alliage modèle Ni – 15Cr.

On remarquera cependant que dans le cas d'alliage modèle Ni – 30Cr, les rayures semblent être plus profondes (voir Figure 58). Les sillons, parallèles à la direction de glissement, ont tendance à s'élargir quand la force normale appliquée augmente. Les sillons présents dans les traces de frottement donnent l'impression d'un micro - labourage des

surfaces frottées, avec le cas échéant de la formation des bourrelets latéraux signe d'une déformation plastique dans le contact. Le même mécanisme d'abrasion par micro – labourage de la surface frottée à été identifié par Julián et Muñoz dans leurs travaux [115], [116] sur les alliages biomédicaux CoCrMo. Pour ces alliages biomédicaux CoCrMo la création des sillons dans les traces d'usure est attribuée aux carbures présents dans la matrice et principalement aux joints de grains.

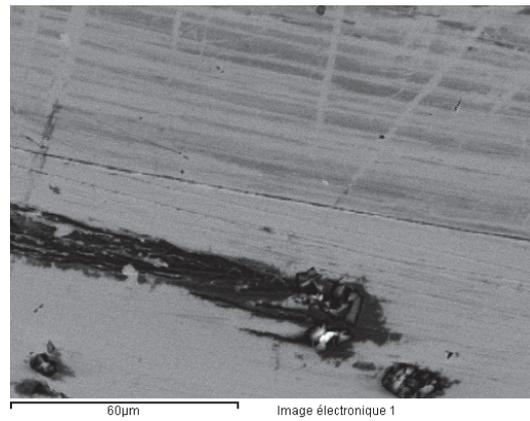


**Figure 58: Images obtenues au microscope électronique à balayage de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni - 30Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu : a) 1 N, b) 2 N, c) 5 N, d) 10 N.**

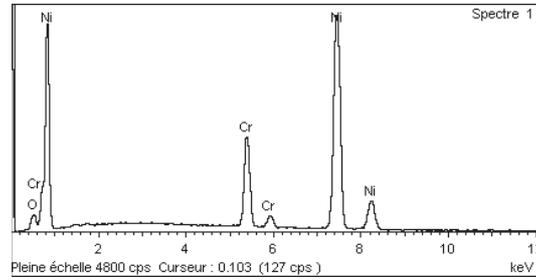
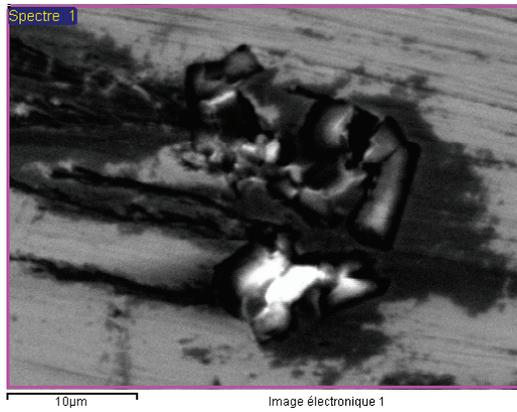
Concernant la présence des bourrelets latéraux d'un côté et d'autre de la trace de frottement visibles uniquement sur l'alliage Ni – 30Cr, Tekin [112], dans son travail a mis en évidence le fait que l'alliage à base nickel ayant la taille de grains la plus élevée est plus

facilement soumis à une déformation plastique. Cela semble se vérifier pour nos alliages (voir Figure 21) où la microstructure du Ni – 30Cr présente des grains de taille supérieure à ceux de l’alliage à Ni - 15Cr.

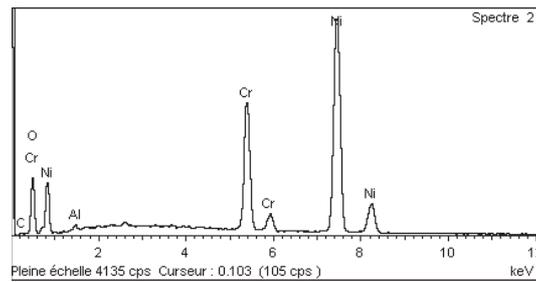
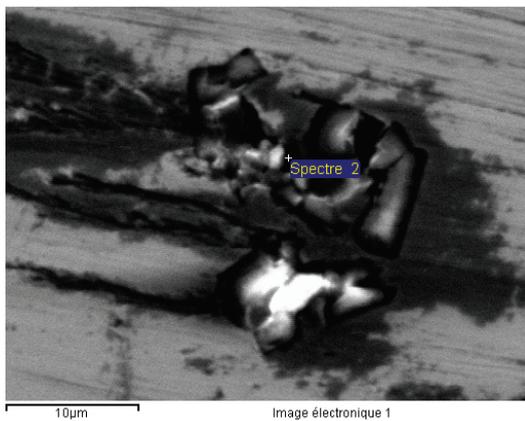
Dans la Figure 59 ont été identifiées et analysées les particules responsables de l’endommagement de la surface pendant les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu. On observe que les sillons sont créés par le labourage des particules. L’analyse par sonde à dispersion d’énergie relève le fait que ces particules contiennent dans leur composition : du chrome, du nickel et de l’oxygène comme éléments prépondérants, (spectre 1, Figure 59 b). En comparaison avec l’alliage Ni – 15Cr où le nickel est l’élément principal dans la composition des particules, pour l’alliage Ni – 30Cr, c’est le chrome qui semble être l’élément principal dans la composition des particules qui génèrent les sillons. La dureté des ces particules est vraisemblablement supérieure à 1200 HV, dureté du pion en zircone, car il a été constaté un transfert de matière entre le pion en zircone frittée et la trace de frottement, (voir le spectre 2, Figure 59 c). La présence de la zircone a été identifiée seulement dans les carbures de chrome endommagés par le passage du pion et non pas dans le reste de la trace de frottement. Ces particules d’usure jouent un double rôle dans le mécanisme d’usure par abrasion. D’une part elles – mêmes génèrent un labourage de la surface frottée pendant les essais de tribocorrosion et d’autre part elles provoquent le détachement de petits morceaux du pion et leur transfert sur la piste d’usure renforçant ainsi le processus d’abrasion de la surface lors du frottement.



a)



b)



c)

Figure 59: Aspect d'une particule abrasive d'usure au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu pour l'alliage modèle Ni - 30Cr, ( $F_n = 1$  N).

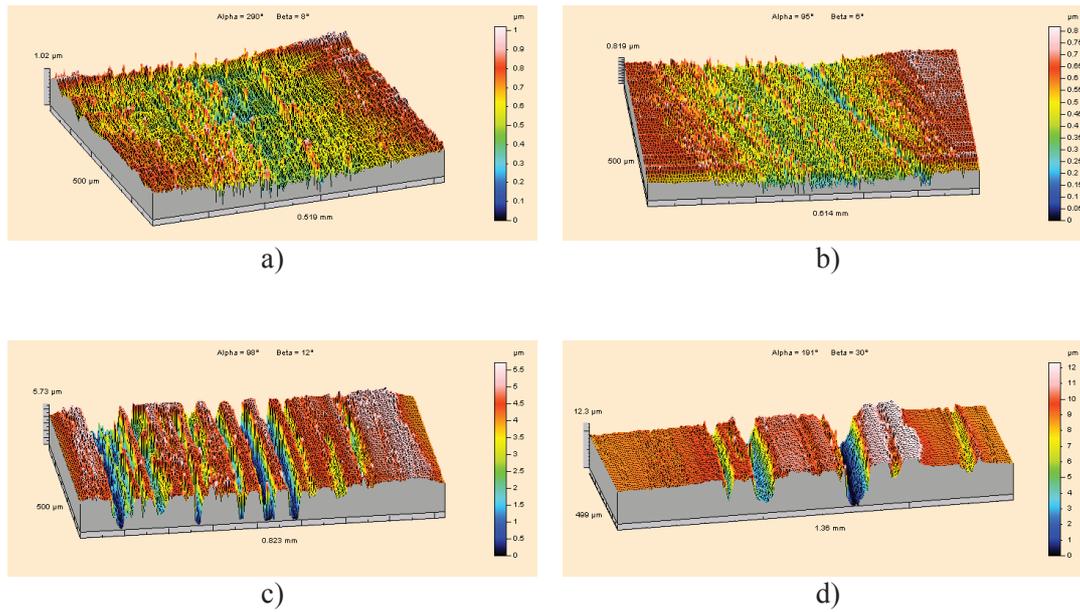


Figure 60: Topographies de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni - 30Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu : a) 1 N, b) 2 N, c) 5 N et d) 10 N.

Comme pour l'alliage Ni - 15Cr, la microtopographie 3 D a été utilisée pour analyser la morphologie de la trace d'usure de l'alliage modèle Ni - 30Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu pour différentes forces normales appliquées (voir Figure 60). On constate que l'augmentation de la force normale entraîne non seulement une croissance de la largeur de la trace de frottement et l'élargissement des sillons, mais aussi une plus grande profondeur de ces sillons.

Cet effet est confirmé par l'augmentation des valeurs de la rugosité moyenne arithmétique,  $S_a$ , et de la hauteur totale de la surface,  $S_t$ , avec la force normale appliquée durant les essais.

La Figure 61 présente les évolutions de  $S_a$  et  $S_t$  avec la force normale pour l'alliage Ni – 30Cr. On observe une évolution du même type que celle observée dans le cas de l'alliage Ni – 15Cr entre la force normale et l'augmentation des valeurs de la rugosité moyenne arithmétique,  $S_a$  et / ou de l'hauteur totale,  $S_t$ . Pour autant, en terme d'échelles, ces variations sont beaucoup plus fortes pour l'alliage Ni – 30Cr que pour l'alliage Ni – 15Cr. Tenant compte que la variation de la rugosité moyenne  $S_a$  est liée à la profondeur de pénétration des particules abrasives [114], cela semble à indiquer un mécanisme équivalent à l'usure abrasive, parce que l'état d'endommagement de la surface est plus important dans le cas d'alliage modèle Ni – 30Cr que dans le cas de l'alliage Ni – 15Cr.

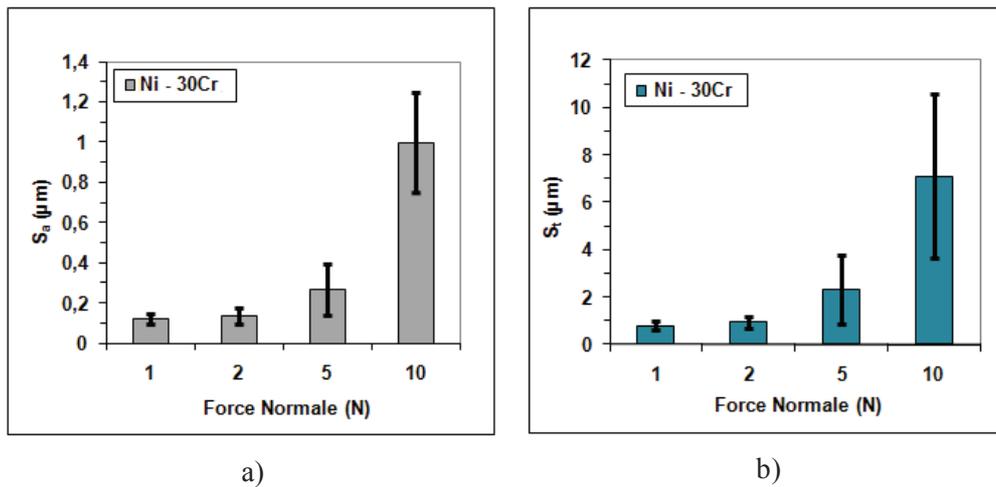


Figure 61: Influence de la force normale sur : a) rugosité moyenne, b) hauteur totale de la trace d'usure sur l'alliage modèle Ni – 30Cr dans le cas des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu.

Pour compléter l'approche qualitative de l'usure par tribocorrosion en régime de frottement continu pour l'alliage modèle Ni – 30Cr, sur la Figure 62 est présentée l'évolution de la dureté avec la force normale appliquée, dans la trace de frottement et de part et d'autre de cette dernière.

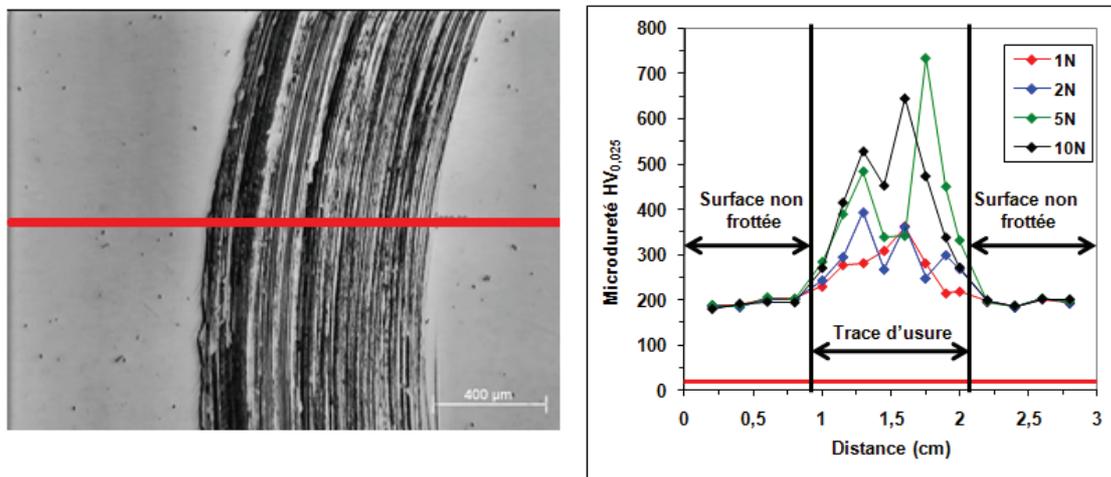


Figure 62: Profils de microdureté Vickers  $HV_{0,025}$  relevé perpendiculairement à la piste après les essais de tribocorrosion en régime continu pour l'alliage modèle Ni – 30Cr.

Les résultats présentés montrent le changement des propriétés mécaniques dans la trace d'usure provoqué par le frottement. Comme dans le cas de l'alliage modèle Ni - 15Cr, on observe une augmentation de la microdureté dans la trace, d'autant plus importante que la force normale est élevée. Par rapport à l'alliage modèle Ni - 15Cr on observe que pour

l'alliage Ni -30Cr, les valeurs de microdureté sont plus élevées et leur dispersion est plus importante compte tenu de l'endommagement sévère et de la forte rugosité résiduelle de la trace de frottement après essais.

#### **IV.4. Comportement électrochimique après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu**

Dans ce sous - chapitre sera analysé la capacité de restauration de la couche d'oxyde protectrice sur la surface endommagée au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu. Pour analyser la capacité de repassivation de la surface mise à nue dans les traces de frottement au cours des essais, on a utilisé les mêmes techniques électrochimiques que celles mise en œuvre pendant l'étape 1 du protocole de tribocorrosion, où on a analysé l'état passif des alliages modèles après l'immersion dans la solution borée – lithiée.

Le Tableau 15 ci - après regroupe les valeurs du potentiel libre mesuré juste avant le début le frottement et 2 h après frottement.

**Tableau 15: Valeurs du potentiel libre juste avant l'application du frottement et 2 heures après frottement au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu.**

Alliages	F <sub>n</sub> (N)	Avant frottement	Après frottement
		E <sub>oc</sub> (V / Ag - AgCl)	E <sub>oc</sub> (V / Ag - AgCl)
Ni - 15Cr	1	-0,196	-0,18
	2	-0,175	-0,155
	5	-0,222	-0,195
	10	-0,143	-0,136
Ni - 30Cr	1	-0,171	-0,152
	2	-0,214	-0,194
	5	-0,203	-0,185
	10	-0,203	-0,15

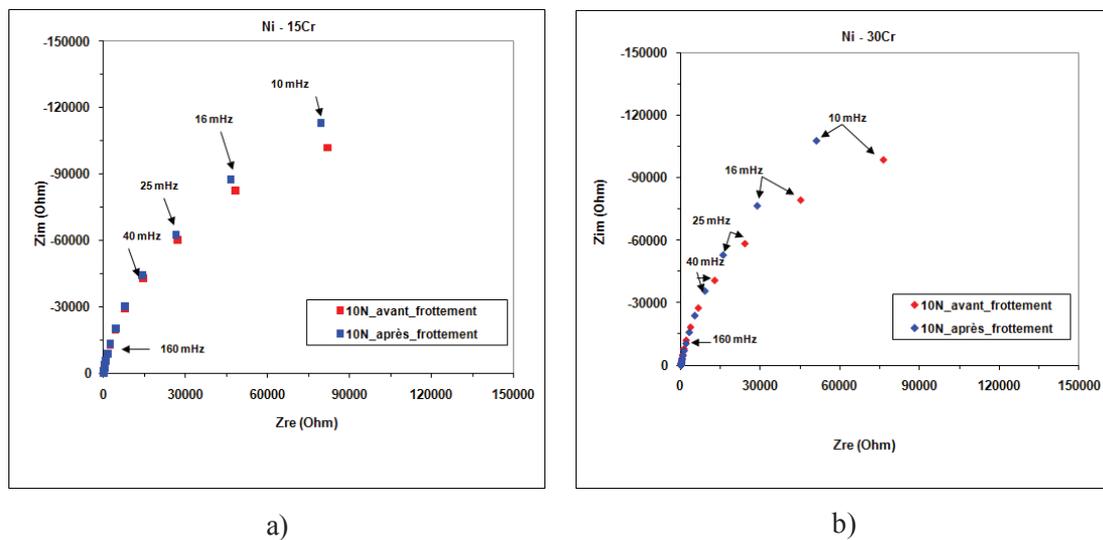
Analysant les valeurs des potentiels libres, données dans le Tableau 15, on constate que quel que soit la teneur en Cr et la force normale mise en jeu lors de l'essai de frottement continu, la valeur du potentiel libre ne semble que peu ou même pas affectée par la sollicitation mécanique imposée par le frottement sur une partie de la surface. En effet les valeurs des potentiels libres après frottement se situent dans l'intervalle de précision autour de la valeur moyenne du potentiel atteint après la même durée d'immersion à l'étape 1 du

protocole ( $-0,183 \pm 0,040$  V / Ag-AgCl) pour l'alliage Ni – 15Cr et ( $-0,179 \pm 0,023$  V / Ag-AgCl) pour l'alliage modèle Ni – 30Cr.

Pour vérifier cette interprétation et si la repassivation a effectivement lieu après frottement, des diagrammes d'impédance électrochimique ont été enregistrés. Les tracés des diagrammes d'impédance sont enregistrés pour les alliages modèles, deux heures après frottement, après la stabilisation de leur potentiel libre. Pour enregistrer les diagrammes d'impédance, la même procédure a été utilisée que celle mise en œuvre avant frottement, après les trois heures d'évolution du potentiel libre.

Du point de vue quantitatif on a observé que l'usure la plus sévère et les valeurs les plus élevées pour la perte de matière due à la corrosion de la surface mise à nue ont été obtenues pour la valeur de la force normale de 10 N. Sur la Figure 63 sont présentés, à titre d'exemple, les diagrammes d'impédance enregistrés au potentiel libre pour les deux alliages, avant le début du frottement (force normale appliquée 10 N) ainsi que deux heures après l'arrêt du frottement.

Le but est d'évaluer la capacité de repassivation de la surface ayant subi l'endommagement le plus sévère du point de vue quantitatif et qualitatif.



**Figure 63: Diagrammes d'impédance enregistrés avant et après un essai de tribocorrosion en frottement continu : force normale appliquée de 10 N, vitesse de rotation de 0,063 m/s, 10000 tours. a) alliage modèle Ni – 15Cr, b) alliage modèle Ni – 30Cr.**

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été interprétés avec l'aide d'un circuit électrique équivalent de type Randles, identique à celui schématisé dans la Figure 47. A l'aide

de ce circuit équivalent, on obtient la résistance de polarisation,  $R_p$ , et en appliquant l'équation (8) on calcule la résistance de polarisation spécifique  $r_p$ .

Le Tableau 16, regroupe quant à lui l'ensemble des valeurs de la résistance de polarisation spécifique obtenues en fonction des forces normales appliquées durant les différents essais de frottement continu pour les deux types d'alliages.

L'analyse de ces résultats montre des valeurs de la résistance de polarisation spécifique après frottement du même ordre de grandeur et légèrement supérieures à celles obtenues avant l'application du frottement. Cette constatation est valable pour les deux types d'alliages modèles Ni – Cr utilisés et pour chaque force normale appliquée. Corrélant cette conclusion avec le critère de passivation utilisé à l'étape du protocole de tribocorrosion selon laquelle on considère qu'un matériau métallique est passif si la valeur de la résistance de polarisation spécifique est supérieure à 100 (kohm cm<sup>2</sup>) on peut affirmer que la restauration de la couche d'oxyde superficielle est complète deux heures après l'arrêt du frottement, quelle que soit la force normale utilisée.

**Tableau 16: Valeurs de la résistance de polarisation spécifique avant l'application de frottement et deux heures après l'arrêt de frottement au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu, pour différents forces normales utilisées.**

Alliages	F <sub>n</sub> (N)	Avant frottement	Après frottement
		r <sub>pass</sub> (Mohm cm <sup>2</sup> )	r <sub>pass</sub> (Mohm cm <sup>2</sup> )
Ni - 15Cr	1	1,16 ± 0,15	1,35 ± 0,13
	2	0,85 ± 0,21	1,28 ± 0,46
	5	1,05 ± 0,31	1,34 ± 0,19
	10	0,99 ± 0,15	1,35 ± 0,23
Ni - 30Cr	1	1,45 ± 0,26	1,54 ± 0,29
	2	1,81 ± 0,58	2,47 ± 0,40
	5	1,44 ± 0,41	1,63 ± 0,21
	10	1,60 ± 0,40	1,83 ± 0,33

On remarque, de plus, que pour toutes les valeurs de la force normale, la résistance de polarisation spécifique pour l'alliage modèle Ni – 30Cr après les essais de tribocorrosion sont supérieures à ceux obtenues pour l'alliage modèle Ni – 15Cr comme c'était d'ailleurs le cas pour les valeurs mesurées avant frottement.

## IV.5. Conclusions

Dans ce paragraphe, pour les deux alliages modèles Ni – Cr a été mis en évidence et analysé l'effet de synergie manifesté durant les essais de tribocorrosion entre la sollicitation mécanique unidirectionnelle, appliquée en régime de frottement continu et la corrosion provoquée par la solution borée – lithiée. Pour atteindre ce but, des mêmes techniques électrochimiques (l'évolution du potentiel libre et la spectroscopie d'impédance électrochimique) employées pour l'étude de la corrosion dans le chapitre précédent ont été utilisées, mais cette fois, ces techniques sont déroulées dans le même temps avec l'application d'une sollicitation mécanique constante.

Une première modification apparue à la surface des deux alliages Ni – Cr non - oxydés à haute température, due au couplage entre le frottement et la corrosion a été mise en évidence par une chute brutale du potentiel libre vers des valeurs cathodiques au moment où le frottement commence à être appliqué quel que soit la force normale appliquée (1 N, 2 N, 5 N ou 10 N). Cette chute brusque des valeurs du potentiel libre pour les deux alliages signifie une destruction de la couche d'oxyde protectrice.

Des diagrammes d'impédance électrochimique ont été enregistrés pour évaluer quantitativement l'activité électrochimique de la trace de frottement durant l'application de la pression de contact associée aux quatre valeurs de la force normale. A partir de ces diagrammes a été observée une diminution de la résistance de polarisation spécifique avec la force normale appliquée.

On remarque pour la résistance de polarisation spécifique, des valeurs plus élevées dans le cas de l'alliage modèle Ni - 30 Cr par rapport à l'alliage modèle Ni – 15Cr, ce que indique une vitesse de corrosion plus lente du substrat mis à nu.

En conformité avec le protocole de tribocorrosion, l'usure totale,  $W_t$  obtenue après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu se compose de deux termes : l'usure purement corrosive de la fraction de surface à l'état actif dans la trace de frottement,  $W_{act}^c$  et l'usure purement mécanique (sans contribution de la corrosion) de la fraction de surface à l'état actif dans la trace de frottement sur la durée de l'essai,  $W_{act}^m$ .

L'usure totale  $W_t$  a été quantifiée directement à partir des relevés profilométriques, la composante purement corrosive  $W_{act}^c$  a été calculé utilisant la loi du Faraday. A partir du volume total d'usure  $W_t$  déterminé lors des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu et de la perte de matière due à la corrosion du substrat mis à nu,  $W_{act}^c$  a été quantifiée la perte de matière due à l'usure mécanique du substrat mis à nu,  $W_{act}^m$ .

Du point de vue quantitatif, pour les deux alliages Ni – Cr non - oxydés à haute température, l'usure totale déterminée après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu croît avec la augmentation de la force normale utilisée.

Pour toutes les forces normales appliquées, l'usure totale, dans le cas d'alliage modèle Ni - 30Cr, est plus élevée par rapport à l'alliage modèle Ni – 15Cr. Cet écart devient plus important avec l'augmentation de la force normale appliquée. Par exemple, pour la force minimale appliquée (1 N) on a déterminé une valeur de  $1,84 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour l'alliage Ni – 30Cr et de  $1,66 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour l'alliage Ni – 15Cr. Dans le cas de la force normale maximale utilisée (10 N) une valeur de  $11,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  a été déterminée pour l'alliage Ni – 30Cr par rapport à  $6,85 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour l'alliage Ni – 15Cr.

Quel que soit la force normale appliquée, pour les deux alliages, la principale composante de l'usure totale est l'usure mécanique du substrat mis à nu. Elle est plus élevée dans le cas de l'alliage modèle Ni – 30Cr ( $1,37 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour la force minimale et  $11,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour la force maximale) par rapport à l'alliage modèle Ni – 15Cr ( $1,08 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour la force minimale et  $5,71 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour la force maximale).

On remarque que à l'application de la force normale maximale l'usure mécanique du substrat mis à nu est deux fois plus importante pour l'alliage modèle Ni – 30Cr par rapport à l'alliage modèle Ni – 15Cr.

Cependant, l'usure purement corrosive du substrat mis à nu identifiée est plus faible pour l'alliage modèle Ni – 30Cr par rapport à l'alliage modèle Ni – 15Cr, pour toutes les valeurs des forces normales appliquées. Pour la force minimale on a déterminé une valeur de  $5,78 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour l'alliage modèle Ni – 15Cr et une valeur de  $4,71 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour l'alliage modèle Ni – 30Cr; à la force maximale on a obtenu  $11,4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour l'alliage modèle Ni – 15Cr et une valeur de  $6,59 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour l'alliage modèle Ni –

30Cr. Cette différence entre les valeurs de l'usure purement corrosive du substrat mis à nu peut être attribuée à l'influence de la teneur en chrome.

Du point de vue qualitatif, le principal mécanisme d'usure identifié est l'usure par abrasion. Ce mécanisme, mis en évidence par microscopie électronique à balayage et par profilométrie tridimensionnelle, est fortement influencé par la présence des précipités intra - granulaires dans la matrice cubique face centrée caractéristique aux alliages modèles Ni – Cr. Les études effectuées par Delabrouille [24] et Laghoutaris [25] ont montré que les alliages à base de Ni ayant dans leur microstructure ce type de précipités sont très sensibles à la corrosion sous contrainte.

Suite à nos études et ceux de Delabrouille et Laghoutaris, il est vraisemblable que, la présence des précipités intra - granulaires de type  $Cr_7C_3$  dans la matrice des alliages Ni – Cr est responsable pour la tribocorrosion et pour la corrosion sous contraintes, deux des mécanismes de vieillissement afférents aux composantes des réacteurs nucléaires.

On peut remarquer que la taille de grains est un autre facteur responsable pour la différence d'usure entre ces deux alliages. Les grains plus grands de l'alliage Ni - 30Cr facilitent la déformation plastique, en conduisant à un endommagement plus sévère de la surface frottée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Tekin [112].

**Chapitre V. Comportement en tribocorrosion en régime de  
frottement intermittent des alliages modèles Ni–Cr**

Les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent constituent l'étape 3 du protocole. Ils ont été effectués en appliquant la valeur minimale et la valeur maximale de la gamme des forces normales appliquées au cours des essais en régime de frottement continu, respectivement : 1 N et 10 N.

Les essais intermittents sont utilisés parce qu'ils permettent un découplage de la fréquence de contact et de la vitesse de rotation du pion. Ce découplage permet d'analyser le phénomène de passivation – dépassivation dans la trace de frottement et ses conséquences sur le processus d'usure.

En conformité avec l'hypothèse 5 du protocole de tribocorrosion, la cinétique de croissance du film passif durant le temps de latence,  $t_{lat}$  (durée entre deux passages successifs du frotteur en tout point de la piste) est contrôlée par le rapport  $t_{lat} / t_{reac}$ . Rappelons que  $t_{reac}$  est le temps caractéristique de passivation déterminé lors de l'étape 1 du protocole d'étude de la tribocorrosion.

Comme pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu, durant les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent l'échantillon subit tout d'abord un maintien au contact de la solution borée - lithiée des trois heures, jusqu'à ce que l'évolution du potentiel libre atteigne les conditions de quasi stationnarité définies à l'étape 1 du protocole de tribocorrosion.

La durée de frottement appliqué au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent est de 10000 cycles successifs identiques. Chaque cycle est composé de deux étapes successives :

- le pas, ou la période durant laquelle le frottement est appliqué sur un tour, à 120 tours / minute (même vitesse de rotation qu'en régime de frottement continu) ;
- l'interpas, ou la période d'arrêt du tribomètre d'une durée  $t_{off}$  pendant laquelle la surface mise à nue dans la trace de frottement réagit avec milieu environnant entraînant une restauration partielle ou totale de la couche d'oxyde.

La période de rotation sur un tour  $t_{rot}$  et le temps d'arrêt  $t_{off}$  ont été déterminés à partir du temps caractéristique de passivation  $t_{reac}$ . Le temps de latence  $t_{lat}$  est donné par l'équation (32). Pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent deux temps de latence ont été utilisés :

- $t_{lat2} = 2,5$  s. Soit une durée totale de l'essai de 25000 s ;
- $t_{lat3} = 12,5$  s. Soit une durée totale de l'essai de 125000 s.

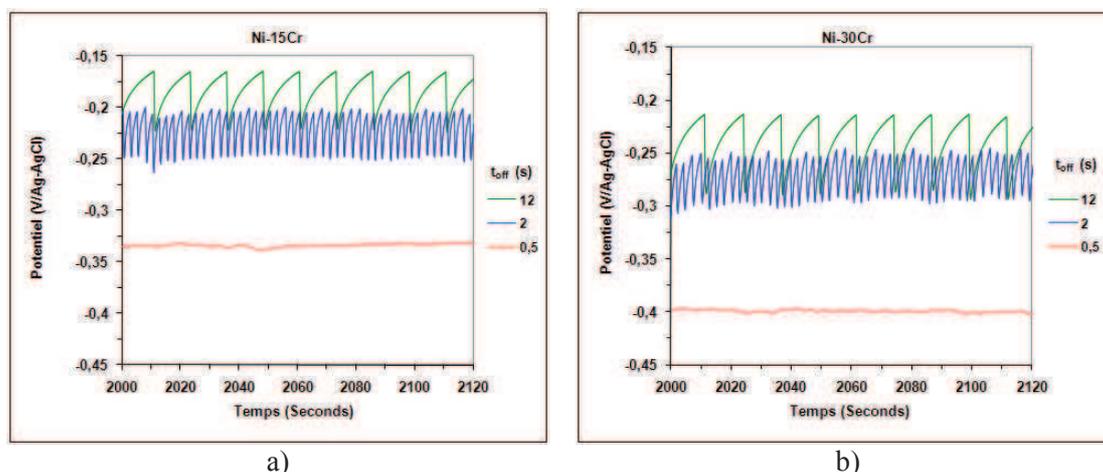
Rappelons que  $t_{lat1}$  est le temps de latence correspondant aux essais de frottement continu,  $t_{lat1} = t_{rot} = 0,5$  s.

Contrairement aux essais en régime de frottement continu, qui génère du point de vue électrochimique un état de la surface quasi – stationnaire permettant l’enregistrement des diagrammes d’impédance électrochimique sous frottement, en régime de frottement intermittent il n’est pas possible d’obtenir un tel état. La seule technique de mesure électrochimique in situ qu’elle est possible de mettre en œuvre est le suivi du potentiel libre en fonction du temps.

Dans la suite de ce paragraphe sont présentés les résultats des essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent pour les deux types d’alliages modèles Ni – Cr. D’abord sont présentés les résultats des essais obtenus utilisant une force normale de 1 N. Pour voir l’influence de la force normale durant les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent, on a réalisé des essais en appliquant une force normale de 10 N.

## V.1. Suivi du potentiel libre: frottement intermittent à 1 N

Pour illustrer l’effet du temps d’arrêt  $t_{off}$  sur la Figure 64 est présentée l’évolution du potentiel libre durant les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent et en régime de frottement continu en solution borée – lithiée pour les alliages modèles Ni – Cr.



**Figure 64: Evolution du potentiel libre au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_r = 0,5$  s,  $t_{off} = 0$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_r = 0,5$  s,  $t_{off} = 2$  s ou 12 s: a) alliage modèle Ni – 15Cr, b) alliage modèle Ni – 30Cr.**

Au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu, la valeur du potentiel libre est stable au tour de  $-0,34$  V / Ag – AgCl pour l’alliage modèle Ni – 15Cr (Figure 64 a). Pour l’alliage modèle Ni – 30Cr la valeur du potentiel se stabilise au tour de –

0,4 V / Ag – AgCl (Figure 64 b). Par contre, durant les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent utilisant un temps d’arrêt de 2 s est observée une chute de la valeur du potentiel libre quand la force normale est appliquée sur un pas et une augmentation de la valeur du potentiel libre quand le frottement est arrêté, durant l’interpas.

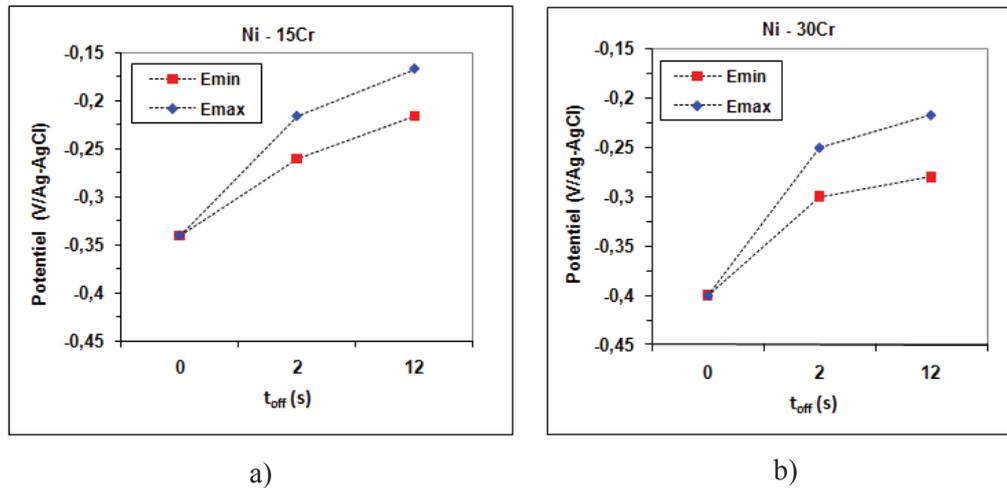


Figure 65: Evolution des valeurs du potentiel libre  $E_{min}$  et  $E_{max}$  en fonction du temps d’arrêt  $t_{off}$  au cours des essais de tribocorrosion en frottement continu ( $t_{off} = 0$  s) et en frottement intermittent ( $t_{off} = 2$  s et 12 s) : a) alliage modèle Ni -15Cr, b) alliage modèle Ni -30Cr.

Pour un temps d’arrêt de 2 s est enregistrée une fluctuation du potentiel entre  $-0,26$  et  $-0,22$  V / Ag – AgCl pour l’alliage modèle Ni – 15Cr. Pour l’alliage modèle Ni – 30Cr, pour le même temps d’arrêt a été enregistrée une fluctuation comprise entre  $-0,3$  et  $-0,25$  V / Ag – AgCl. En utilisant un temps d’arrêt de 12 s, une tendance similaire est observée. La variation du potentiel libre dans ce cas est comprise entre  $-0,22$  V et  $-0,17$  V / Ag – AgCl pour l’alliage modèle Ni – 15Cr et entre  $-0,28$  et  $-0,22$  V / Ag – AgCl pour l’alliage modèle Ni – 30Cr.

Ces variations du potentiel libre pour les deux types d’alliages modèles Ni – Cr révèlent la capacité des ceux types d’alliages à restaurer leur couche d’oxyde superficielle dans la trace de frottement entre des pas successifs. La Figure 65 présente les valeurs minimales  $E_{min}$  et maximales  $E_{max}$  des potentiels libres atteints pour chaque type d’alliage.  $E_{min}$  correspond à l’évolution du potentiel libre durant la période  $t_{rot}$  où le frottement est appliqué.  $E_{min}$  est donc à relier quelque part à la capacité de frottement d’endommager le film d’oxyde superficielle dans la trace de frottement.  $E_{max}$  correspond au comportement du potentiel libre durant le temps d’arrêt  $t_{off}$ .  $E_{max}$  est donc à relier quelque part à la capacité de restauration du film d’oxyde dans la trace d’usure.

Dans la Figure 65 a et Figure 65 b à  $t_{off} = 2$  s la valeur minimale du potentiel  $E_{min}$  enregistré au cours d'application de frottement pour les deux types d'alliages est supérieure à la valeur du potentiel enregistré à  $t_{off} = 0$  s qui correspond à la application du frottement en régime de frottement continu. Cela met en évidence le fait que le temps d'arrêt,  $t_{off} = 2$  s est suffisant pour permettre la restauration partielle du film passif dans la trace de frottement pour les deux types d'alliages modèles.

L'augmentation de la valeur d' $E_{min}$  pour  $t_{off} = 12$  s ainsi que l'augmentation du gradient  $\Delta E = E_{max} - E_{min}$  marque pour les deux types d'alliages modèles une importante restauration de la couche d'oxyde dans la trace d'usure durant ceux temps d'arrêt. La restauration du film passif peut continuer pour un  $t_{off} > 12$  s parce que les valeurs atteintes d' $E_{max}$  pour ce temps d'arrêt pour les deux types d'alliages sont inférieures à la valeur du potentiel libre atteint avant de lancer le frottement (voir Figure 48).

## V.2. Analyse d'usure à 1 N

Pour chacun des alliages et différents temps de latence  $t_{lat} = 0,5$  s, 2,5 s et 12,5 s le Tableau 17 présente l'usure totale mesurée par profilométrie 3 D et normée par le nombre de cycle.

**Tableau 17: Usure totale obtenue pour chacun des deux alliages modèles après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$  s et 12,5 s) à une force normale appliquée de 1 N, 10000 cycles et une vitesse de rotation du pion de 120 tours / minute.**

Alliages	$t_{lat}$	$W_t$
	(s)	( $\text{cm}^3/\text{cycle}$ )
Ni - 15Cr	0,5	1,66E-10
	2,5	4,66E-10
	12,5	6,02E-10
Ni - 30Cr	0,5	1,84E-10
	2,5	4,38E-10
	12,5	7,10E-10

On constate quel que soit la nature de l'alliage, une augmentation significative de l'usure à mesure que le temps de latence croît. Lorsque la teneur en Cr augmente, passant de 15 % à 30 % l'écart entre les usures respectives est d'autant plus marqué que le temps de latence est important. L'usure totale est en moyenne plus élevée sur l'alliage présentant la teneur en Cr la plus importante.

## **V.2.1. Approche qualitative de l'usure à 1 N**

Dans ce sous - chapitre est présenté et comparé, pour chaque alliage, le rôle joué par les précipités intra - granulaires et par la restauration partielle ou totale de la couche d'oxyde dans les traces de frottement. Pour cela on a mis en évidence la morphologie d'usure et ses conséquences sur les propriétés mécaniques des traces d'usure.

### **V.2.1.1. Cas de l'alliage Ni – 15Cr**

Pour l'alliage modèle Ni – 15Cr, les morphologies des traces d'usures qui ont été observées au microscope électronique à balayage après les essais en régime de frottement intermittent aux différents temps de latence et sous une force normale de 1 N sont présentées dans la Figure 66. Les observations ont été réalisées au milieu des traces de frottement.

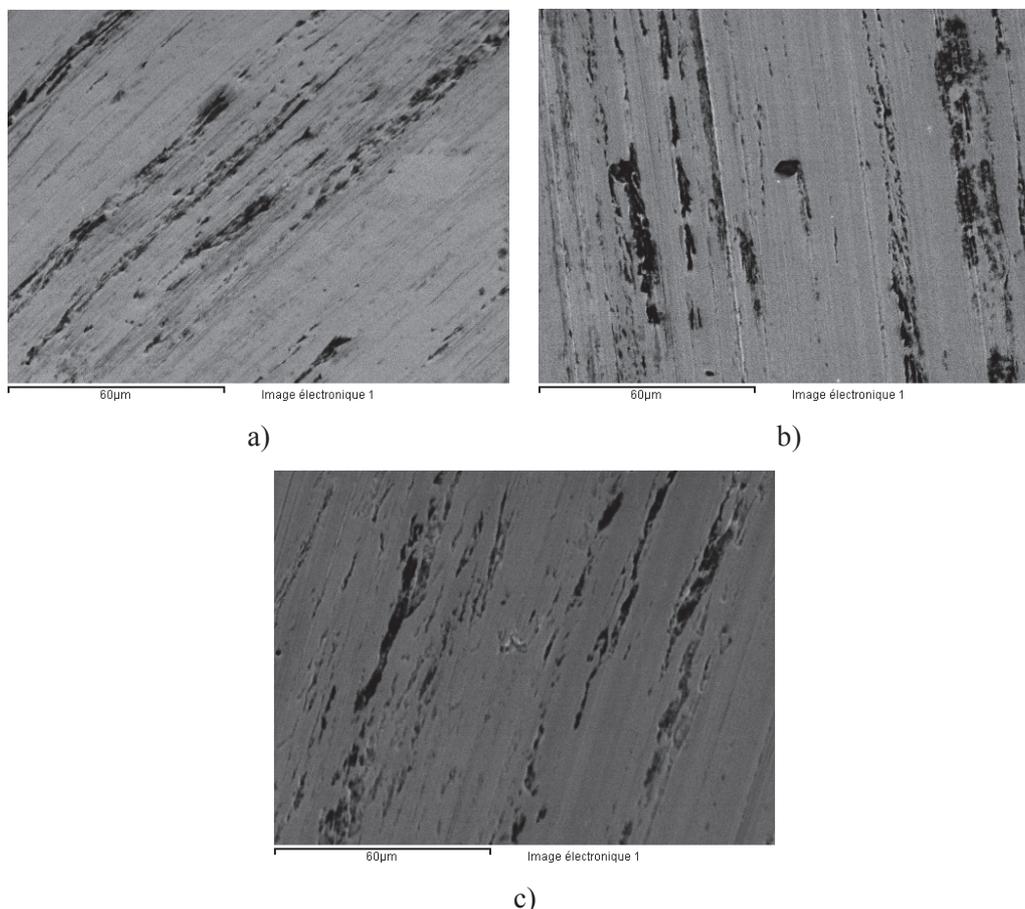
En analysant ces morphologies on note, que quel que soit le temps de latence, la présence des stries parallèles à la direction de frottement. Un tel comportement est semblable à celui observé dans les cas des essais en régime de frottement continu. Il confirme que nous sommes en présence d'un mécanisme d'usure de type abrasif [113], [115] et [116].

Jiang et al. [117] ont mis en évidence le fait que l'apparition des particules d'usure, du troisième corps correspond à la définition de la fatigue oligocyclique. Une particule d'usure est générée lorsque la résistance à la fatigue est atteinte à une amplitude de déformation plastique donnée. Dans le même travail a été montré que le taux d'enfoncement des particules abrasives sur la surface du deuxième corps contrôle également les modes d'enlèvement de la matière. En dessous d'une valeur critique d'enfoncement c'est l'usure mécanique par micro labourage qui prédomine et, quand l'enfoncement dépasse cette valeur critique, l'usure par micro labourage se transforme dans une usure par micro coupe.

La Figure 67 présente l'analyse d'une des particules responsables de la création de fins sillons dans la trace de frottement. Dans la Figure 67 a est présentée le résultat de l'analyse générale réalisée par sonde à dispersion d'énergie.

Dans la Figure 67 b, une analyse ponctuelle de la particule relève la présence du chrome comme élément principal, du nickel et de l'oxygène, ainsi que traces de carbone, d'aluminium et du titane, (spectre 2, Figure 67). La composition de la particule abrasive ressemble à celle des précipités intra - granulaires présentés sur la Figure 23.

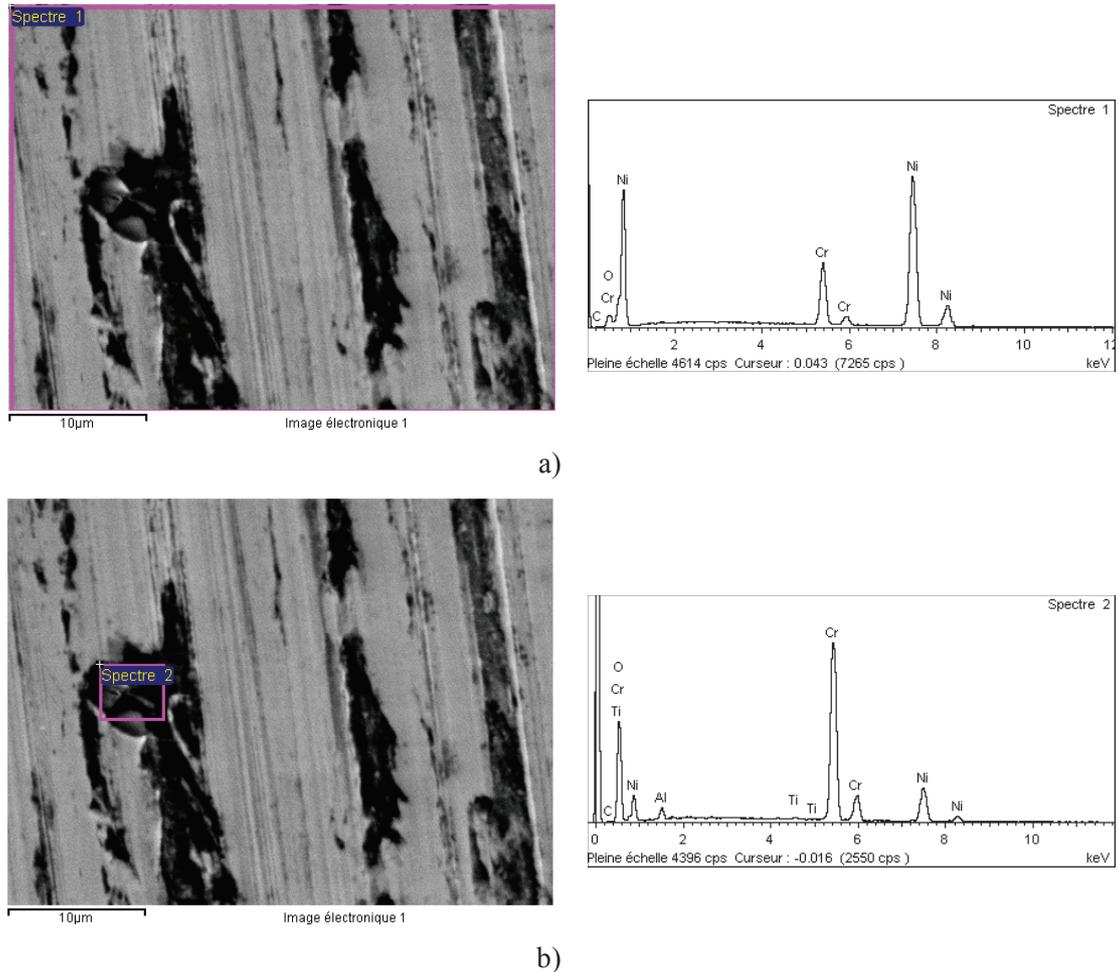
Les études effectués par Delabrouille [24] et Laghoutaris [25] ont montré que les mêmes types des précipités sont responsables pour la corrosion sous contrainte des alliages à base de Ni.



**Figure 66: Images de la trace d'usure obtenues au microscope électronique à balayage pour l'alliage modèle Ni - 15Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 1 N : a)  $t_{lat} = 0,5$  s, b)  $t_{lat} = 2,5$  s, c)  $t_{lat} = 12,5$  s.**

Dans leur travail, Landolt et al. [65] ont décrit l'effet du troisième corps pour les essais de tribocorrosion impliquant un frottement glissant entre deux corps solides en contact (un premier corps solide, une pièce céramique, inerte du point de vue électrochimique et mécanique et un deuxième corps solide, un matériau métallique passivable soumis simultanément aux réactions électrochimiques et aux sollicitations mécaniques). Les auteurs ont identifié comme troisième corps les débris provenant de la couche d'oxyde présente à la surface du matériau métallique passivable suite à l'arrachement de cette couche protectrice par une sollicitation mécanique. Selon les propriétés du troisième corps, les réactions

électrochimiques qui se déroulent à la surface du matériau peuvent accélérer l'usure mécanique des deux corps en contact. Le troisième corps apparait essentiellement grâce aux contacts successifs entre les deux antagonistes.



**Figure 67: Aspect d'une particule abrasive d'usure après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent pour l'alliage modèle Ni - 15Cr ( $F_n = 1$  N,  $t_{lat} = 2,5$  s).**

Les microtopographies 3 D présentées dans la Figure 68 et les paramètres surfacique : rugosité moyenne de la trace d'usure  $S_a$  et hauteur totale de la trace d'usure  $S_b$ , (voir Figure 69) complètent les informations concernant le mécanisme d'usure par abrasion observé au microscope électronique à balayage (voir figures 66 et 67).

Dans son travail Bingley [114] a lié la variation de la rugosité à la profondeur de pénétration des particules abrasives. Comme on peut l'observer dans la Figure 67, la restauration du film passif dans la trace de frottement durant le temps de latence tend à augmenter l'effet abrasif des précipités intra - granulaires déjà présents dans l'alliage.

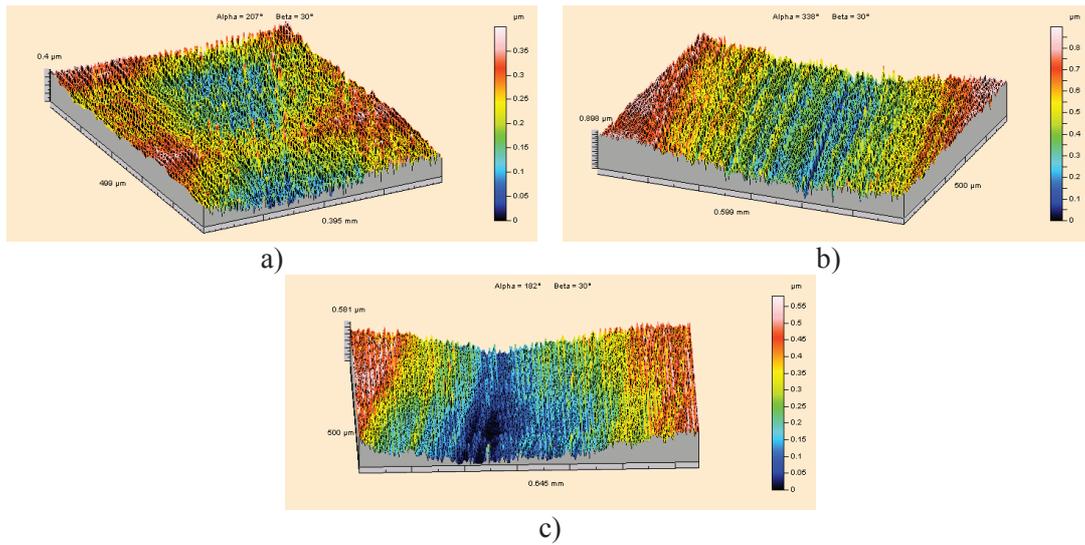


Figure 68: Topographies de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni - 15Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 1 N : a)  $t_{lat} = 0,5$  s, b)  $t_{lat} = 2,5$  s, c)  $t_{lat} = 12,5$  s.

L'augmentation avec le temps de latence des deux paramètres  $S_a$  (rugosité moyenne arithmétique) et  $S_t$  (hauteur totale de la trace d'usure) peut être attribuée à un endommagement plus sévère de la trace de frottement, par un mécanisme d'usure par abrasion provoqué par les précipités présents dans l'alliage modèle Ni - 15Cr et à la couche d'oxyde partiellement restaurée dans la trace de frottement.

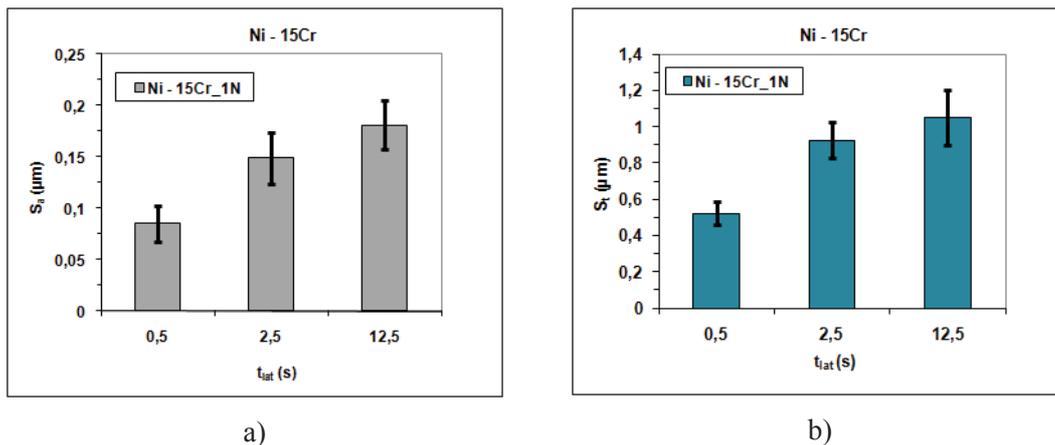


Figure 69: Influence du temps de latence sur a) rugosité moyenne de la trace d'usure b) hauteur totale de la trace d'usure sur l'alliage modèle Ni - 15Cr dans le cas des essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 1 N.

Pour compléter l'approche qualitative d'usure par tribocorrosion en régime de frottement intermittent, la Figure 70 présente l'évolution de la dureté dans la trace de frottement avec l'augmentation du temps de latence.

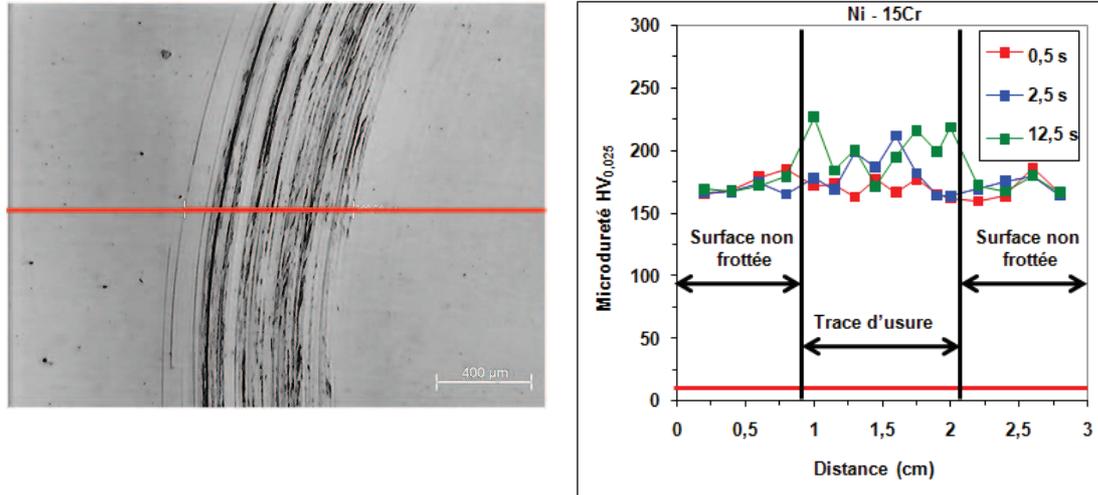


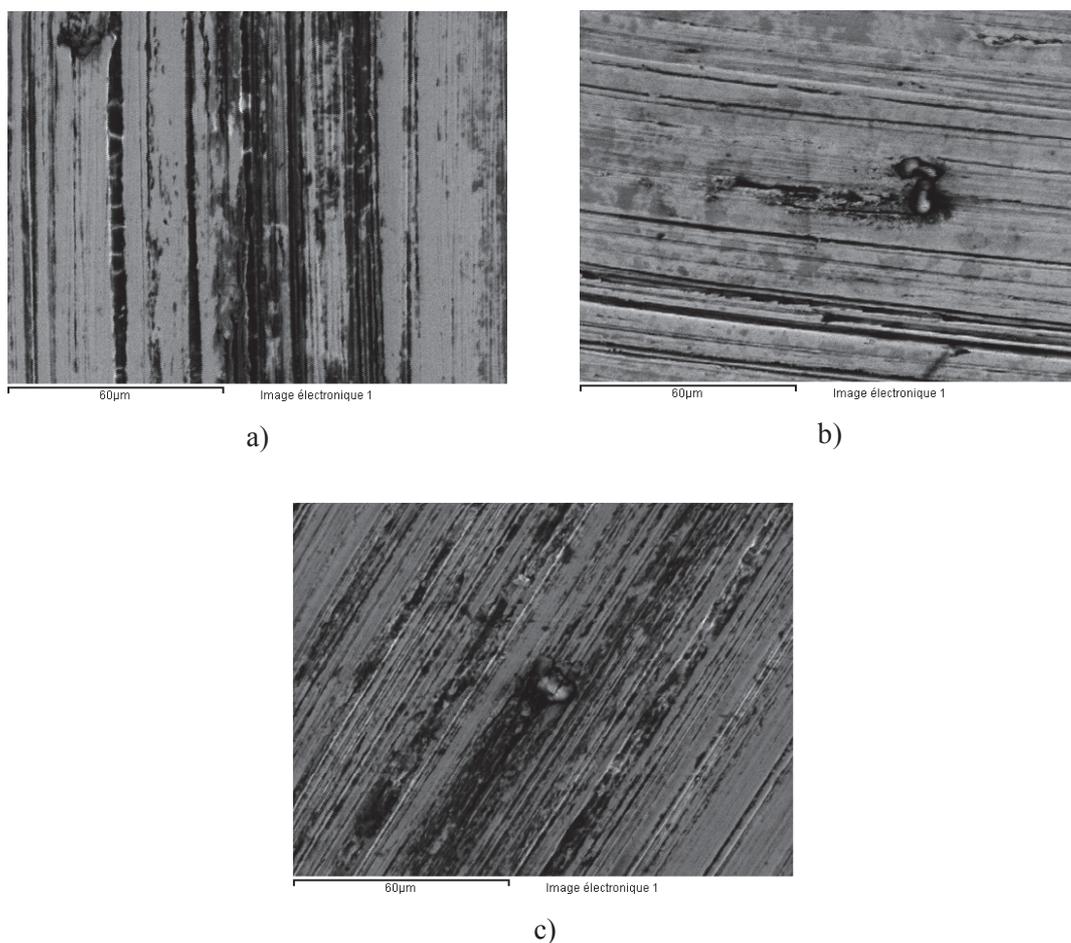
Figure 70: Profils de microdureté Vickers HV<sub>0,025</sub> relevé perpendiculairement à la piste après les essais de tribocorrosion en régime intermittent pour l'alliage modèle Ni - 15Cr (Fn = 1 N).

On remarque que l'augmentation du temps de latence n'a pas d'effet sur la zone non frottée mais elle génère une légère croissance de la dureté et par conséquent de l'écrouissage de la trace de frottement. L'augmentation du taux d'écrouissage avec le temps de latence confirme le fait que durant les essais en régime de frottement intermittent, la restauration même partielle du film passif sur la surface frottée peut parfois modifier non seulement la composante mécanique de l'usure mais également au niveau local, les cinétiques de dissolution et de passivation qui peuvent éventuellement être sensibles à l'état des contraintes résiduelles et à leur distribution régnant dans la trace de frottement.

### V.2.1.2 Cas de l'alliage Ni - 30Cr

Pour l'alliage modèle Ni - 30Cr, les morphologies des traces d'usures qui ont été observées au microscope électronique à balayage après les essais en régime de frottement intermittent aux différents temps de latence et sous une force normale de 1 N sont présentées dans la Figure 71. Les observations ont été réalisées au milieu des traces de frottement.

On remarque que, le mécanisme d'usure par abrasion constaté pour l'alliage modèle Ni - 30Cr, est de la même nature que celui observé sur l'alliage modèle Ni - 15Cr.



**Figure 71: Micrographies de la trace d'usure obtenues au microscope électronique à balayage pour l'alliage modèle Ni - 30Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 1 N : a)  $t_{lat} = 0,5$  s, b)  $t_{lat} = 2,5$  s, c)  $t_{lat} = 12,5$  s.**

Dans la Figure 72, qui est un grandissement de la Figure 71 c on observe plus en détail une des particules responsables de la création de fins sillons dans la trace de frottement.

Une analyse ponctuelle de la particule relève que la composition de la particule abrasive (voir Figure 72 b) ressemble à celle des précipités intra - granulaires analysés à la Figure 23 f. Des traces de zirconium ont été identifiées seulement dans les carbures de chrome endommagés par le passage du pion et non pas dans le reste de la trace de frottement. Ce mécanisme a été déjà identifié précédemment pour les essais en régime de frottement continu pour ce type d'alliage.

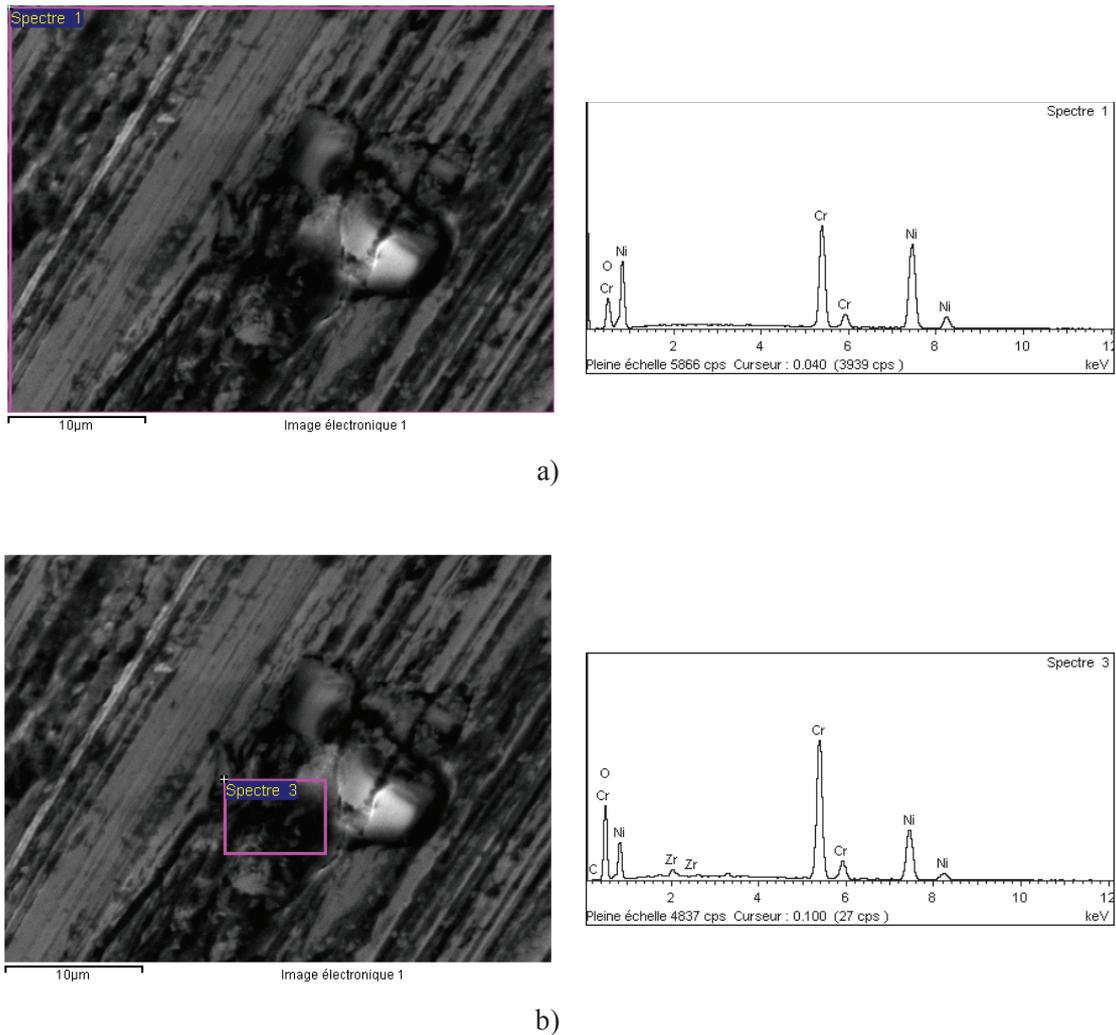


Figure 72: Aspect d'une particule abrasive d'usure après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent pour l'alliage modèle Ni - 30Cr ( $F_n = 1 \text{ N}$ ,  $t_{\text{lat}} = 2,5 \text{ s}$ ).

Les microtopographies 3 D de la Figure 73 complètent les informations concernant le mécanisme d'usure par abrasion obtenues en microscopie électronique à balayage (voir figures 71 et 72). On peut observer que l'augmentation du temps de latence conduit à des sillons plus profonds suite à l'endommagement abrasif par micro labourage.

La perturbation plus accentuée de la trace d'usure, due à l'augmentation du temps de latence durant les essais en régime de frottement intermittent, est mise en évidence également dans la Figure 74, par l'augmentation des deux paramètres surfaciques  $S_a$  et  $S_t$  avec le temps de latence.

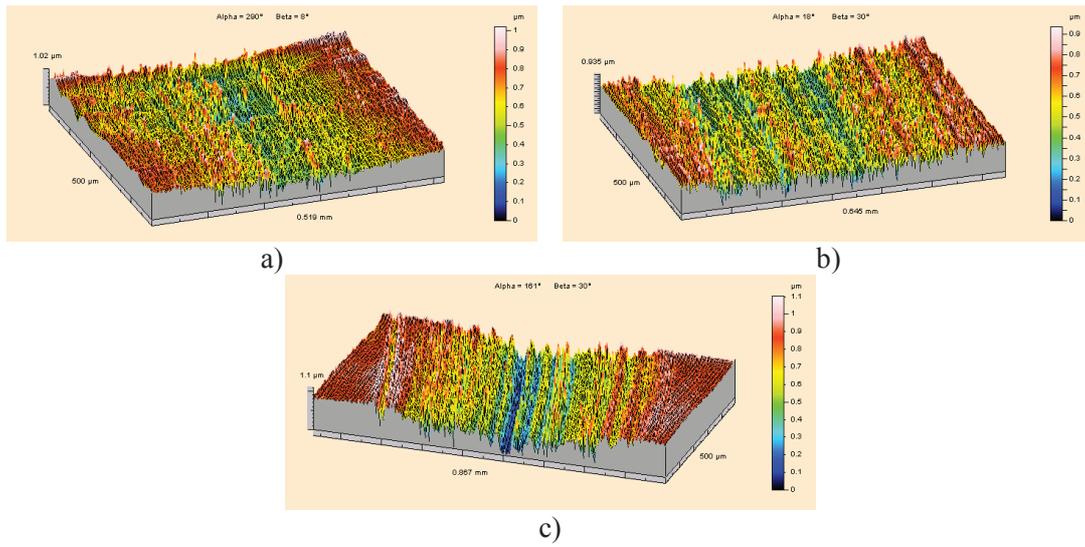


Figure 73: Topographies de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni - 30Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 1 N : a)  $t_{lat} = 0,5$  s, b)  $t_{lat} = 2,5$  s, c)  $t_{lat} = 12,5$  s.

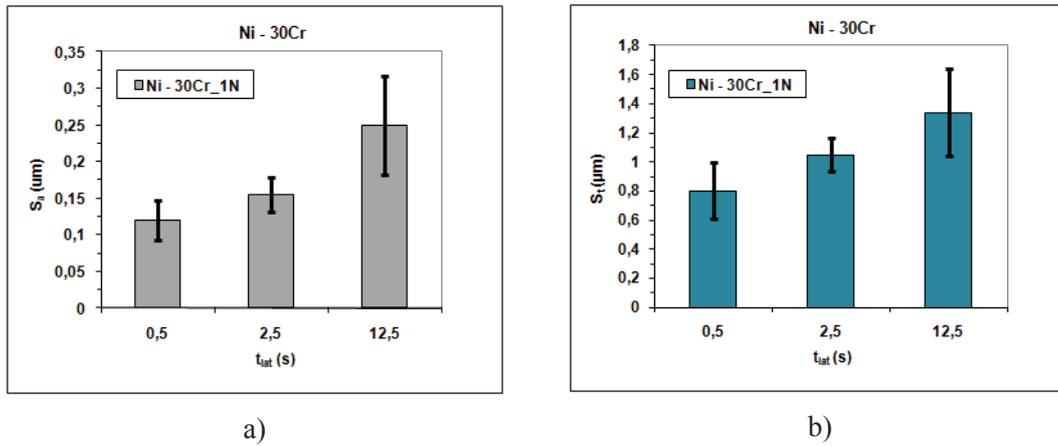
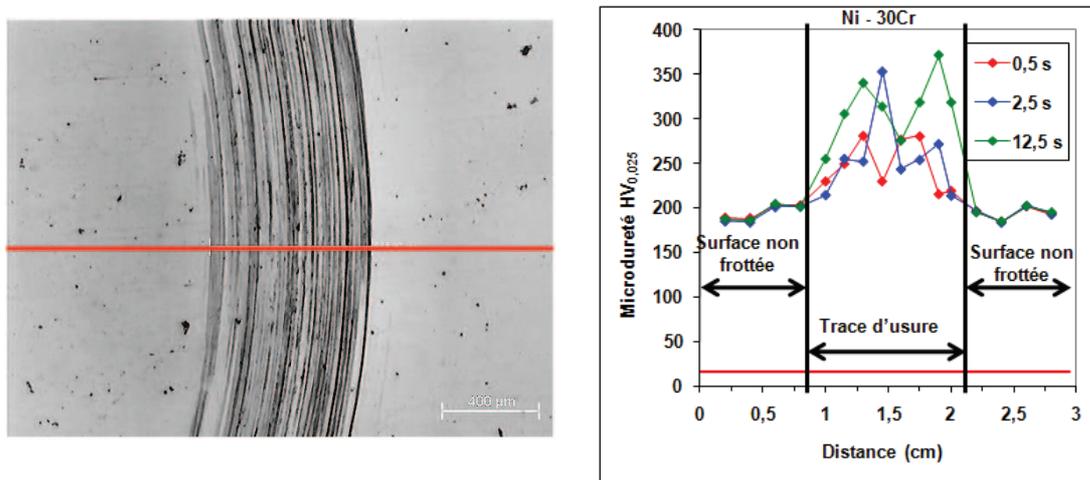


Figure 74: Influence du temps de latence sur a) rugosité moyenne de la trace d'usure b) hauteur totale de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni - 30Cr dans le cas des essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 1 N.

Comme pour l'alliage Ni - 15Cr, entre les valeurs de la rugosité moyenne  $S_a$  et de la hauteur totale de la surface  $S_t$  déterminées pou l'alliage modèle Ni - 30Cr existe aussi une relation de linéarité avec l'augmentation du temps de latence. Pour l'alliage modèle Ni - 30Cr, les valeurs des deux paramètres caractérisant la topographie de la surface sont plus

élevés durant les essais intermittents à une force normale appliquée de 1 N, indiquant une usure mécanique par micro labourage plus sévère.

Pour compléter l'approche qualitative d'usure par tribocorrosion en régime de frottement intermittent, la Figure 75 présente l'évolution de la dureté dans la trace de frottement avec l'augmentation du temps de latence.



**Figure 75: Profils de microdureté Vickers  $HV_{0,025}$  relevé perpendiculairement à la piste après les essais de tribocorrosion en régime intermittent pour l'alliage modèle Ni – 30Cr ( $F_n = 1$  N).**

Comme pour l'alliage modèle Ni – 15Cr on remarque pour l'alliage modèle Ni – 30Cr que le temps de latence n'influence pas la microdureté sur la zone non affectée par le frottement, mais que son effet, par contre se marque fortement sur la zone de frottement. L'augmentation de la dureté avec le temps de latence signifie que l'écrouissage déjà constaté lors des essais en régime de frottement continu tend à augmenter avec le temps de latence. Comme évoqué précédemment, selon l'état des contraintes résiduelles, son niveau et sa distribution au sein de la trace de frottement, les cinétiques des réactions électrochimiques qui se déroulent à la surface du matériau peuvent être affectées et bien que le matériau soit d'une dureté plus élevée accélérer l'usure mécanique des deux corps en contact.

## **V.2.2. Approche quantitative de l'usure à 1 N**

L'approche développée dans ce sous - chapitre a pour objectif d'analyser l'influence du phénomène de passivation – dépassivation dans la trace de frottement pendant le processus d'usure.

L'analyse de l'usure repose sur la décomposition de l'usure totale que traduit l'équation (38) et sur la démarche d'exploitation des résultats obtenus dans le cadre du protocole d'essais détaillée au sous – chapitre **II.3.6**.

Les essais intermittents ont été réalisés pour deux valeurs des temps d'arrêts,  $t_{off} = 2$  s et  $t_{off} = 12$  s. On dispose donc des résultats correspondant à trois valeurs différentes du temps de latence  $t_{lat}$  :

- $t_{lat1} = 0,5$  s pour  $t_{off} = 0$  (frottement continu).
- $t_{lat2} = 2,5$  s pour  $t_{off} = 2$  s.
- $t_{lat3} = 12,5$  s pour  $t_{off} = 12$  s.

### V.2.2.1. Cas de l'alliage Ni – 15Cr

Les résultats de l'exploitation des mesures relatives pour l'alliage Ni - 15Cr sont détaillés au Tableau 18.

**Tableau 18: Composantes de l'usure obtenues pour l'alliage modèle Ni - 15Cr pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$  s et  $12,5$  s) pour une force normale appliquée de 1 N, une durée d'essai de 10000 cycles et une vitesse de rotation du pion de 120 tours / minute.**

$t_{lat}$ (s)	$A_{trmin}$ ( $cm^2$ )	$A_{trmax}$ ( $cm^2$ )	$A_{act}$ ( $cm^2$ )	$A_{repass}$ ( $cm^2$ )	$W_t$ ( $cm^3/cycle$ )	$W_{act}^c$ ( $cm^3/cycle$ )	$W_{act}^m$ ( $cm^3/cycle$ )	$W_{repass}^c$ ( $cm^3/cycle$ )	$W_{repass}^m$ ( $cm^3/cycle$ )
0,5	0,0533	0,130	0,092	-	1,66E-10	5,78E-11	1,08E-10	-	-
2,5	0,0533	0,194	0,124	0,26E-03	4,66E-10	1,26E-10	1,46E-10	0,55E-15	1,94E-10
12,5	0,0533	0,205	0,128	1,29E-03	6,02E-10	2,12E-10	1,51E-10	2,89E-15	2,39E-10

Ces résultats sont représentés sous forme graphique dans la Figure 76. La contribution de la composante  $W_{repass}^c$  n'apparaît pas car sa valeur est dans tous les cas de l'ordre d'un million de fois plus petite que celles des autres composantes.

Les valeurs de  $W_{act}^c$  pour les essais intermittents ont été calculées conformément au principe exposé dans le sous – chapitre **II.3.5**. La valeur de  $W_{act}^c$  augmente donc avec le temps de latence proportionnellement à  $t_{lat}^{(1-p)}$ .

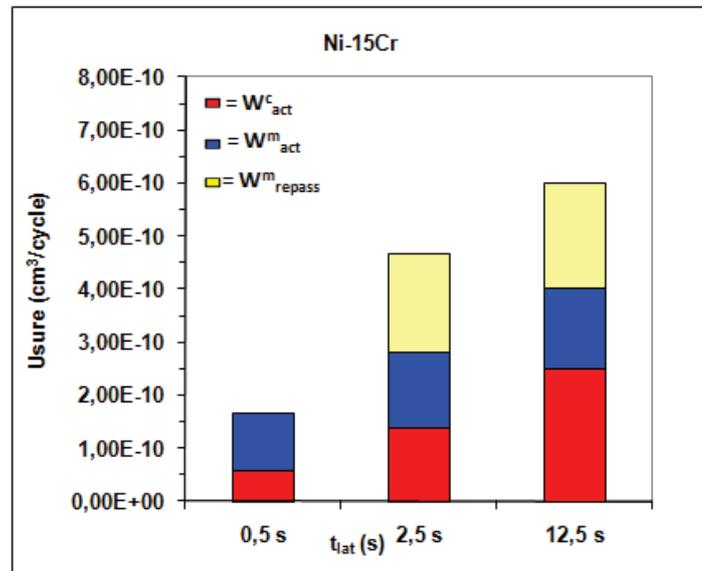


Figure 76: Contributions respectives des différents composantes de l'usure totale de l'alliage Ni - 15Cr pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$  s et 12,5 s) pour une force normale appliquée de 1N et une vitesse de 120 tours par minute.

Les composantes  $W_{act}^m$  et  $W_{repass}^m$  augmentent également avec le temps de latence ce qui traduit une contribution croissante de l'usure mécanique globale. Comme indiqué au sous - chapitre II.3.6., on peut s'intéresser aux usures spécifiques et particulièrement à l'usure mécanique spécifique du film passif reconstitué dans la trace de frottement  $w_{repass}^m$  qui caractérise la résistance à l'usure du film passif. Les rapports  $K_c$  et  $K_m$  définis également au sous - chapitre II.3.6., permettent aussi de comparer les contributions de la corrosion et de l'usure mécanique d'une part ainsi que les résistances à l'usure du substrat par rapport à celle du film passif. Les valeurs des ces différentes grandeurs sont rassemblées dans le Tableau 19.

On constate que l'usure mécanique du film passif tend à décroître lorsque le temps de latence augmente ce qui signifie que le film est d'autant plus résistant que le temps de latence est long.

Egalement, on observe une diminution de  $K_c$  entre  $t_{lat} = 0,5$  et 2,5 s puis une augmentation du rapport  $K_c$  avec  $t_{lat}$  entre les valeurs de  $t_{lat} = 2,5$  et 12,5 s, ce qui traduit cette fois une contribution croissante de l'usure corrosive par rapport à l'usure d'origine purement mécanique. Des résultats à des valeurs plus élevées de  $t_{lat}$  seraient nécessaires pour confirmer l'augmentation de la contribution relative de l'usure corrosive dans l'usure totale.

**Tableau 19: Usure mécanique spécifique du film passif,  $w_{repass}^m$  et rapports  $K_c$  et  $K_m$  calculés pour l'alliage modèle Ni – 15Cr, pour différents temps de latence, pour une force normale appliquée de 1 N, 10000 cycles et une vitesse de rotation du pion de 120 tours / minute.**

$t_{lat}$ (s)	$w_{repass}^m$ (cm/cycle)	$K_c$	$K_m$
0,5	-	5,34E-01	
2,5	7,49E-07	3,71E-01	1,56E-03
12,5	1,85E-07	5,44E-01	6,32E-03

Le rapport  $K_m$  est lui aussi inférieur à 1, ce qui s'interprète par une meilleure résistance à l'usure mécanique du substrat par rapport à celle du film. On note de plus que le rapport  $K_m$  augmente avec  $t_{lat}$  ce qui peut être attribué principalement à la diminution de l'usure mécanique spécifique,  $w_{repass}^m$  du film passif.

Les interprétations données ci - dessus doivent cependant être considérées avec un oeil critique, dans la mesure où elles reposent sur un certain nombre d'hypothèses, présentées aux sous - chapitres **II.3.4.**, **II.3.5.** et **II.3.6.**, et dont certaines sont arbitraires.

Ainsi en est - il des hypothèses concernant le film passif : celui - ci est supposé se reconstituer dans son état original avant frottement sur une fraction  $A_{repass}$  de la surface telle que présentée dans l'hypothèse 5 du protocole de tribocorrosion, (équation 36).

Une telle hypothèse arbitraire ne peut pas représenter de manière réaliste sur le plan quantitatif la cinétique de repassivation de la surface. Au plan qualitatif, rien ne permet pas d'affirmer d'autre part que le film passif s'est effectivement reconstitué dans son état original sur une partie de la surface durant les essais intermittents.

On sait cependant que, pendant la période de latence, la densité de courant anodique d'oxydation diminue en tout point de la surface de la trace, et que cette diminution traduit une repassivation du métal nu par reconstitution progressive du film passif. La vision simplifiée du phénomène où on considère que le film avant frottement recouvre une grande partie de la surface, n'est pas en contradiction avec le processus qui se déroule effectivement à la surface et qui contrôle le comportement électrochimique de l'alliage pendant les essais.

Par contre, rien n'indique que l'hypothèse concernant la valeur de la fraction de surface repassivée formulée ci - dessus est acceptable et jusqu'où elle peut permettre d'interpréter les résultats. Pour cette raison, nous avons analysé comment les résultats des tableaux 18 et 19 ont été modifiés suite à l'utilisation de l'équation (36) comme:

$$\frac{A_{repass}}{A_{tr}} = \alpha \frac{t_{lat}}{t_{reac}} \tag{64}$$

Si on refait les calculs précédents avec différentes valeurs pour  $\alpha$ , par exemple  $\alpha = 1 ; 5 ; 10 ; 20 \dots$ , on observe évidemment une modification des valeurs des différentes composantes de l'usure et d'autres grandeurs ( $w^m_{repass}$ ,  $K_c$ ,  $K_m$ ), mais les conclusions que peuvent être tirées sur l'ordre de grandeur relatif et sur l'évolution de ces grandeurs caractéristiques de l'usure ne sont pas modifiées.

### V.2.2.2. Cas de l'alliage Ni – 30Cr

Les résultats relatifs à l'alliage modèle Ni - 30Cr concernant les composantes à l'usure sont rassemblés dans le Tableau 20. Les calculs ont été faits de la même manière que pour l'alliage modèle Ni - 15Cr, en prenant les valeurs des paramètres : masse volumique, masse atomique et nombre d'oxydation équivalents, relatives à l'alliage avec une teneur en chrome de 30 %. Pour le calcul de l'évolution de  $W^c_{act}$ , la même valeur du facteur  $1 - p$ , lié à l'agressivité de l'électrolyte a été conservée.

**Tableau 20: Composantes de l'usure obtenues pour l'alliage modèle Ni - 30Cr pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$  s et  $12,5$  s) pour une force normale appliquée de 1 N, une durée d'essai de 10000 cycles et une vitesse de rotation du pion de 120 tours / minute.**

$t_{lat}$ (s)	$A_{trmin}$ ( $cm^2$ )	$A_{trmax}$ ( $cm^2$ )	$A_{act}$ ( $cm^2$ )	$A_{repass}$ ( $cm^2$ )	$W_t$ ( $cm^3/cycle$ )	$W^c_{act}$ ( $cm^3/cycle$ )	$W^m_{act}$ ( $cm^3/cycle$ )	$W^c_{repass}$ ( $cm^3/cycle$ )	$W^m_{repass}$ ( $cm^3/cycle$ )
0,5	0,0536	0,16	0,107	-	1,84E-10	4,71E-11	1,37E-10	-	-
2,5	0,0536	0,198	0,125	0,25E-03	4,38E-10	8,97E-11	1,61E-10	0,36E-15	1,87E-10
12,5	0,0536	0,216	0,133	1,35E-03	7,10E-10	1,55E-10	1,71E-10	1,93E-15	3,84E-10

Ces résultats sont représentés sous forme graphique à la Figure 77.

Suivant les caractéristiques générales de l'évolution des composantes de l'usure avec le temps de latence, des commentaires similaires à ceux déjà donnés pour l'alliage Ni - 15 Cr peuvent être faits.

Outre l'augmentation de la composante d'usure corrosive du substrat  $W^c_{act}$ , on constate que l'usure mécanique du substrat  $W^m_{act}$ , ainsi que celle de la zone repassivée  $W^m_{repass}$  augmentent avec le temps de latence. La repassivation apparaît donc favoriser l'usure mécanique.

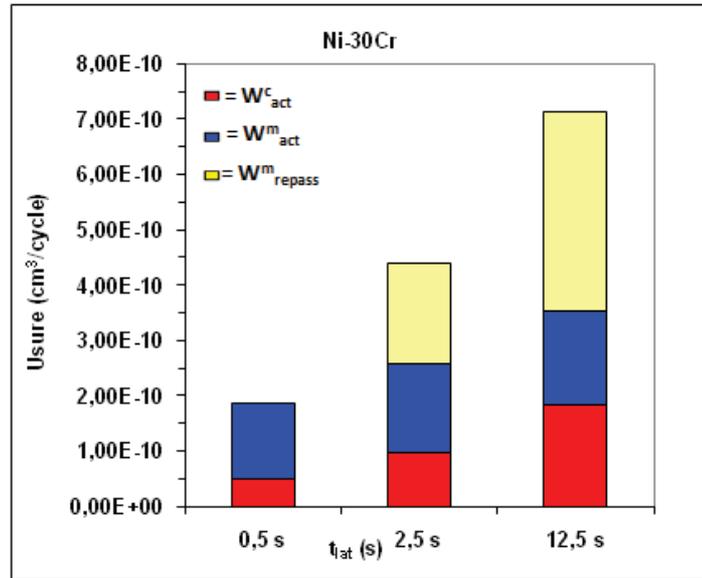


Figure 77: Contributions respectives des différents composantes de l'usure totale de l'alliage Ni-30Cr pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$  s et 12,5 s) pour une force normale appliquée de 1 N et une vitesse de 120 tours par minute.

Si on compare les résultats obtenues pour les deux alliages, on constate que l'usure corrosive  $W_{act}^c$ , reste légèrement plus faible pour l'alliage modèle Ni -30Cr pour tous les temps de latence. L'usure mécanique de la zone repassivée,  $W_{repass}^m$ , augmente plus vite avec le temps de latence que pour l'alliage modèle Ni – 15Cr.

Comme dans le cas précédent, on s'est intéressé à l'usure mécanique spécifique du film passif reconstitué dans la trace de frottement,  $w_{repass}^m$  et aux rapports  $K_c$  et  $K_m$ . Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 21.

Tableau 21: Usure mécanique spécifique du film passif  $w_{repass}^m$  et rapports  $K_c$  et  $K_m$  calculés pour l'alliage modèle Ni – 30Cr pour différents temps de latence, pour une force normale appliquée de 1 N, 10000 cycles et une vitesse de rotation du pion de 120 tours / minute.

$t_{lat}$ (s)	$w_{repass}^m$ (cm/cycle)	$K_c$	$K_m$
0,5	-	3,44E-01	
2,5	7,45E-07	2,58E-01	1,72E-03
12,5	2,84E-07	2,79E-01	4,51E-03

Comme dans le cas précédent de l'alliage modèle Ni – 15Cr, pour l'alliage modèle Ni - 30Cr, on constate une diminution de l'usure spécifique du film passif lorsque le temps de

latence augmente. Les valeurs de l'usure spécifique sont de même ordre de grandeur pour les deux alliages.

Le rapport  $K_c$  suit le même type de variation que dans le cas de l'alliage modèle Ni - 15Cr, mais ces valeurs sont plus importantes. La contribution relative de l'usure corrosive est donc plus faible pour l'alliage Ni - 30Cr. Si on compare, pour les deux alliages, les termes constituant le rapport, on constate que cela résulte à la fois d'une moins grande sensibilité à la corrosion et d'une plus grande sensibilité à l'usure mécanique pour l'alliage modèle Ni - 30Cr.

Comme dans le cas de l'alliage Ni - 15Cr, le rapport  $K_m$  est inférieur à 1, ce qui signifie que la résistance à l'usure mécanique du substrat est meilleure que celle du film. Le rapport  $K_m$  augmente également avec  $t_{lat}$ , principalement, à cause de la diminution de l'usure spécifique  $w_{repass}^m$ , du film passif.

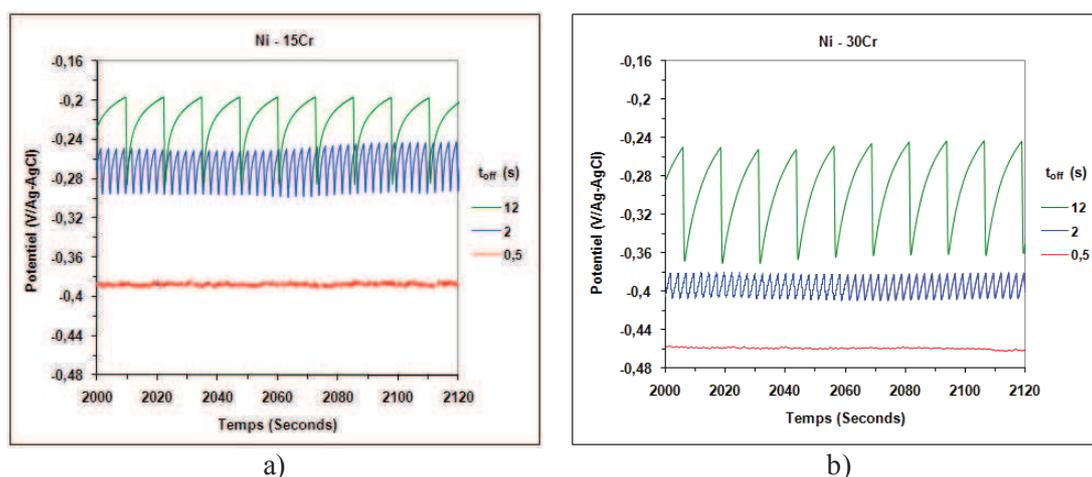
Comme dans le cas précédent, ces interprétations ne dépendent pas sur le plan qualitatif des hypothèses adoptées sur le pourcentage de la surface repassivée en fonction du temps de latence.

Le comportement des deux alliages dans des conditions tribologiques identiques est donc similaire. L'usure totale  $W_t$ , reste de même ordre de grandeur pour toutes les valeurs du temps de latence. La contribution de l'usure électrochimique reste, en tous les cas minoritaire par rapport à celle de l'usure mécanique totale (substrat + zone repassivée). Cette contribution relative de l'usure corrosive semble légèrement plus faible, ce qui correspond à une usure corrosive moins importante et à une usure mécanique plus élevée pour l'alliage modèle Ni -30Cr, par rapport à l'alliage modèle Ni - 15Cr. On pourrait interpréter ce résultat par un film passif plus protecteur contre la corrosion qui se forme sur l'alliage modèle Ni - 30Cr et qui est favorisé par sa teneur en chrome plus élevée, mais cet alliage résiste moins bien à l'usure mécanique, sans que cela puisse être attribué de manière significative à de moins bonnes propriétés mécaniques du film lui - même.

Pour une force normale de 1 N, le mécanisme de tribocorrosion des deux alliages dans la solution borée - lithiée semble donc être identique et leurs cinétiques assez voisines, avec une contribution prédominante de l'usure mécanique dans les deux cas, faisant intervenir une forte abrasion, ceci malgré la faible valeur de la pression de contact associée à la force normale appliquée. L'augmentation de l'usure mécanique avec le temps de latence, ainsi que l'augmentation concomitante de la rugosité de la trace d'usure indique que le phénomène de reconstitution du film sur la surface frottée joue un rôle dans le mécanisme de l'usure mécanique en renforçant l'abrasion.

### V.3. Suivi du potentiel libre : frottement intermittent à 10 N

L'évolution du potentiel libre en régime de frottement intermittent est présentée dans la Figure 78 pour les deux alliages modèles Ni – Cr en solution borée – lithiée. En appliquant une force normale de 10 N au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu, le potentiel libre se stabilise au tour de  $-0,39$  V / Ag – AgCl pour l'alliage modèle Ni – 15Cr (Figure 78 a). Pour l'alliage modèle Ni – 30Cr le potentiel est stable au tour de  $-0,46$  V / Ag – AgCl (Figure 78 b). Pour les essais en régime de frottement continu à une force normale appliquée de 10 N, les valeurs du potentiel libre des deux alliages modèles ont diminuées par rapport aux valeurs du potentiel libre obtenues à une force normale appliquée de 1 N. Cela, peut indiquer une usure totale plus élevée résultant des essais effectués en régime de frottement continu à une force normale appliquée de 10 N.



**Figure 78: Evolution du potentiel libre au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_r = 0,5$  s,  $t_{off} = 0$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_r = 0,5$  s,  $t_{off} = 2$  s où 12 s: a) alliage modèle Ni – 15Cr, b) alliage modèle Ni – 30Cr.**

Le phénomène de passivation – depassivation est mis en évidence par la chute du potentiel libre vers des valeurs cathodiques durant le temps d'application de la force normale, (pas  $t_{rot} = 0,5$  s) et l'augmentation du potentiel libre vers des valeurs anodiques, durant le temps d'arrêt de frottement (l'interpas  $t_{rot} = 2$  s et 12 s).

Pour l'alliage modèle Ni – 15Cr à un temps d'arrêt de 2 s est observée une variation de la valeur du potentiel libre comprise entre  $-0,3$  et  $-0,25$  V / Ag – AgCl. Pour l'alliage modèle Ni – 30Cr pour le même temps d'arrêt a été enregistrée une fluctuation du potentiel comprise entre  $-0,41$  et  $-0,38$  V / Ag – AgCl. Pour le deuxième temps d'arrêt  $t_{off} = 12$  s la variation du

potentiel libre est comprise entre  $-0,28$  et  $-0,2$  V / Ag - AgCl pour l'alliage modèle Ni - 15Cr et entre  $-0,37$  et  $-0,25$  V / Ag - AgCl pour l'alliage modèle Ni - 30Cr.

Comme dans le cas précédent (pour une force normale appliquée de 1 N), les variations du potentiel libre pour les deux types d'alliages Ni - Cr traduisent la capacité de ces alliages à restaurer leur couche d'oxydes superficielle dans la trace de frottement entre des pas successifs.

La Figure 79 présente les valeurs minimales  $E_{min}$  et maximales  $E_{max}$  des potentiels libres atteints pour chaque type d'alliage.  $E_{min}$  correspond à l'évolution du potentiel libre durant la période  $t_{rot}$ , où le frottement est appliqué.  $E_{min}$  est donc à relier quelque part à la capacité du frottement d'endommager le film d'oxyde superficiel dans la trace de frottement.  $E_{max}$  correspond au comportement du potentiel libre durant le temps d'arrêt  $t_{off}$ .  $E_{max}$  est donc à relier quelque part à la capacité de restauration du film d'oxyde dans la trace d'usure.

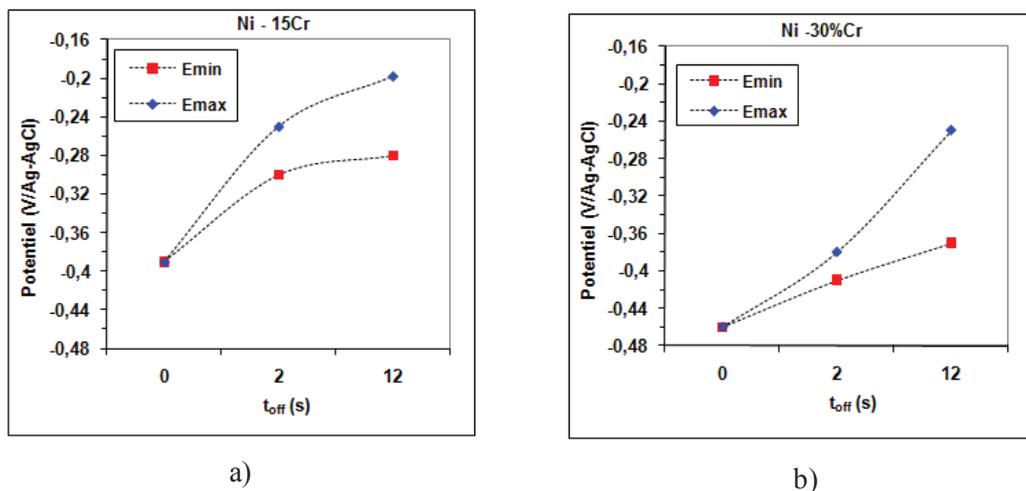


Figure 79: Evolution des valeurs du potentiel libre  $E_{min}$  et  $E_{max}$  en fonction du temps d'arrêt  $t_{off}$  au cours des essais de tribocorrosion en frottement continu ( $t_{off} = 0$  s) et en frottement intermittent ( $t_{off} = 2$  s et 12 s) : a) alliage modèle Ni -15Cr, b) alliage modèle Ni -30Cr.

A la Figure 79 a et Figure 79 b pour  $t_{off} = 2$  s la valeur minimale du potentiel libre,  $E_{min}$ , enregistrée lors de l'application de frottement est pour les deux types d'alliages supérieure à la valeur du potentiel enregistré à  $t_{off} = 0$  s qui correspond à l'application de frottement en régime de frottement continu. Cela met en évidence comme précédemment, le fait que le temps d'arrêt  $t_{off} = 2$  s est suffisant pour permettre la restauration partielle du film passif dans la trace de frottement pour ces deux types d'alliages modèles bien que la force normale a été multipliée par un facteur 10. On remarquera également que les évolutions du potentiel libre

avec le temps de latence semblent suivre des lois d'évolution différentes en fonction de la teneur en Cr. Les valeurs du potentiel les plus élevées sont obtenues dans le cas de l'alliage modèle Ni -15Cr.

L'augmentation de la valeur  $E_{min}$  pour  $t_{off} = 12$  s ainsi que, l'augmentation du gradient  $\Delta E = E_{max} - E_{min}$  marque là encore une importante restauration de la couche d'oxyde dans la trace d'usure durant ces temps d'arrêt pour les deux types d'alliages modèles.

## V.4. Analyse d'usure à 10 N

Le Tableau 22 présente pour chacun des alliages et différents temps de latence  $t_{lat} = 0,5$  s, 2,5 s et 12,5 s, l'usure totale mesurée par profilométrie 3 D et normée par le nombre des cycles.

On constate pour l'alliage modèle Ni -15Cr une augmentation de l'usure à mesure que le temps de latence croît. Cette augmentation de l'usure relativement faible pour un temps de latence de 2,5 s est doublée sensiblement pour un temps de latence de 12,5 s. Concernant l'alliage modèle Ni - 30Cr le comportement est très différent. L'augmentation du temps de latence, à la précision près des mesures, semble rester sans effets marquants sur l'usure.

**Tableau 22: Usure totale obtenue pour chacun des deux alliages modèles après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$  s et 12,5 s) à une force normale appliquée de 10 N, 10000 cycles et une vitesse de rotation du pion de 120 tours / minute.**

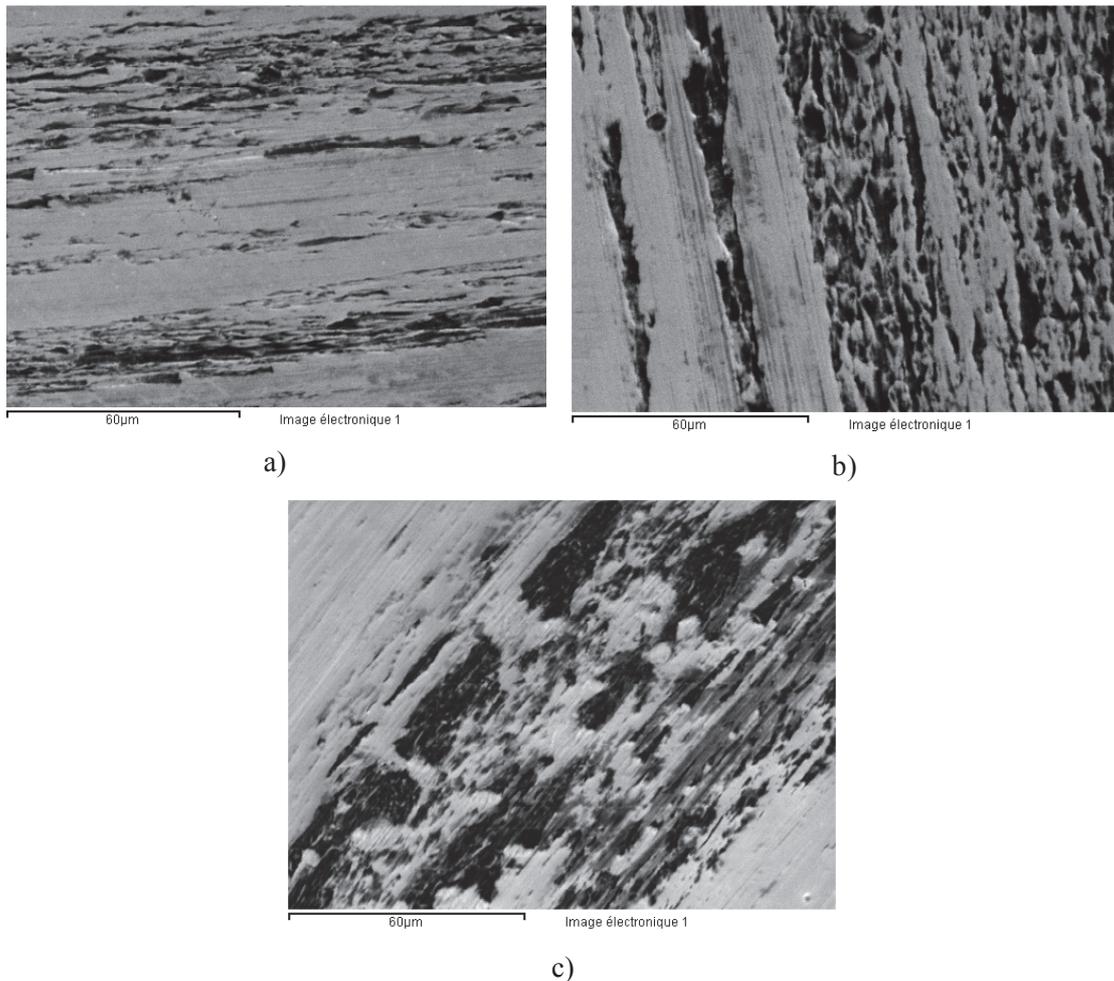
Alliages	$t_{lat}$	$W_t$
	(s)	( $cm^3/cycle$ )
Ni - 15Cr	0,5	6,85E-10
	2,5	11,00E-10
	12,5	14,72E-10
Ni - 30Cr	0,5	11,70E-10
	2,5	9,35E-10
	12,5	10,95E-10

### V.4.1. Approche qualitative de l'usure à 10 N

Dans ce sous - chapitre est présenté et comparé pour chacun des alliages le rôle joué par les précipités intra - granulaires et la restauration partielle ou totale de la couche d'oxyde dans les traces de frottement sur la morphologie de l'usure observée et leur conséquences sur les propriétés mécaniques des traces d'usure.

#### V.4.1.1. Cas de l'alliage Ni – 15Cr

Pour l'alliage modèle Ni – 15Cr, les morphologies des traces d'usures qui ont été observées au microscope électronique à balayage après les essais en régime de frottement intermittent aux différents temps de latence et sous une force normale de 10 N sont présentées dans la Figure 80. Les observations ont été réalisées au milieu des traces de frottement.

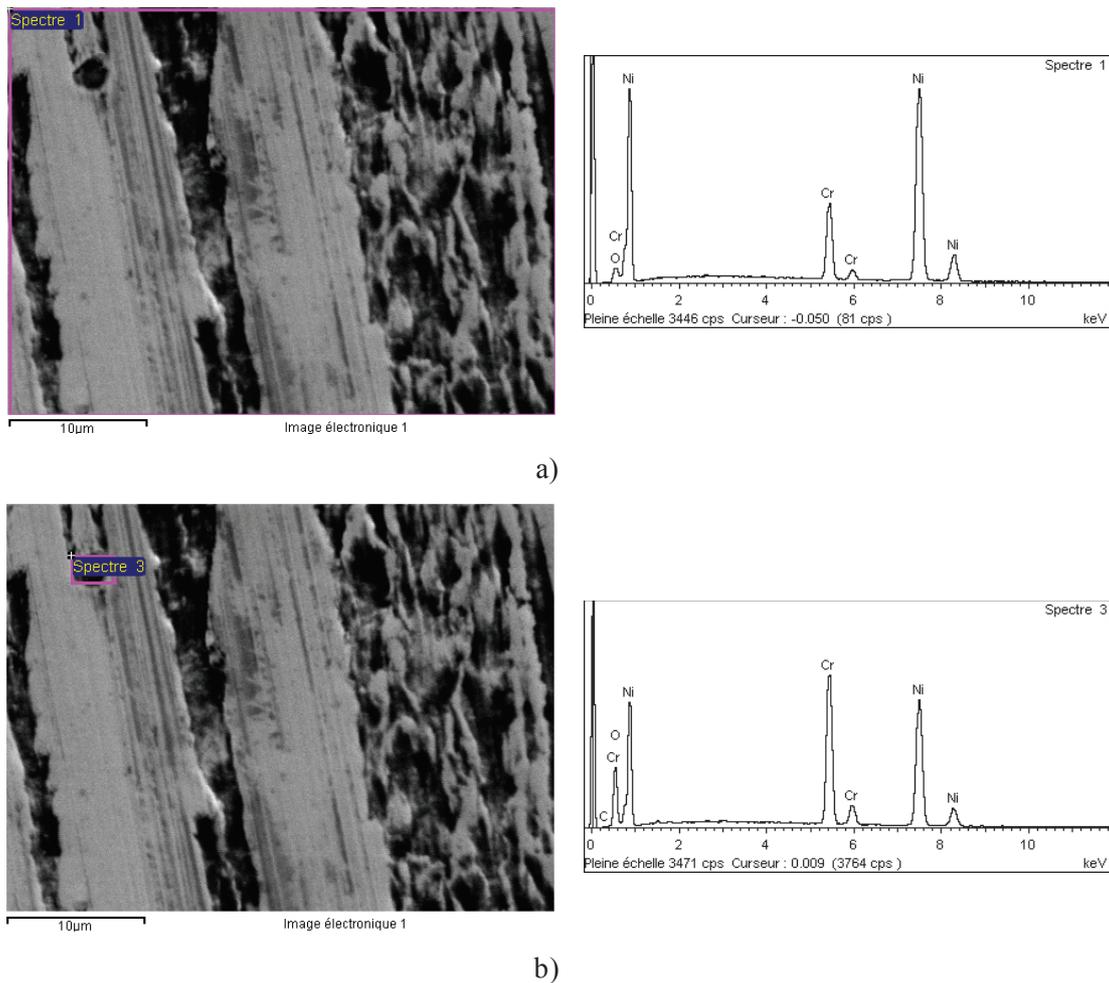


**Figure 80: Photos de la trace d'usure obtenues au microscope électronique à balayage pour l'alliage modèle Ni - 15Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 10 N : a)  $t_{lat} = 0,5$  s, b)  $t_{lat} = 2,5$  s, c)  $t_{lat} = 12,5$  s.**

En analysant ces morphologies on remarque, que quel que soit le temps de latence, la présence des stries parallèles à la direction du frottement. Il semble également qu'il y ait une amplification de ce phénomène avec le temps de latence. Un tel comportement, est semblable à celui observé dans les cas des essais en régime de frottement continu, comme lors des essais

intermittents réalisés sous la force normale de 1 N. Il confirme que nous sommes en présence d'un mécanisme d'usure mixte avec un effet abrasif fort au sens défini précédemment [113], [115] et [116]. Par endroits la présence d'adhésion a été observée.

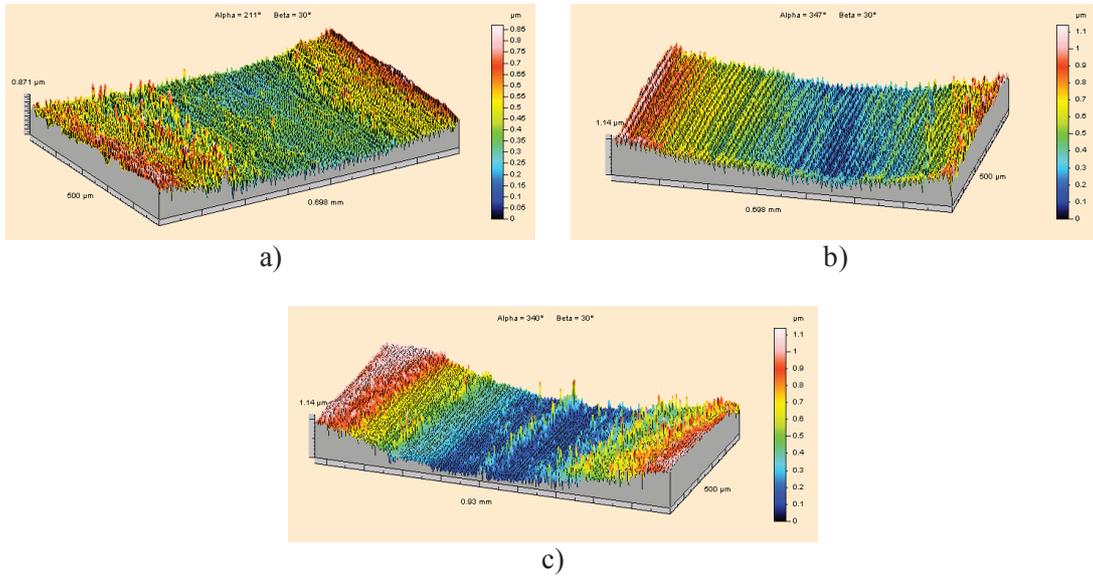
La Figure 81 présente la surface de la trace de frottement et l'analyse générale et ponctuelle par sonde à dispersion d'énergie réalisées au niveau des points référencés, spectre 1 pour la Figure 81 a et spectre 3 pour la Figure 81 b. Il n'est pas observé des différences significatives dans la composition de la trace par rapport à celle obtenues dans le cas de l'essai intermittent réalisé avec une force normale appliquée de 1 N.



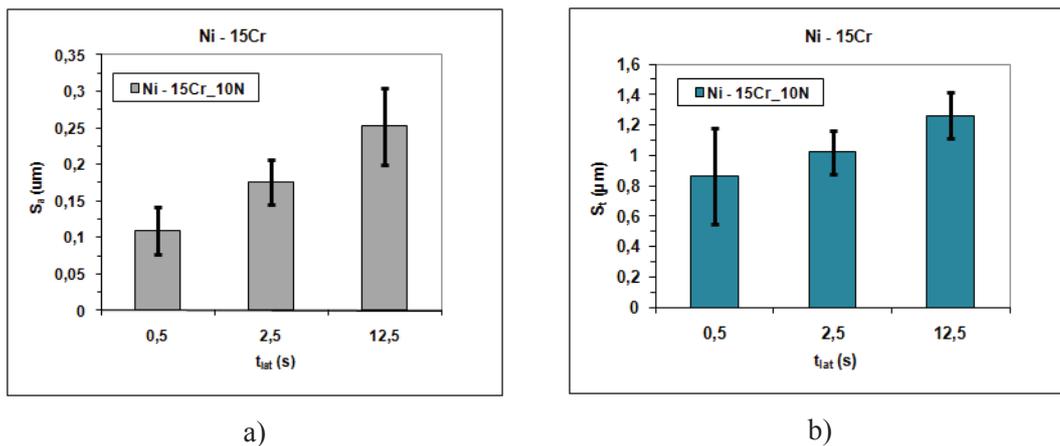
**Figure 81: Aspect d'une particule abrasive d'usure après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent pour l'alliage modèle Ni - 15Cr ( $F_n = 10$  N,  $t_{lat} = 2,5$  s).**

Les microtopographies 3 D de la Figure 82 présentent l'influence du temps de latence sur la morphologie de la trace d'usure concernant l'alliage modèle Ni -15Cr après les essais

intermittents sous une force normale appliquée de 10 N. On constate en particulier que la restauration du film passif dans la trace de frottement durant le temps de latence tend à augmenter l'effet abrasif des précipités intra - granulaires déjà présents dans l'alliage.



**Figure 82: Topographies de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni - 15Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 10 N : a)  $t_{lat} = 0,5$  s, b)  $t_{lat} = 2,5$  s, c)  $t_{lat} = 12,5$  s.**



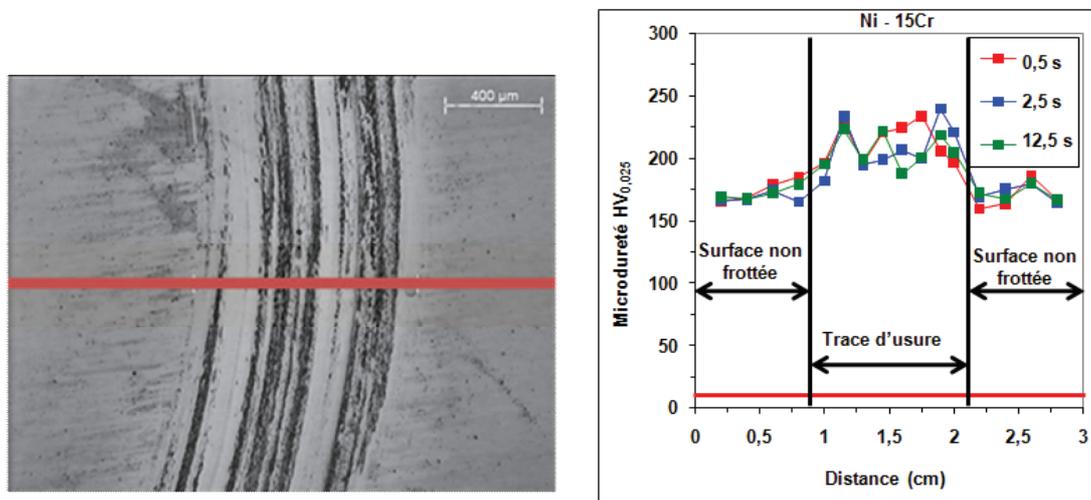
**Figure 83: Influence du temps de latence sur a) rugosité moyenne de la trace d'usure b) hauteur totale de la trace d'usure sur l'alliage modèle Ni - 15Cr dans le cas des essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 10 N.**

L'évolution de la rugosité moyenne  $S_a$  et de la hauteur totale de la surface  $S_t$  issues des traces de frottement de la Figure 82 ont été déterminées en fonction du temps de latence et sont présentés à la Figure 83.

L'augmentation, des paramètres avec le temps de latence peut être attribuée majoritairement à un endommagement de la trace de frottement par l'usure abrasive provoquée et / ou renforcée par les précipités présents dans l'alliage modèle et la couche d'oxyde partiellement restaurée dans la trace de frottement et ce malgré quelques zones d'usure adhésive. Bien que les valeurs déterminées par chacun des ces paramètres sont plus élevées à 10 N par rapport à 1 N, les évolutions linéaires avec le temps de latence, constatés pour ces paramètres sont de même nature que celles observées lors des essais intermittents sous une force normale, de 1 N.

Une telle similitude au niveau des évolutions confirme la permanence du même mécanisme d'usure prédominant quel que soit la force normale appliquée dans la fourchette 1 N – 10 N.

Pour compléter l'approche qualitative d'usure par tribocorrosion en régime de frottement intermittent, la Figure 84 présente l'évolution de la dureté dans la trace de frottement en fonction du temps de latence.

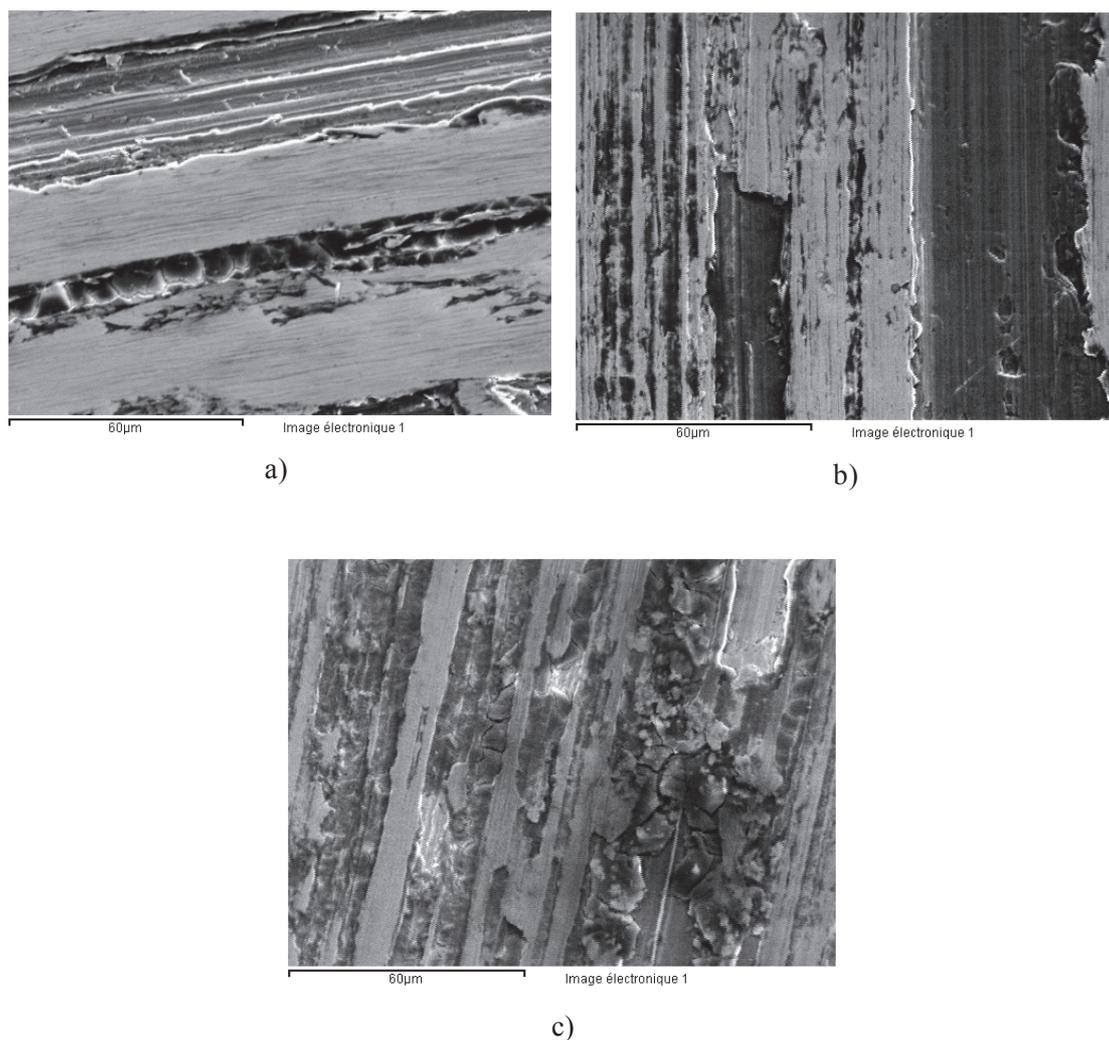


**Figure 84:** Profils de microdureté Vickers  $HV_{0,025}$  relevé perpendiculairement à la piste après les essais de tribocorrosion en régime intermittent pour l'alliage modèle Ni – 15Cr ( $F_n = 10$  N).

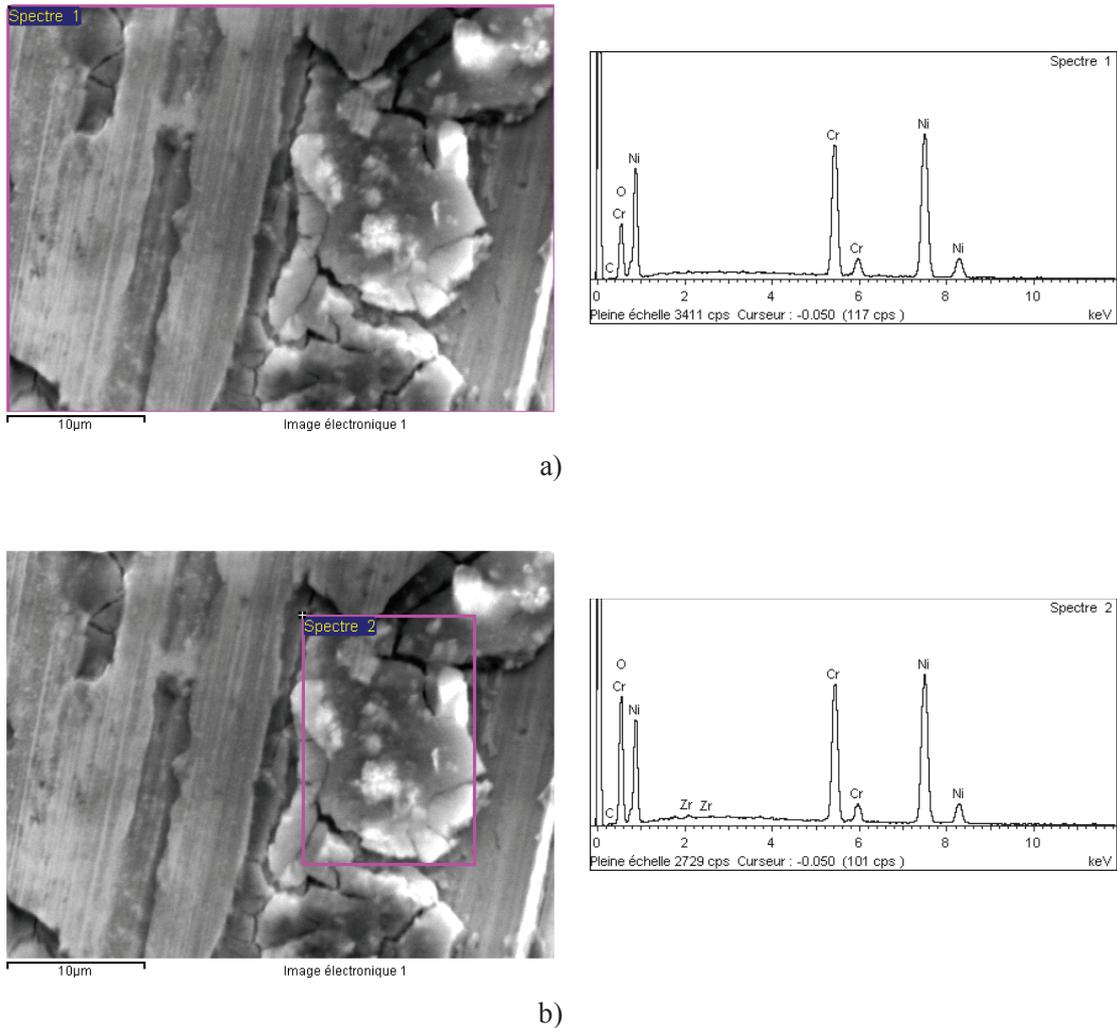
On constate que, la dureté n'est pas affectée par le temps de latence. La valeur moyenne de la dureté est cependant légèrement supérieure à celle mesurée sous une force normale de 1 N traduisant une augmentation du taux d'écrouissage de la trace de frottement.

#### V.4.1.2. Cas de l'alliage Ni – 30Cr

La Figure 85 présente pour l'alliage modèle Ni – 30Cr, les morphologies des traces d'usures qui ont été observées au microscope électronique à balayage après les essais en régime de frottement intermittent pour différents temps de latence et sous une force normale de 10 N. Les observations présentées ont été réalisées au milieu des traces de frottement.



**Figure 85: Les traces d'usure obtenues au microscope électronique à balayage pour l'alliage modèle Ni - 30Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 10 N : a)  $t_{lat} = 0,5$  s, b)  $t_{lat} = 2,5$  s, c)  $t_{lat} = 12,5$  s.**



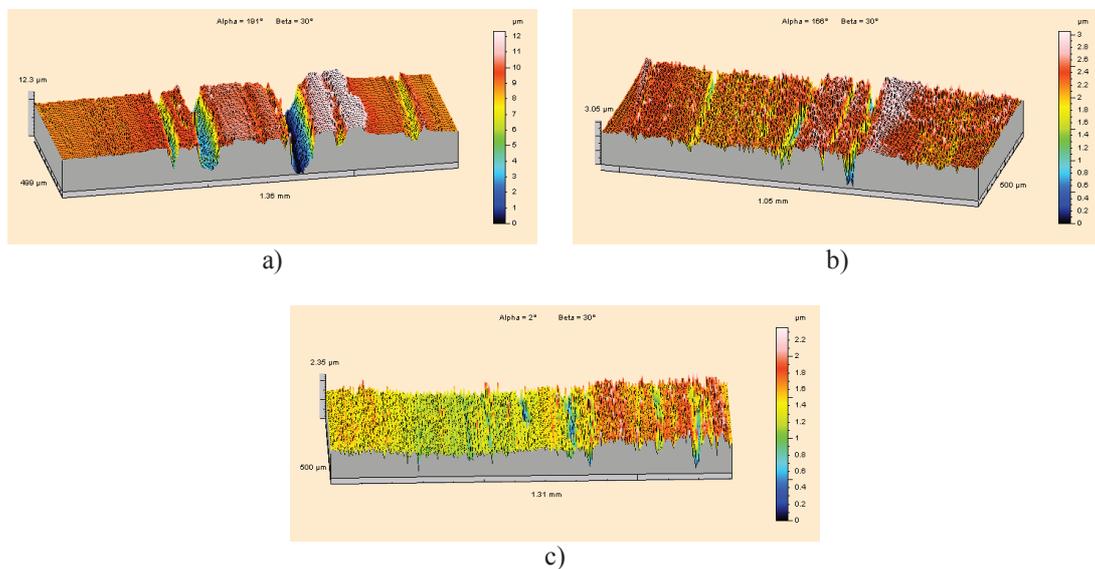
**Figure 86: Aspect d'un « conglomérat » des particules abrasives après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent pour l'alliage modèle Ni - 30Cr ( $F_n = 10 \text{ N}$ ,  $t_{lat} = 12,5 \text{ s}$ ).**

Ces morphologies révèlent un mécanisme d'usure similaire à celui observé pour l'alliage modèle Ni - 15Cr, usure par abrasion avec des zones d'usure par adhésion mais, pour des temps de latence relativement longs, la présence d'une couche craquelée et des particules entre les zones d'usure adhésive (voir Figure 85 c). On est donc en présence d'un mécanisme d'usure complexe faisant intervenir au minimum trois mécanismes.

La Figure 86 présente la surface de la trace de frottement et l'analyse générale et ponctuelle par sonde à dispersion d'énergie réalisée au niveau des points référencés : le spectre 1 pour la trace de la Figure 86 a, l'usure adhésive et le spectre 2 pour la trace de la Figure 86 b, la couche craquelée.

Pour chacun des spectres réalisés, l'analyse ponctuelle par sonde à dispersion d'énergie indique la présence de chrome, de nickel et de l'oxygène comme éléments principaux. L'analyse de la couche craquelée révèle la présence de carbone et zirconium en faible quantité (voir spectre 2, Figure 86 b). La présence des traces de zirconium peut être expliquée par la dureté élevée de la trace de frottement provoquant un transfert de masse du frotteur en zirconium fritté vers la surface de la trace.

Les microtopographies 3 D de la Figure 87 présentent l'influence du temps de latence sur la morphologie de la trace d'usure pour l'alliage Ni -30Cr après les essais intermittents sous une force normale appliquée de 10 N.



**Figure 87: Topographies de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni - 30Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 10 N : a)  $t_{lat} = 0,5$  s, b)  $t_{lat} = 2,5$  s, c)  $t_{lat} = 12,5$  s.**

On constate que, pour le temps de latence de 0,5 s, (Figure 87 a), correspondant au frottement continu, la présence de profonds sillons orientés dans le sens du déplacement, traduisent comme indiqué précédemment, une usure abrasive par micro labourage. Une diminution de la profondeur des sillons est constatée quand le temps de latence augmente.

Cette observation est quantifiée dans la Figure 88, on observe une diminution de la rugosité moyenne,  $S_a$  et de la hauteur totale de la surface  $S_t$ , avec l'augmentation du temps de latence. L'évolution de ces deux paramètres surfaciques avec le temps de latence est décroissante lorsque le temps de latence croît.

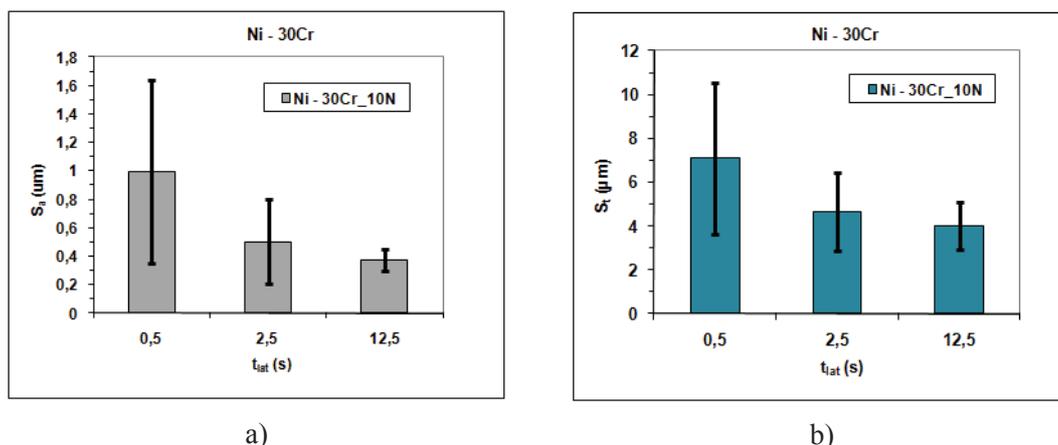


Figure 88: Influence du temps de latence sur a) rugosité moyenne de la trace d'usure b) hauteur totale de la trace d'usure sur l'alliage modèle Ni - 30Cr dans le cas des essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 10 N.

Le comportement de l'alliage Ni - 30Cr s'écarte fortement de l'allure des évolutions rencontrées sur les deux types d'alliages sous faible chargement (1 N) et uniquement sur l'alliage modèle Ni - 15Cr à 10 N.

La diminution des deux paramètres avec le temps de latence peut être attribuée au troisième corps. A ce propos, Jiang et al. [117] précise que dans certaines conditions, pour les essais de frottement effectués dans un milieu aqueux, il est possible l'apparition des couches protectrices contre l'usure par l'accumulation et le compactage d'un mélange entre les particules d'usure et les produits de corrosion. Au cours de ce processus, les particules fines sont frittées dans une certaine mesure pour former des couches plus solides. Le frittage des ces particules peut se produire à des températures légèrement supérieures à 20°C, mais il est plus significatif à des températures plus élevées de la surface. Le développement de telles couches réduit la perte de matière parce que les nouvelles particules d'usure sont englobées dans les couches protectrices. Comme les particules d'usure ont été fortement déformées et oxydés, les couches créées sont durs et elles offrent la protection contre l'usure. [117], [84].

Le principal obstacle pour la création des telles couches d'oxydes protectrices pour les essais de tribocorrosion est la présence de l'électrolyte qui élimine les particules d'usure de la trace de frottement. Apparemment, pour l'alliage modèle Ni - 30Cr, durant les essais de frottement intermittents à une force normale appliquée de 10 N, la quantité d'oxyde retenu dans la trace de frottement a été suffisamment élevée pour créer une couche protectrice.

Une autre explication possible pour cette stagnation de l'usure totale est donnée par Landolt et al. [65]. La formation d'une telle couche protectrice à partir des particules

agglomères dans la trace d'usure peut également diminuer la pression de contact dans la trace de frottement en conduisant à une réduction du taux d'usure mécanique.

Pour compléter l'approche qualitative de l'usure par tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 10 N, pour l'alliage modèle Ni - 30Cr, la Figure 89 présente l'évolution de la dureté dans la trace de frottement en fonction du temps de latence.

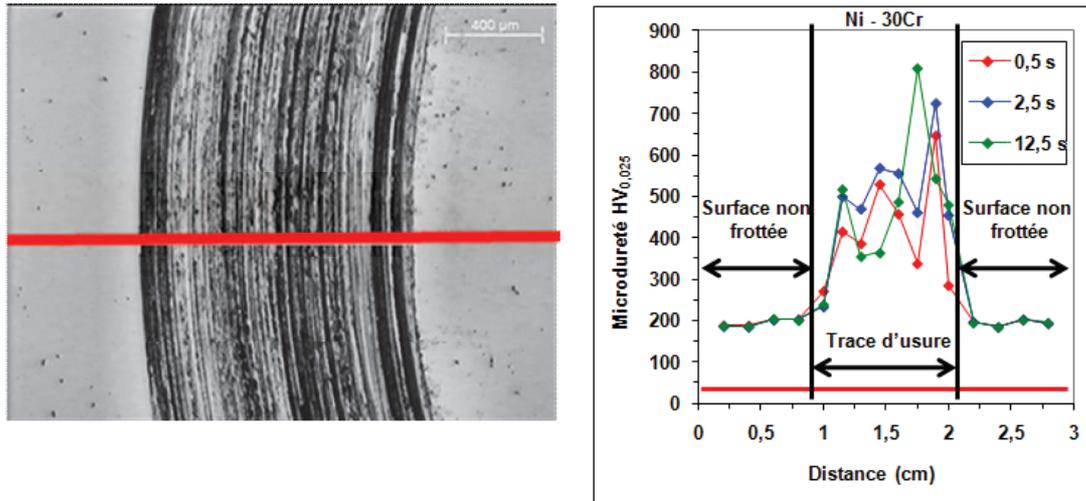


Figure 89: Profils de microdureté Vickers HV<sub>0,025</sub> relevé perpendiculairement à la piste après les essais de tribocorrosion en régime intermittent pour l'alliage modèle Ni - 30Cr (Fn = 10 N).

La dureté semble n'être pas affectée de manière significative par la variation du temps de latence. La valeur moyenne de la dureté est cependant deux fois plus élevée que celle mesurée sous une force normale de 1 N, traduisant une augmentation très importante de l'écrouissage de la trace de frottement.

#### V.4.2. Approche quantitative de l'usure à 10 N

Comme dans le cas précédent (force normale appliquée de 1 N), les essais intermittents ont été réalisés pour deux valeurs des temps d'arrêts,  $t_{off} = 2$  s et  $t_{off} = 12$  s. On dispose donc de résultats correspondant à trois valeurs différentes du temps de latence  $t_{lat}$  :

- $t_{lat1} = 0,5$  s pour  $t_{off} = 0$  (frottement continu).
- $t_{lat2} = 2,5$  s pour  $t_{off} = 2$  s.
- $t_{lat3} = 12,5$  s pour  $t_{off} = 12$  s.

### V.4.2.1. Cas de l'alliage Ni – 15Cr

Les résultats de l'exploitation des mesures relatives à l'alliage modèle Ni - 15Cr sont détaillés au Tableau 23.

Tableau 23: Composantes de l'usure obtenues pour l'alliage modèle Ni - 15Cr pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$  s et 12,5 s) pour une force normale appliquée de 10 N, une durée d'essai de 10000 cycles et une vitesse de rotation du pion de 120 tours / minute.

$t_{lat}$ (s)	$A_{trmin}$ (cm <sup>2</sup> )	$A_{trmax}$ (cm <sup>2</sup> )	$A_{act}$ (cm <sup>2</sup> )	$A_{repass}$ (cm <sup>2</sup> )	$W_t$ (cm <sup>3</sup> /cycle)	$W_{act}^c$ (cm <sup>3</sup> /cycle)	$W_{act}^m$ (cm <sup>3</sup> /cycle)	$W_{repass}^c$ (cm <sup>3</sup> /cycle)	$W_{repass}^m$ (cm <sup>3</sup> /cycle)
0,5	0,115	0,214	0,164	-	6,85E-10	1,14E-10	5,71E-10	-	-
2,5	0,115	0,273	0,194	3,88E-04	11,00E-10	2,17E-10	6,72E-10	0,72E-15	2,10E-10
12,5	0,115	0,333	0,222	2,24E-03	14,70E-10	4,04E-10	7,70E-10	4,13E-15	2,96E-10

Ces résultats sont illustrés dans la Figure 90.

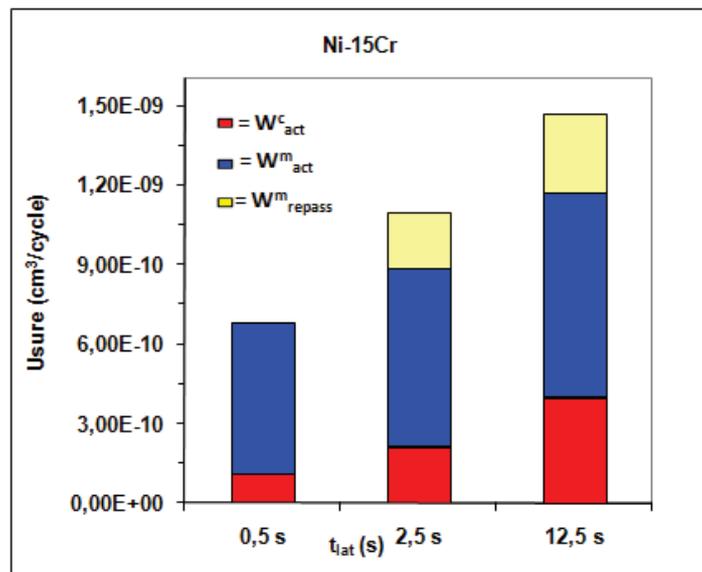


Figure 90: Contributions respectives des différents composantes de l'usure totale de l'alliage Ni-15Cr pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$  s et 12,5 s) pour une force normale appliquée de 10 N et une vitesse de 120 tours par minute.

La valeur de  $W_{act}^c$  augmente avec le temps de latence proportionnellement à  $t_{lat}^{(1-p)}$ .

Les composantes  $W_{act}^m$  et  $W_{repass}^m$  augmentent également avec le temps de latence ce qui signifie une contribution croissante de l'usure mécanique globale.

Comme dans les cas précédents (force normale appliquée de 1 N), sur ce graphe, la contribution de la composante  $W^c_{repass}$  n'apparaît pas car sa valeur est dans tous les cas de l'ordre d'un million de fois plus petite que celles des autres composantes.

Par rapport aux essais effectués à une force normale appliquée de 1 N et le même alliage, les composantes  $W^c_{act}$  et  $W^m_{act}$  sont nettement plus élevées. L'augmentation de la force normale provoque simultanément une augmentation de l'usure corrosive et de l'usure mécanique du substrat pour toutes les valeurs du temps de latence. Par contre, la valeur de l'usure mécanique du film  $W^m_{repass}$  n'est pas modifiée de manière importante.

Si on s'intéresse aux usures spécifiques et en particulier à l'usure mécanique spécifique du film passif,  $w^m_{repass}$  ainsi qu'aux rapports  $K_c$  et  $K_m$ , on peut, comme dans les cas précédents, comparer les contributions de la corrosion et de l'usure mécanique, ainsi que les résistances à l'usure du substrat par rapport à celle du film passif. Les valeurs de ces différentes grandeurs sont rassemblées dans le Tableau 24.

Similaire aux essais à 1 N, l'usure mécanique spécifique du film passif tend à décroître lorsque le temps de latence augmente ce que nous avons interprété par une augmentation de la résistance à l'usure mécanique du film lorsque le temps de latence augmente. Les valeurs du rapport  $K_c$  sont inférieures à 1 ce qui indique que la contribution de l'usure corrosive dans l'usure totale reste minoritaire par rapport à la contribution de l'usure mécanique pour les temps de latence utilisés. On remarque que les valeurs de  $K_c$  sont inférieures à celles calculées pour la force normale de 1 N, ce qui montre que l'augmentation de la force normale a un effet plus important sur l'augmentation de l'usure mécanique que par rapport à son effet sur l'usure corrosive.

Le rapport  $K_m$  est lui aussi inférieur à 1, indiquant une meilleure résistance à l'usure mécanique du substrat par rapport à celle du film. Le rapport  $K_m$  augmente avec  $t_{lat}$ , ce qui peut être attribué comme dans le cas de la force normale de 1 N à la diminution de l'usure spécifique  $w^m_{repass}$  du film passif. On constate, en outre, que les valeurs du  $K_m$  sont plus élevées à 10 N qu'à 1 N. Ceci peut être expliquée par le fait qu'une augmentation de la force normale augmente significativement l'usure mécanique spécifique du substrat  $w^m_{act}$  (multipliée par trois), alors qu'elle a moins d'influence sur l'usure mécanique spécifique du film passif qui tend même à légèrement diminuer. On peut considérer que le film passif, fin et moins résistant que le substrat, est pratiquement totalement détruit par l'application d'une force de 1 N et que l'augmentation de la force jusqu'à 10 N ne modifie pas de manière significative son usure spécifique. Par contre, le substrat, plus résistant mécaniquement, est plus sensible à une augmentation importante de la force normale.

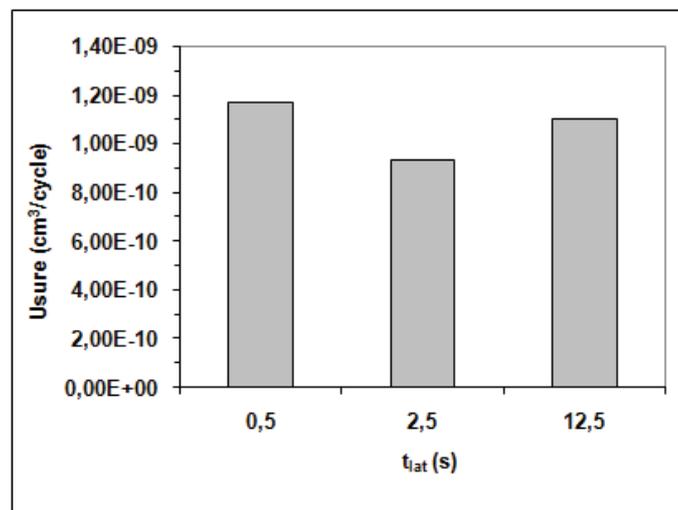
**Tableau 24:** Usure mécanique spécifique du film passif  $w_{repass}^m$  et rapports  $K_c$  et  $K_m$  calculés pour l'alliage modèle Ni – 15Cr pour différents temps de latence, pour une force normale appliquée de 10 N, 10000 cycles et une vitesse de rotation du pion de 120 tours / minute.

$t_{lat}$ (s)	$w_{repass}^m$ (cm/cycle)	$K_c$	$K_m$
0,5	-	2,00E-01	
2,5	5,41E-07	2,46E-01	6,43E-03
12,5	1,32E-07	3,79E-01	2,64E-02

Comme dans les cas précédents, du point de vue qualitatif, les conclusions qui peuvent être tirées sur les ordres de grandeur relatives et sur l'évolution de ces grandeurs caractéristiques pour l'usure ne sont pas modifiées si on considère des valeurs différentes pour le coefficient  $\alpha$  qui caractérise la fraction d'aire repassivée.

#### V.4.2.2. Cas de l'alliage Ni -30Cr

Avec l'alliage modèle Ni - 30Cr, il est essentiel de considérer l'évolution de l'usure totale en fonction du temps de latence, avant d'envisager à traiter les résultats comme dans les cas précédents. Cette évolution est représentée sur la Figure 91.



**Figure 91:** Evolution de l'usure totale de l'alliage Ni-30Cr pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$  s et 12,5 s) pour une force normale appliquée de 10 N et une vitesse de 120 tours par minute.

On constate que l'usure totale dans ce cas n'évolue pas de manière significative avec le temps de latence. Si on calcule l'usure spécifique globale en divisant l'usure totale  $W_t$ , par la surface de la trace, on en tire la même conclusion : l'usure spécifique globale n'évolue pas significativement avec le temps de latence.

L'exploitation des résultats par la procédure définie dans le protocole n'a donc plus de sens dans ce cas particulier, compte tenu des hypothèses sur lesquelles repose cette procédure d'exploitation. Si dans le cas présent on cherche de suivre cette procédure, on obtient l'usure corrosive totale ( $W_{act}^c + W_{repass}^c$ ) et l'usure mécanique du substrat  $W_{act}^m$  qui augmentent avec le temps de latence. Les augmentations de ces composantes impliquent que l'usure totale augmente avec le temps de latence.

Comme dans le cas présent, l'usure totale reste constante, il faut en déduire que une ou plusieurs des hypothèses sur lesquelles repose l'exploitation des mesures ne sont pas vérifiées. Parmi les hypothèses en cause, il est important de considérer celle relative aux conditions d'usure mécanique. En effet, on suppose que pour toutes les valeurs du temps de latence, l'usure mécanique spécifique du substrat reste la même. Ceci signifie que les conditions de contact sont identiques pour tous les temps de latence.

Cette hypothèse pourrait être en contradiction avec les résultats de l'analyse microscopique et microtopographique du faciès de la trace d'usure obtenus spécifiquement dans le cas des essais à 10 N pour cet alliage. On a constaté en effet que les conditions de contact faisaient intervenir un troisième corps qui semble constitué par un compactage des produits de corrosion et des particules d'usure. Ce troisième corps (d'autant plus abondant à la surface et dans le contact que le temps de latence est élevé comme l'ont montré les observations en microscopie optique), serait en outre responsable de la diminution de la rugosité observée lorsque le temps de latence augmente. Comme cela a été expliqué au sous-chapitre **V.4.1.2.**, la présence d'un tel troisième corps dans le contact et sur la surface, pourrait jouer le rôle d'une couche protectrice vis - à - vis de l'usure mécanique, soit en créant une couche superficielle, soit en diminuant la pression de contact si la couche reste déformable. Dans ce cas, plus la couche est abondante, plus l'usure mécanique spécifique est réduite, contrairement à l'hypothèse sur laquelle repose la procédure d'exploitation que nous avons utilisée sans problème dans les autres cas, pour lesquels la présence et l'influence de ce troisième corps sur les faciès d'usure n'a pas été mise en évidence ou en tous cas n'agit pas de manière prépondérante.

## V.5. Conclusions

Le phénomène de passivation – repassivation dans la trace de frottement et ses conséquences sur le mécanisme et la cinétique d'usure, pour les deux alliages modèles Ni – Cr, a été analysé en utilisant deux temps de latence calculés à partir du temps caractéristique de passivation  $t_{reac}$  déterminé au chapitre III.

Par rapport aux essais en régime de frottement continu, qui, du point de vue électrochimique, génèrent un état de la surface quasi – stationnaire permettant l'enregistrement des diagrammes d'impédance électrochimique sous frottement, en régime de frottement intermittent il n'est pas possible d'obtenir des conditions quasi – stationnaires. Par la suite, le suivi du potentiel libre en fonction du temps est la seule technique de mesure électrochimique qui a été mise en œuvre durant l'application des forces normales utilisées (1 N et 10 N), au cours des essais en régime de frottement intermittent.

Pour les deux alliages modèles Ni – Cr, quel que soit la charge et le temps de latence utilisés, une première manifestation du phénomène de passivation – depassivation a été remarquée par une chute de la valeur du potentiel libre quand la force normale est appliquée durant la période de rotation du pion et une augmentation de la valeur du potentiel libre quand le frottement est arrêté. Cette chute de la valeur du potentiel libre montre une destruction partielle de la couche d'oxyde. La valeur minimale du potentiel libre durant les essais intermittents est supérieure à celle enregistrée pendant les essais en régime de frottement continu.

L'augmentation de la valeur du potentiel libre révèle une restauration partielle du film passif. La valeur maximale du potentiel libre durant les essais intermittents est inférieure à celle enregistrée avant à l'instant où le frottement à commence à être appliqué.

En conformité avec le protocole de tribocorrosion, les composantes de l'usure totale  $W_t$  obtenue après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent sont quatre termes relatifs aux deux types de zones qui apparaissent sur la trace de frottement:

- $W_{act}^c$  l'usure purement corrosive de la fraction de surface à l'état actif dans la trace de frottement et  $W_{act}^m$  l'usure purement mécanique (sans contribution de la corrosion) de la fraction de surface à l'état actif dans la trace de frottement sur la durée de l'essai,

- $W_{repass}^c$  l'usure purement corrosive des zones de la trace de frottement repassivées et  $W_{repass}^m$  l'usure mécanique de la fraction de surface restaurée de la trace d'usure.

Ces quatre termes de l'usure totale ont été calculés à partir des paramètres quantifiés aux premières deux étapes du protocole de tribocorrosion.

Pour les essais intermittents déroulés à 1 N, on constate, quel que soit la nature de l'alliage, une augmentation significative de l'usure totale avec l'augmentation du temps de latence. L'écart entre les respectifs taux d'usures augmente avec la teneur en chrome et il est d'autant plus marqué avec l'augmentation du temps de latence. Pour le  $t_{lat}$  égal à 0,5 s on a obtenu une valeur de l'usure totale de  $1,66 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour l'alliage modèle Ni – 15Cr et de  $1,84 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour l'alliage modèle Ni – 30Cr. Si le temps de latence est de 12,5 s les valeurs déterminées sont plus importantes:  $6,02 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour l'alliage modèle Ni – 15Cr et  $7,10 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour l'alliage modèle Ni – 30Cr.

L'usure mécanique du substrat  $W_{act}^m$ , augmente avec l'augmentation du temps de latence pour les deux matériaux. Pour Ni – 15Cr et pour un temps de latence de 0,5 s on a déterminé une valeur de  $1,08 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  et pour le  $t_{lat}$  de 12,5 s on a obtenu  $1,51 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$ . Dans le cas de l'autre alliage les valeurs ont été de  $1,37 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour le  $t_{lat}$  de 0,5 s et de  $1,71 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour  $t_{lat}$  de 12,5 s.

La principale composante de l'usure totale en régime de frottement intermittent est l'usure mécanique de la fraction de surface restaurée de la trace d'usure,  $W_{repass}^m$ . Cela augmente plus rapidement avec le temps de latence pour l'alliage modèle Ni -30Cr que pour l'alliage modèle Ni – 15Cr (à  $t_{lat}$  de 12,5 s on a déterminé une valeur de  $3,84 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour l'alliage Ni – 30Cr par rapport à  $2,39 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  pour l'alliage Ni – 15Cr).

L'augmentation de la composante d'usure corrosive du substrat,  $W_{act}^c$  augmente avec le temps de latence. Si on compare les deux alliages, on constate que l'usure corrosive,  $W_{act}^c$  reste légèrement plus faible pour l'alliage modèle Ni - 30Cr pour tous les temps de latence. Par exemple pour le temps de latence maximale utilisé on a déterminé une valeur de  $1,55 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  par rapport à  $2,12 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  déterminé pour l'alliage Ni - 15Cr.

Il faut remarquer que la valeur de la composante  $W_{repass}^c$  est, dans tous les cas, de l'ordre d'un million de fois plus petite que celles des autres composantes.

Le phénomène de passivation - depassivation apparaît donc favoriser l'usure mécanique.

Du point de vue qualitatif, comme dans le cas des essais en régime de frottement continu, pour les deux alliages modèles Ni – Cr, le même mécanisme d'usure par abrasion a été identifié. Cette abrasion due aux précipités intra - granulaires est amplifiées par la restauration du film passif dans la trace de frottement. Cependant, les morphologies de la trace d'usure déterminées par la microscopie électronique à balayage et par la profilométrie tridimensionnelle révèlent une abrasion plus forte dans le cas d'alliage modèle Ni – 30Cr.

Pour l'alliage modèle Ni – 15Cr, l'évolution des quatre paramètres de l'usure totale est similaire à celle obtenue pendant les essais intermittents à 1 N, ces paramètres augmentent avec le temps de latence, mais les valeurs sont plus importantes à la force normale appliquée de 10 N.

Si dans le cas des essais intermittents de 1 N la composante principale de l'usure totale a été identifiée comme l'usure mécanique de la fraction de surface restaurée de la trace d'usure,  $W_{repass}^m$ , à 10 N c'est l'usure mécanique du substrat  $W_{act}^m$ , qui prédomine (à la durée maximale de latence de 12,5 s, le  $W_{repass}^m=2,96 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$  et le  $W_{act}^m = 7,70 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$ ).

Le comportement de l'alliage Ni – 30Cr est totalement différent, l'augmentation du temps de latence semble n'avoir pas des effets marqués sur l'usure totale.

Pour l'alliage modèle Ni – 30, à cause du fait que l'usure totale n'évolue pas dans le même sens que le temps de latence (pour 0,5 s,  $W_t$  est  $11,70 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$ , en temps que pour 2,5 s et 12,5 s,  $W_t$  est de  $9,35 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$ , respectivement  $10,95 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{cycle}$ ) l'exploitation des résultats par la procédure définie dans le protocole n'a plus de sens et on se limite aux remarques faites sur cela.

Du point de vue qualitatif, pour l'alliage modèle Ni – 30Cr a été identifié un mécanisme d'usure mixte, avec un effet abrasif fort et, par endroits, une usure de type adhésive plus accentuée avec l'augmentation du temps de latence. Les précipités et la couche d'oxyde partiellement restaurée dans la trace de frottement peuvent être trouvés comme responsables pour ce type d'usure mécanique.

Pour l'alliage Ni – 15Cr, quel que soit la force normale appliquée (1 N ou 10 N) on a le même mécanisme d'usure.

L'évolution du comportement de l'alliage modèle Ni - 30Cr à 10 N, est différente de celle rencontrée pour l'alliage Ni – 15Cr. Cela peut être expliqué par l'accumulation et le compactage d'un mélange des particules d'usure et des produits de corrosion qui donne naissance à une couche protectrice contre l'usure. Ce troisième corps (d'autant plus abondant à la surface et dans le contact quand le temps de latence est élevé comme l'ont montré les observations en microscopie électronique à balayage), serait en outre responsable de la diminution de la rugosité des surfaces lorsque le temps de latence augmente. La formation d'une telle couche protectrice à partir des particules agglomérées dans la trace d'usure peut diminuer la pression de contact sur la trace de frottement conduisant à une réduction du taux d'usure mécanique.

La couche n'apparaît pas durant les autres essais à aucun des deux alliages. Par ailleurs, pour la force normale appliquée de 10 N, la présence du troisième corps semble à annuler la manière de dépouillement des résultats présentée dans le protocole de tribocorrosion. L'hypothèse 5 de la procédure expérimentale peut être affectée par l'apparition du troisième corps. Cette hypothèse concerne le film passif, celui-ci est supposé de se reconstituer dans son état original avant frottement sur une fraction  $A_{repass}$  de la surface telle que présentée dans l'équation 36 du protocole de tribocorrosion.

Pour un changement du mécanisme d'usure par l'apparition d'un troisième corps, une telle hypothèse arbitraire ne peut pas représenter de manière réaliste sur le plan quantitatif la cinétique de repassivation de la surface.

**Chapitre VI. Comportement en tribocorrosion de  
l'alliage modèle Ni – 15 Cr oxydé à haute  
température**

Dans ce chapitre, le comportement à la tribocorrosion de l'alliage modèle Ni-15Cr a été analysé, après avoir subi un traitement d'oxydation à l'air à 900°C durant 16 heures, afin d'évaluer le rôle protecteur éventuel d'une couche d'oxyde protectrice formée à la surface de cet alliage vis – à – vis de l'usure par tribocorrosion et d'élucider son influence sur le mécanisme et la cinétique d'usure par tribocorrosion. L'alliage modèle Ni – 15Cr a été choisi pour ce genre de traitement à cause de sa relativement faible teneur en chrome. Il est important de vérifier si, malgré cette faible teneur, une couche continue d'oxyde de chrome se forme, et constitue une protection efficace nonobstant la formation d'une zone appauvrie en chrome dans l'alliage sous la surface oxydée [83]. D'après cet auteur, une teneur dépassant 20% (comme celle de l'autre alliage modèle) est suffisante pour la constitution d'une couche continue et protectrice.

Pour l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à haute température, des essais préliminaires ont été effectués en utilisant les mêmes valeurs de la charge normale appliquée et le même nombre de cycles que pour les alliages modèles Ni – Cr non - oxydés, comme dans le chapitre **IV** de cette étude. A la fin de ces expériences il a été impossible à mesurer le volume total d'usure dans les traces de frottement par profilométrie 3D et d'identifier la piste d'usure par microscopie électronique à balayage. En raison de ces difficultés, pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu réalisés sur l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à 900°C deux valeurs de la charge normale ont été appliquées: 10 N et 20 N, et deux nombres de cycles: 10000 et 20000.

Contrairement au cas des alliages modèles Ni – Cr non - oxydés, seules les deux premières étapes du protocole d'essai décrit dans le sous – chapitre **II.3** ont été utilisées. En effet, lors de l'endommagement ou de l'usure de la couche d'oxyde protectrice formée par oxydation à haute température, il est impossible de restaurer cette dernière à l'état initial, donc l'étape trois du protocole d'essai devient sans objet, parce que celle - ci vise à évaluer la capacité d'auto - cicatrisation de la surface du matériau durant les essais intermittents.

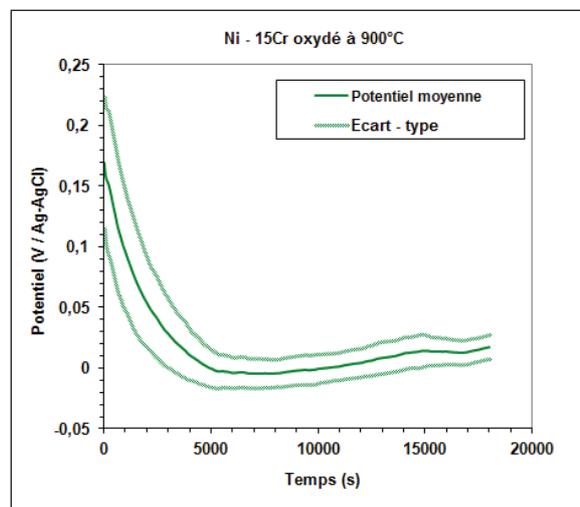
## **VI.1. Comportement à la corrosion en absence de frottement**

A l'aide des techniques électrochimiques comme le suivi du potentiel libre et l'enregistrement des diagrammes d'impédance électrochimique, dans cette partie de l'étude, la stabilité de la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage modèle Ni – 15Cr après

oxydation sous air à 900°C, durant 16 heures dans le four, a été vérifiée avant à effectuer les essais de tribocorrosion.

### VI.1.1. Suivi du potentiel libre

L'évolution du potentiel libre pour l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à haute température a été mesurée sur 5 heures d'immersion en solution borée – lithiée, et la reproductibilité des résultats vérifiée.



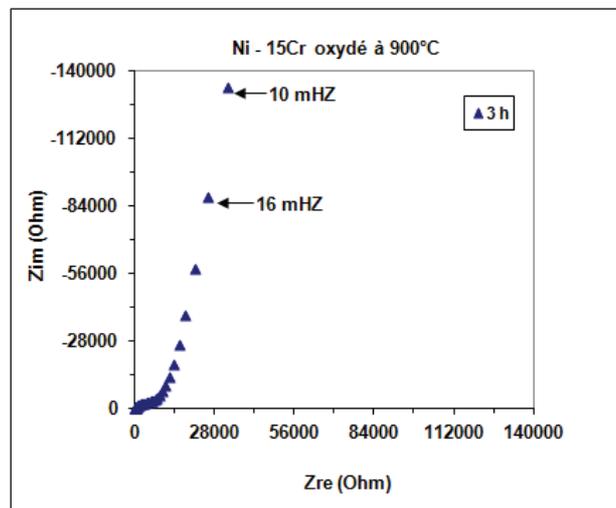
**Figure 92: Evolution sur 5 heures du potentiel libre de l'alliage modèle Ni – 15 Cr oxydé à 900°C en solution borée – lithiée. Courbes en trait plein : évolution moyenne sur cinq essais. Courbes en trait grisé : limites de l'intervalle de dispersion définies par « moyenne ± écart – type ».**

La Figure 92 présente l'évolution moyenne du potentiel libre calculée à partir de cinq essais. Sur les premières 2 heures d'enregistrement, on constate une chute progressive de la valeur du potentiel libre. Cette diminution continue du potentiel libre peut s'expliquer par une pénétration lente de la solution borée – lithiée au travers des couches externe et intermédiaire d'oxyde, respectivement riches en NiO et NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et connues pour avoir une structure poreuse[83]. Après deux heures environ, la valeur moyenne du potentiel libre atteint un minimum (-0,004 ± 0,012 V / Ag – AgCl). C'est vraisemblablement la durée nécessaire à l'imprégnation complète des couches poreuses externe et intermédiaire d'oxyde, et pour que la solution entre en contact avec la couche interne d'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, plus fine et plus compacte que les deux autres couches. Après cette période, on observe une lente augmentation du potentiel

libre jusqu'à la fin de l'essai. Cette évolution peut être attribuée aux réactions qui se produisent alors entre la solution et cette couche d'oxyde. Il s'agit sans doute essentiellement de réactions mettant en jeu l'adsorption de l'ion hydroxyle conduisant à un remaniement de la structure des premières couches atomiques. L'évolution de l'interface oxyde - solution qui en résulte est extrêmement lente, comme l'illustre l'évolution de la valeur du potentiel libre qui n'augmente que de 22 mV en 3 heures pour atteindre  $(+0,018 \pm 0,009 \text{ V} / \text{Ag} - \text{AgCl})$  en fin d'enregistrement.

### VI.1.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique

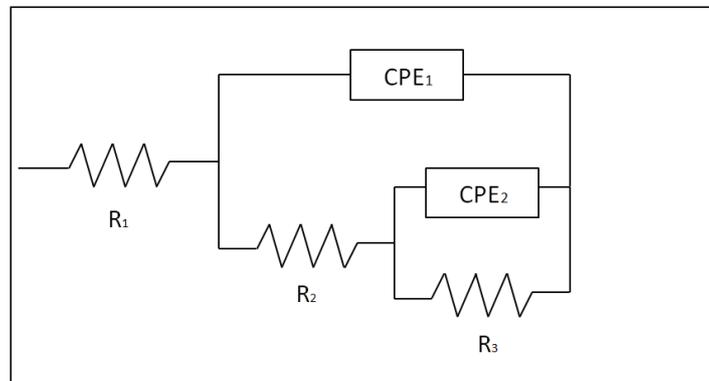
Des diagrammes d'impédance électrochimique ont été enregistrés sur l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à haute température, au bout de 3 heures de maintien en solution. Au - delà de cette durée, nous avons vu au paragraphe précédent que la dérive du potentiel libre devient très lente (en général inférieure à 10 mV / heure). Comme dans le cas d'alliages modèles Ni – Cr non oxydés, pour l'enregistrement des diagrammes d'impédance, un signal de mesure sinusoïdal de 10 mV d'amplitude RMS a été utilisé. Pour obtenir un diagramme, l'impédance a été mesurée pour toute une gamme de fréquence du signal comprise entre  $[10^4 \text{ Hz} - 10^{-2} \text{ Hz}]$ , à raison de 5 valeurs de fréquence par décade.



**Figure 93: Diagramme d'impédance de l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à haute température relevé après maintien des 3 heures en solution au potentiel libre.**

A titre d'exemple la Figure 93 présente un diagramme de Nyquist. Ce diagramme peut être interprété par le modèle de circuit équivalent de la Figure 94. Dans ce circuit la résistance  $R_1$

est la résistance de la solution, en série avec un sous – circuit constitué d'un premier élément capacitif ( $CPE_1$ : élément de phase constant) dû aux propriétés diélectriques de la couche externe poreuse d'oxyde de NiO et de la couche d'oxyde intermédiaire  $NiCr_2O_4$  (voir Figure 26 pour la structure de cette couche d'oxyde formée après le traitement d'oxydation à  $900^\circ C$ ), en parallèle sur une résistance  $R_2$ , traduisant l'échange des électrons entre la solution borée – lithiée et les deux couches poreuses. La résistance  $R_2$  est reliée en série avec un deuxième sous – circuit constitué d'un élément capacitif  $CPE_2$  dû aux propriétés diélectriques de la couche d'oxyde interne compacte et protectrice de  $Cr_2O_3$ , en parallèle avec une résistance  $R_3$ , associée aux réactions de transfert de charges entre l'électrolyte qui imprègne les couches externes poreuses et la couche de  $Cr_2O_3$ .



**Figure 94:** Circuit électrique équivalent à l'impédance d'un échantillon d'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à  $900^\circ C$  au potentiel libre en solution borée – lithiée.

A partir des diagrammes d'impédance ont été obtenues les valeurs de la résistance de polarisation  $R_p$ . Ces valeurs ont été utilisées pour calculer les valeurs de la résistance de polarisation spécifique et de la densité de courant, après une évolution du potentiel libre de 3 heures, par l'intermédiaire des équations (28) et (29) présentées dans le sous – chapitre II.3.1. Pour l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à haute température une valeur de la résistance de polarisation spécifique supérieure à  $4,5 \cdot 10^{15}$  ( $ohm \text{ cm}^2$ ) a été obtenue. Une telle valeur correspond à une densité de courant de corrosion pratiquement nulle, de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-18} \text{ A cm}^{-2}$ . Dans le cas de l'alliage modèle Ni – 15Cr non - oxydé préalablement, la valeur de la densité de courant déterminée après trois heures d'immersion dans l'électrolyte était de  $(34,70 \pm 5,1) \cdot 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$ .

Ce résultat est en accord avec l'hypothèse faite au sous – chapitre **II.1.2.1.** concernant la formation d'une couche d'oxyde continue et protectrice de type  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , produite par le traitement d'oxydation à 900°C.

## **VI.2. Comportement en tribocorrosion en régime de frottement continu**

Dans ce sous – chapitre est présenté l'application de l'étape 2 du protocole d'essai sur l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à haute température. Pour mettre en évidence la synergie entre l'action corrosive de l'électrolyte et la sollicitation mécanique de frottement, sur la dégradation de la couche d'oxyde protectrice formée après le traitement d'oxydation à 900°C les mêmes techniques de caractérisation in situ ont été employées que pour les alliages modèles non oxydés (le suivi du potentiel libre, la spectroscopie d'impédance électrochimique). Ces techniques ont été utilisées en régime de frottement continu à une vitesse de rotation de 120 tours / minute, pour deux valeurs de la force normale appliquée, 10 N et 20 N (selon la théorie élastique de Hertz, les valeurs de pression maximale correspondant à ces valeurs de charge appliquée sont de 126 MPa et 158 MPa respectivement) et pour deux valeurs du nombre total de tours : 10000 et 20000.

Avant l'application de frottement, l'échantillon subit tout d'abord un maintien de trois heures en contact avec la solution borée - lithiée, jusqu'à ce que l'évolution du potentiel libre atteigne les conditions de quasi stationnarité définies à l'étape 1 du protocole d'essai. Comme dans le cas des alliages modèles non - oxydés, les mêmes techniques de caractérisation ex situ (profilométrie 3D et microscopie électronique à balayage) ont été utilisées pour accéder au volume usé et à la morphologie de la trace d'usure.

### **VI.2.1. Suivi du potentiel libre en régime de frottement continu**

Pour chaque nombre total de cycles utilisé et pour chaque force normale appliquée, trois essais ont été effectués qui révèlent une bonne reproductibilité.

La Figure 95 présente les évolutions du potentiel libre sous frottement, pour les deux valeurs de la force normale et du nombre de cycles. Quel que soient ces valeurs, à l'instant où le frottement commence à être appliqué, une brusque chute de potentiel apparaît, traduisant un endommagement de la couche d'oxyde.

Pour l'alliage modèle Ni – 15Cr ayant subi le traitement d'oxydation à haute température, les valeurs suivantes de la chute de potentiel ont été enregistrées : 205 mV à 10 N et 275 mV à 20 N, pour 10000 tours ; 217 mV à 10N et 263 mV à 20N, pour 20000 tours.

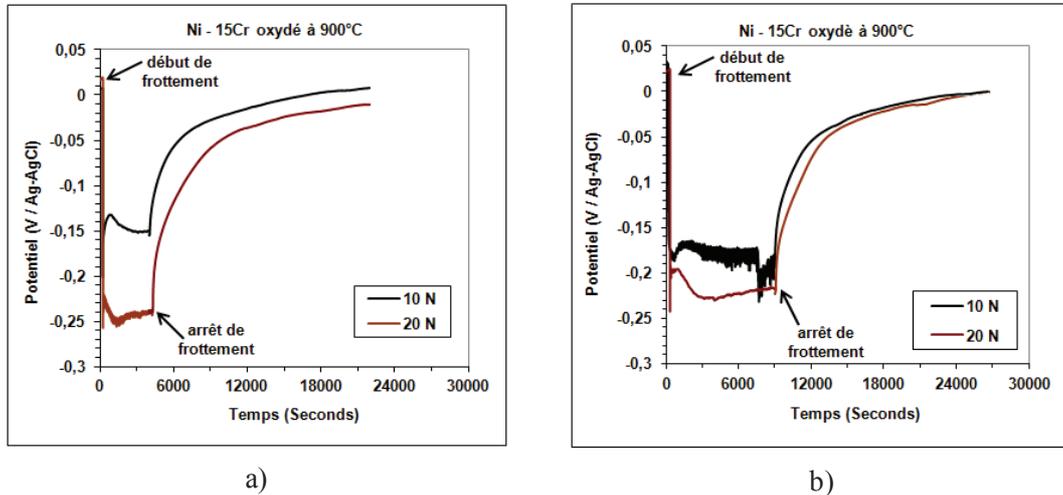


Figure 95: Evolution du potentiel libre sous frottement et après frottement continu pour l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé, immergé dans la solution borée – lithiée, à une vitesse de rotation de 120 tours par minute, pour deux valeurs de la force normale appliquée et deux nombres des cycles: a) 10000 cycles et b) 20000 cycles.

Comme pour les alliages modèles Ni – Cr non - oxydés (voir Figure 48), pour l'alliage Ni – 15Cr oxydé à haute température on remarque après la chute initiale du potentiel une croissance rapide (~ 3 minutes) correspondant à la phase « d'accommodation » des surfaces en contact, quelque soit la valeur de la force normale ou nombre de cycles utilisés. Le frotteur ne subit pas de déformations ni d'usure sensibles (comme on l'a vérifié en fin d'essais). Par contre, la surface du matériau dans la trace est déformée, donc ses caractéristiques structurales, mécaniques et de réactivité électrochimique sont différentes de celles du reste de la couche d'oxyde présent sur le reste de la surface de l'alliage.

Au - delà des premières trois minutes de frottement, une diminution régulière et plus lente du potentiel libre est observée. Cette diminution est probablement liée à la modification des conditions de contact au cours de l'essai et plus précisément à la destruction de la couche d'oxyde externe poreuse et fragile de NiO (à cause de la taille élevée des grains équiaxes qui composent cette couche, de 200 à 500nm, [83]) et à l'endommagement partiel de la couche d'oxyde intermédiaire, le spinelle NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

L'effet de l'augmentation du nombre de cycles peut être observé sur la Figure 95 b, où après environ 15000 tours on constate une chute brusque de la valeur du potentiel. Cette chute

peut être reliée à une rupture de la couche d'oxyde, due à la fatigue de cette dernière provoquée par l'augmentation du nombre de cycles.

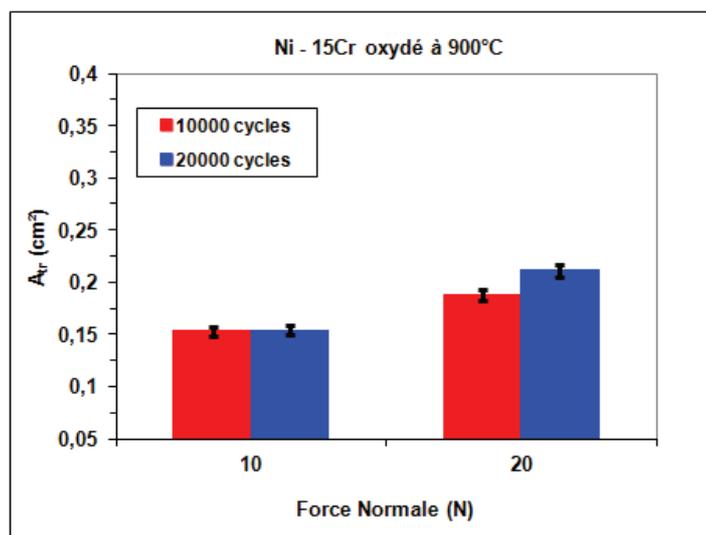


Figure 96: Augmentation de la surface finale de la trace d'usure  $A_{tr}$  en fonction de la force normale et du nombre de cycles pour l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à 900°C.

Pendant le frottement, l'usure provoque une augmentation de la largeur de la trace et donc de sa surface, due à la géométrie sphère - plan du contact. L'aire de la trace d'usure augmente avec la force normale appliquée et avec le nombre des cycles pour les essais effectués à 20 N (voir Figure 96). A 10 N, la force appliquée ne semble pas suffisante pour provoquer une augmentation sensible de la largeur de la trace lorsque l'on passe de 10000 à 20000 cycles.

## VI.2.2. La spectroscopie d'impédance électrochimique sous frottement continu

L'enregistrement des diagrammes d'impédance électrochimique sous frottement a été utilisé pour une évaluation quantitative de l'activité électrochimique dans la trace d'usure. Le domaine des fréquences exploré [ $10^4$ Hz -  $10^{-2}$ Hz] est le même que celui utilisé dans le sous-chapitre IV.2. pour les alliages modèles Ni – Cr non - oxydés. La durée de mesure est suffisamment faible pour rester compatible avec la durée totale de frottement et pour que la variation du potentiel libre n'excède pas quelques dizaines de mV de manière à ne pas introduire d'erreur dans la mesure de l'impédance.

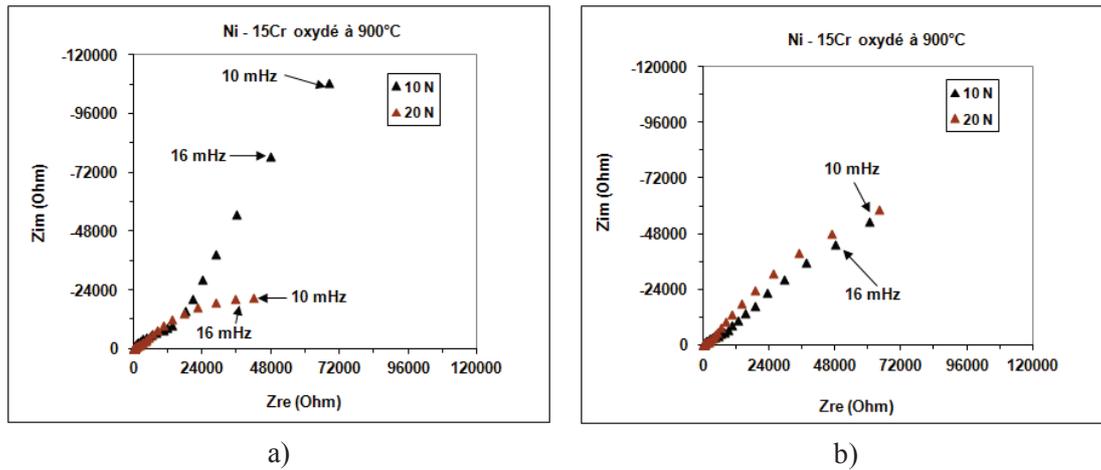


Figure 97: Diagrammes d'impédance enregistrés pour l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à 900 C, au cours d'un essai de frottement continu, à une vitesse de rotation de 120 tours par minute, pour deux valeurs de la force normale appliquée et deux nombres de cycles utilisés : a) 10000 cycles et b) 20000 cycles.

Les diagrammes d'impédance électrochimique enregistrés en absence de frottement, présentent des caractéristiques similaires à ceux enregistrés en régime de frottement continu. Dans le domaine des fréquences les plus élevées (> 1 Hz typiquement), les diagrammes sont constitués d'un petit arc de cercle, qui traduit les propriétés diélectriques et résistives des couches externes de NiO et du spinelle NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Dans le domaine des fréquences les plus basses (< 100 mHz typiquement), on observe le début d'un arc de cercle de diamètre très élevé, caractérisant les réactions électrochimiques qui se déroulent à l'interface entre la couche interne, continue et protectrice de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la solution contenue dans les pores de la couche externe.

Pour interpréter ce type des diagrammes d'impédance enregistrés en régime de frottement continu le circuit équivalent présenté à la Figure 51 a été utilisé.

Tableau 25: Valeurs de la résistance de polarisation spécifique et de la densité de courant en fonction de la force normale appliquée et du nombre des cycles, pour les essais en régime de frottement continu, pour l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à 900°C.

FN (N)	Cycles	$r_{act}$ (kohm cm <sup>2</sup> )	$i_{act}$ (μA/cm <sup>2</sup> )
10	10000	113 ± 46	0,23 ± 0,09
	20000	39 ± 3	0,66 ± 0,05
20	10000	14 ± 2	1,86 ± 0,26
	20000	39 ± 14	0,66 ± 0,23

Pour calculer les valeurs de la résistance de polarisation spécifique et de la densité de courant de corrosion en régime de frottement continu, l'hypothèse 4 du protocole de

tribocorrosion et les équations (28), (29), (30), (31), (40) (41) et (42) ont été utilisées. Les résultats obtenus à partir de ces équations sont présentés dans le Tableau 25.

Les résultats du Tableau 25 montrent une diminution de la résistance de polarisation spécifique avec l'augmentation de la force normale appliquée, pour les essais effectués durant 10000 tours. Par contre, pour les essais réalisés pendant 20000 tours, l'augmentation de la force normale ne conduit pas à une modification sévère de la résistance de polarisation spécifique, elle reste presque constante.

Si on fait une comparaison entre la valeur de la résistance de polarisation spécifique de l'alliage modèle Ni – 15Cr non - oxydé obtenue après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu, à 10 N et 10000 cycles, présentée dans le Tableau 12, et la valeur de la résistance de polarisation spécifique présentée dans le Tableau 25, on constate que cette dernière est environ 150 fois plus élevée.

Dans le cas où on prend en considération comme paramètre d'évolution de la résistance de polarisation spécifique, le nombre total de cycles, on remarque que pour une charge normale appliquée de 10 N, l'augmentation du nombre de cycles conduit à une diminution de la résistance de polarisation spécifique. Cependant, pour la force normale appliquée de 20 N, la croissance du nombre de cycles correspond au contraire à une augmentation de la résistance de polarisation spécifique. Les différences de résistance de polarisation spécifique traduisent des différences des cinétiques des réactions électrochimiques vraisemblablement en relation avec des différences de degré d'endommagement des couches externes. La diminution des valeurs de  $r_{act}$  provoquée dans tous les cas par le frottement pourrait être due à l'endommagement de la couche d'oxyde, en particulier des couches externes, sur la piste de frottement. Non seulement l'usure provoque une réduction de leur épaisseur, mais les contraintes qu'elles subissent entraînent sans doute aussi une microfissuration, augmentant leur porosité ouverte. Ces endommagements diminuent leur résistance ohmique et favorisent le transport des espèces susceptibles de réagir à l'interface solution-couche interne compacte. Ces deux effets permettent une augmentation de la vitesse des réactions électrochimiques qui se traduit par la diminution observée de l'ordre de grandeur de  $r_{act}$ .

Pour une durée totale d'essai de 10000 tours, l'augmentation de la force normale de 10 à 20 N se traduit par une diminution importante de  $r_{act}$  et une augmentation correspondante d' $i_{act}$  d'un facteur 8. Dans le cadre de l'interprétation que nous avons présentée ci-dessus, cette augmentation d' $i_{act}$  s'explique par un endommagement plus important des couches externes, réduisant en conséquence la résistance ohmique et accélérant le transport de matière.

Sous une force normale de 10 N, l'augmentation du nombre total de tours se traduit par une diminution de  $r_{act}$  qui s'explique dans ce cas encore logiquement par une augmentation des endommagements subis par les couches externes.

Par contre, sous 20 N, l'augmentation du nombre de tours produit au contraire une augmentation de  $r_{act}$ , multipliée par un facteur 3. Une possible interprétation serait que du fait des valeurs élevées de la charge et du nombre de tours, les couches externes subissent à terme (au - delà de 10000 tours) un «compactage» qui réduirait sa porosité, et par conséquent sa conductivité et ralentirait ainsi les réactions électrochimiques.

### VI.3. Analyse de l'usure

#### VI.3.1. Approche quantitative

Les résultats des mesures d'usure effectuées après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu pour l'alliage modèle Ni - 15Cr soumis à un traitement d'oxydation à 900°C sont présentés dans le Tableau 26 et à la Figure 98.

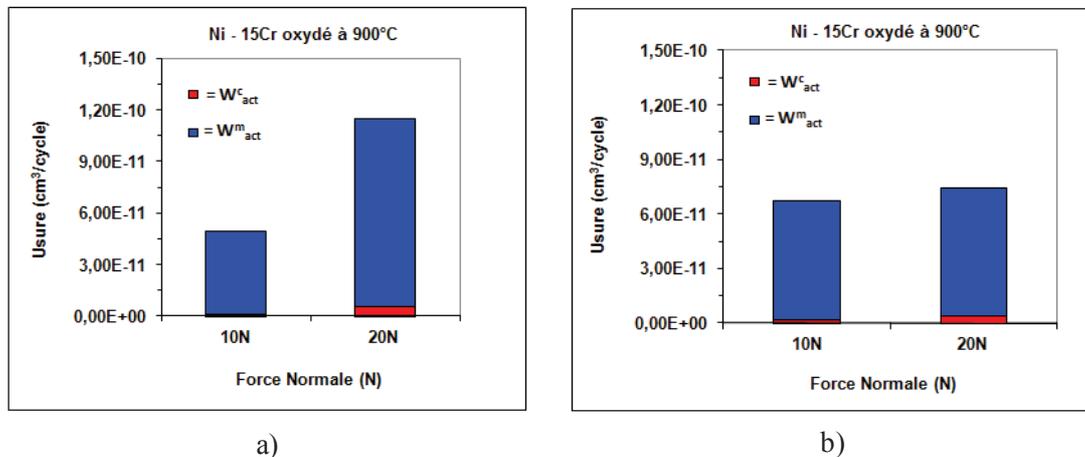


Figure 98: Contribution des deux composantes de l'usure dans l'usure totale de l'alliage modèle Ni – 15Cr soumis à un traitement d'oxydation à 900°C, pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu, à une vitesse de rotation de 120 tours par minute, pour deux valeurs de la force normale appliquée et deux valeurs du nombre total de cycles: a) 10000 cycles et b) 20000 cycles.

Ces résultats représentent les valeurs moyennes obtenues après trois essais de tribocorrosion en régime de frottement continu pour chaque force normale appliquée.

Comme pour les alliages modèles Ni – Cr non - oxydés, l'usure totale a été déterminée à partir de relevés profilométriques de la trace de frottement après essais de tribocorrosion et

elle est la somme de deux composantes principales : l'usure corrosive de la couche d'usure,  $W^c_{act}$ , après la dégradation de la couche d'oxyde protectrice, qui peut être calculée à partir du courant de corrosion déterminé par les mesures d'impédances sous frottement, en appliquant la loi de Faraday, et l'usure mécanique de la couche d'oxyde endommagée,  $W^m_{act}$ , différence entre l'usure totale et l'usure corrosive.

Le calcul de ces composantes est expliqué en détail dans les sous – chapitre **II.3.** et **IV.3.1.**

Les différentes grandeurs relatives à l'usure de l'alliage modèle Ni – 15Cr ayant subi une oxydation à haute température sont regroupées ci-après dans le Tableau 26.

**Tableau 26: Evolution des composantes de l'usure en fonction de la force normale appliquée et du nombre de cycles, pour l'alliage modèle Ni - 15Cr oxydé à 900°C.**

$F_n$	Cycles	$W_t$	$W^c_{act}$	$W^m_{act}$	$w^c_{act}$	$w^m_{act}$	$K_c$
(N)		( $cm^3/cycle$ )	( $cm^3/cycle$ )	( $cm^3/cycle$ )	( $cm/cycle$ )	( $cm/cycle$ )	
10	10000	4,94E-11	5,78E-13	4,88E-11	3,75E-12	3,21E-10	0,019
	20000	6,74E-11	1,53E-12	6,59E-11	9,98E-12	4,32E-10	0,028
20	10000	1,14E-10	5,43E-12	1,09E-10	2,89E-11	5,75E-10	0,052
	20000	7,28E-11	3,63E-12	6,92E-11	1,74E-11	3,34E-10	0,053

Les résultats obtenus pour l'usure, présentés dans le Tableau 26 montrent que :

a) Dans les conditions de force normale croissante et de même nombre de cycles :

- l'usure totale par cycle augmente ;
- l'usure corrosive par cycle  $W^c_{act}$  augmente;
- l'usure mécanique par cycle  $W^m_{act}$  augmente également.

Les vitesses d'usure augmentent donc dans tous les cas, lorsqu'à nombre de cycles constant, la charge est augmentée.

b) Dans les conditions de force normale constante et pour une augmentation du nombre total de cycles:

- l'usure totale par cycle augmente pour les essais effectués à 10 N et diminue pour ceux effectués à 20 N;
- l'usure corrosive  $W^c_{act}$  par cycle augmente aussi pour les essais effectués à 10 N et diminue pour ceux effectués à 20 N;
- l'usure mécanique  $W^m_{act}$  par cycle augmente également pour les essais effectués à 10 N et diminue pour ceux effectués à 20 N.

On observe donc des comportements opposés à 10 et 20 N lorsqu'on augmente le nombre total de cycles de 10000 à 20000: à 10 N, la vitesse moyenne d'usure (usure par cycle) est plus élevée pour l'essai à 20000 cycles que pour celui à 10000, ce qui signifie que la vitesse

d'endommagement et d'usure de la surface augmente entre 10000 et 20000 cycles. Au contraire, pour une force normale de 20 N, cette vitesse diminue entre 10000 et 20000 cycles, puisque la vitesse moyenne d'usure pour 20000 cycles est inférieure à celle trouvée pour 10000. Dans ce dernier cas, on peut envisager que cette diminution de la vitesse d'usure résulte d'une modification des conditions de contact qui ne se produit pas sous la charge de 10 N : sous 20 N, une couche de débris pourrait rester piégée dans le contact lors de frottement et être compactée à la surface de la trace. Cette couche formerait ainsi un troisième corps entre l'oxyde et le frotteur et constituerait une couche protectrice pour la surface, réduisant ainsi les endommagements et la vitesse d'usure. La formation d'une couche de débris compactée à la surface de la trace, dont l'influence serait importante au - delà de 10000 tours pourrait expliquer que la valeur de  $r_{act}$  mesurée lors de l'essai à 20000 tours est plus élevée que la valeur mesurée pendant l'essai à 10000 tours.

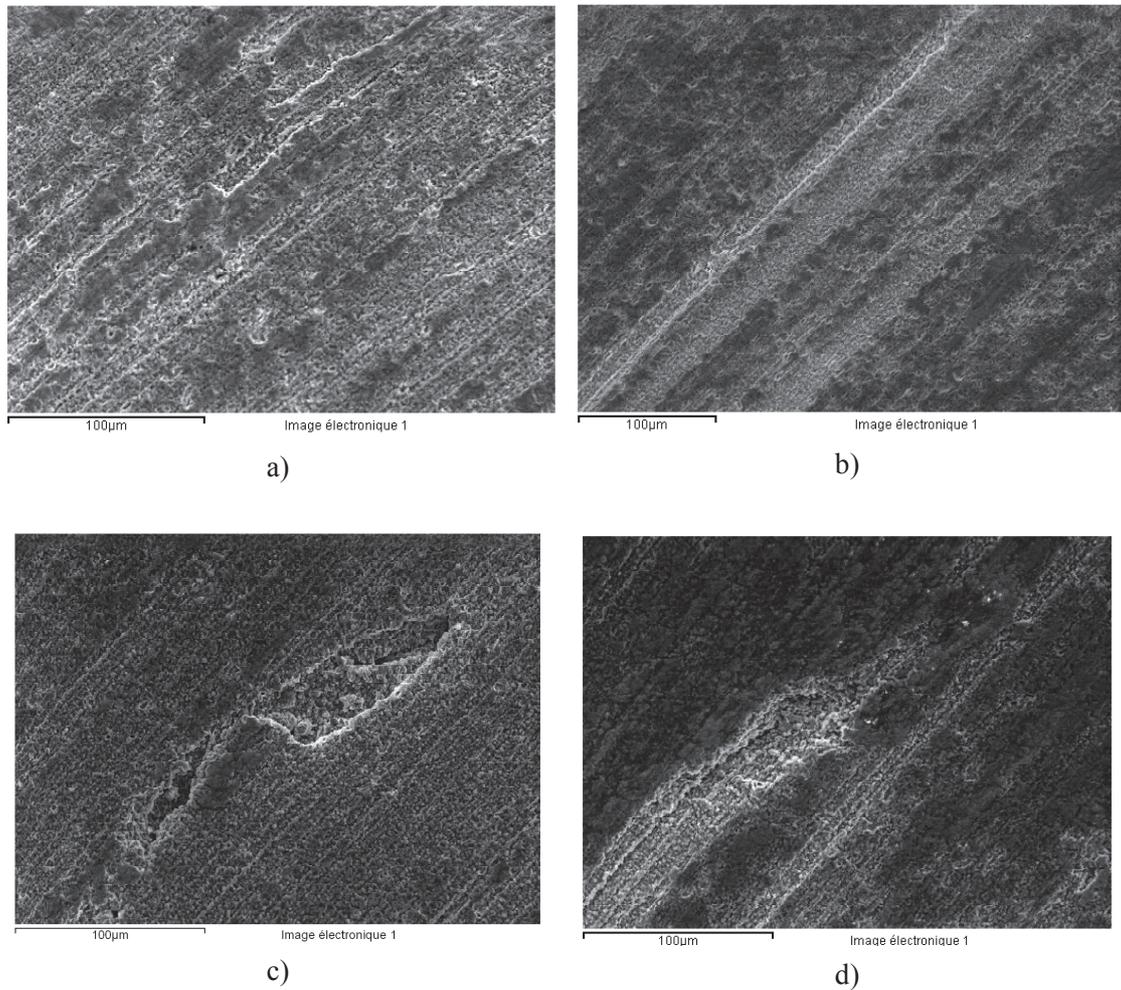
Si on compare la valeur de l'usure totale de l'alliage Ni – 15Cr après traitement d'oxydation à haute température (voir Tableau 26) avec celle de l'alliage Ni – 15Cr non - oxydé (voir Tableau 13) obtenue après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu effectués en utilisant les mêmes paramètres tribologiques (10 N et 10000 cycles), on constate que celle-ci est d'environ 14 fois moins élevée. Egalement, si on fait une comparaison au niveau des deux comparantes de l'usure totale, on remarque des diminutions d'environ 200 fois dans le cas de l'usure corrosive et 12 fois au niveau de l'usure mécanique, pour l'alliage Ni – 15Cr pre - oxydé.

En ce qui concerne les valeurs du rapport  $K_c$  on observe des valeurs inférieures à 1, quel que soit la force normale appliquée et le nombre de cycles utilisés, indiquant que l'usure mécanique est le phénomène prédominant dans l'usure globale.

Comme a été déjà présenté en sous – chapitre **II.3.6.** les valeurs d'usures spécifiques,  $w_{act}^c$  et  $w_{act}^m$  correspondent à l'épaisseur de la matière enlevée par l'action corrosive ou mécanique des sections actives ou repassivées dans la trace de frottement. Parce que dans le cas d'alliage Ni-15Cr oxydé à 900°C on ne peut pas envisager une restauration de la couche d'oxyde à l'état initial, qui peut influence les cinétiques et les mécanismes d'usure, on constate que les évolutions de ces deux grandeurs en fonction de la charge normale appliquée et du nombre de cycles utilisés restent similaires avec les évolutions des composantes principales d'usure, présentées plus haut.

### **VI.3.2. Approche qualitative**

Dans ce sous – chapitre sont présentées les morphologies des traces d'usure obtenues au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu, pour l'alliage modèle Ni – 15Cr avoir subi un traitement d'oxydation à 900°C.



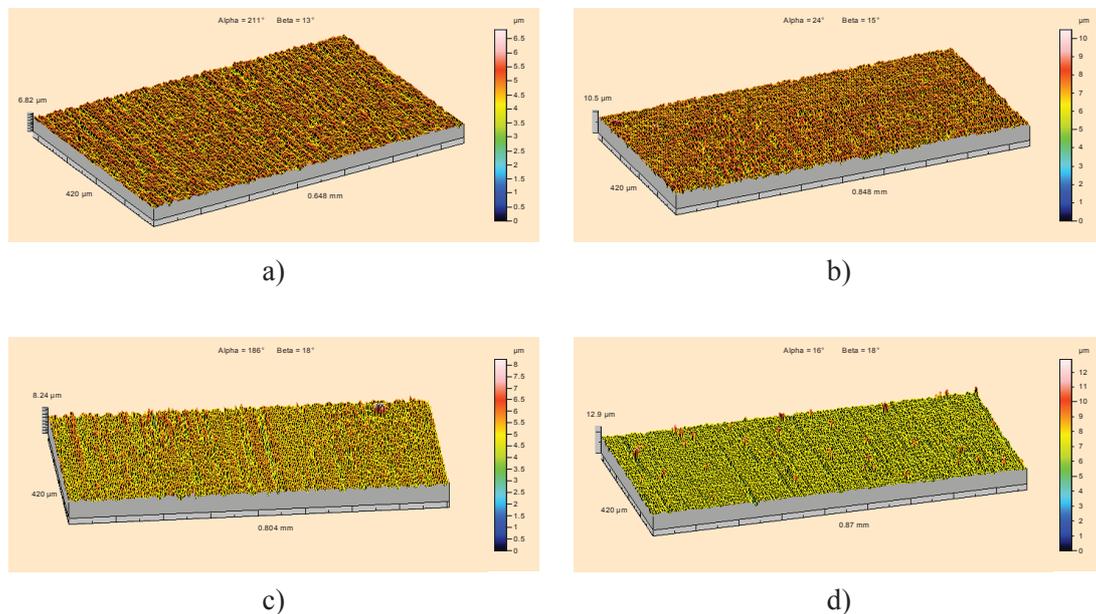
**Figure 99: Images obtenues en microscopie électronique à balayage de la trace d'usure, pour l'alliage modèle Ni -15Cr oxydé à 900°C, après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu :a) 10 N et 10000 tours, b) 20 N et 10000 tours, c) 10 N et 20000 tours et d) 20 N et 20000 tours.**

A la Figure 99 sont présentées les images obtenues au microscope électronique à balayage après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu sur l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à haute température. Elles ont été réalisées au milieu des traces d'usure pour deux valeurs de la force normale appliquée et du nombre total de cycles.

On peut observer, dans les quatre images de la Figure 99, quelle que soit la valeur de la charge normale ou du nombre de tours, en plus des traces d'usure, de fines fissures de la couche d'oxyde formée par oxydation, parallèles à la direction de frottement. Lorsque le nombre de cycles augmente, on observe des ruptures étendues de la couche d'oxyde, avec enlèvement de matière important et apparition de fissures larges et profondes. Une fissure de taille importante peut être visualisée à la Figure 99 c et correspond aux essais effectués pour une charge normale de 10 N pendant 20000 tours. Sur la figure 95 b, correspondant à un essai effectué dans ces conditions, la brusque chute de la valeur du potentiel libre après environ 15000 tours indique vraisemblablement une telle rupture de la couche d'oxyde, permettant une pénétration profonde de la solution à travers la couche protectrice.

Pour les alliages modèles Ni – Cr non - oxydés, l'usure mécanique par abrasion a été identifiée comme le principal mécanisme de dégradation des matériaux dans les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu. Dans le cas d'alliage modèle Ni – 15Cr ayant subi une oxydation à haute température, il semble que la principale cause de dégradation de la couche protectrice formée est la fatigue.

A la Figure 100 sont présentés les résultats de l'étude par microtopographie 3 D de la morphologie de la trace d'usure de l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à haute température après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu.



**Figure 100: Topographies de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à 900°C après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu : a) 10 N et 10000 tours, b) 20 N et 10000 tours, c) 10 N et 20000 tours et d) 20 N et 20000 tours.**

Comme dans le cas des images obtenues par la microscopie électronique à balayage, les quatre images de la Figure 100 mettent également en évidence les fissures et les ruptures parallèles à la direction de frottement, de la couche d'oxydé formée après le traitement d'oxydation à 900°C.

Des informations complémentaires peuvent être obtenues à partir des microtopographies 3 D des traces d'usure au travers des paramètres de rugosité  $S_a$  et  $S_t$ .  $S_a$  est la rugosité moyenne, et  $S_t$  est l'amplitude crête-à-crête maximale (distance entre le pic le plus haut et le creux le plus profond) dans la trace de frottement.

La Figure 101 regroupe l'évolution de ces deux paramètres complémentaires en fonction de la force normale appliquée et du nombre de tours, pour l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à 900°C.

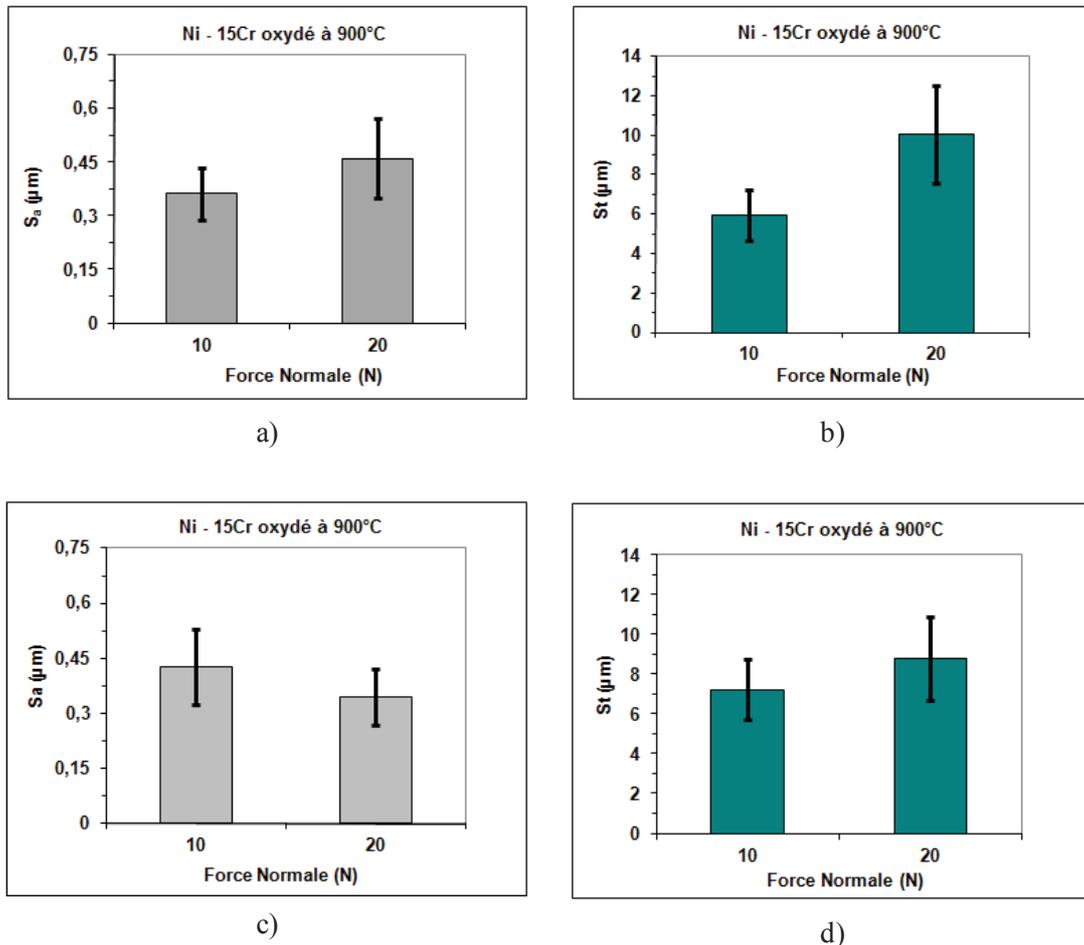


Figure 101: Rugosité moyenne et amplitude maximale dans la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à 900°C, après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu à une vitesse de rotation de 120 tours par minute, pour deux valeurs de la force normale appliquée et deux nombres des cycles: a) – b) 10000 cycles et c) – d) 20000 cycles.

Si on prend en considération l'influence de la charge normale appliquée sur l'usure et donc sur la morphologie de la piste d'usure, on constate que pour les essais effectués sur 10000 cycles,  $S_a$  et  $S_t$  augmentent avec la force normale appliquée. Par contre, pour les essais sur 20000 cycles, on remarque que la valeur de la rugosité moyenne diminue lorsque la force normale augmente. Et même si la valeur de  $S_t$  croît avec la force normale, cette croissance est moins importante que dans le cas des essais effectués sur 10000 cycles.

Si on considère à présent l'influence du nombre de cycles sur l'évolution de la morphologie de la trace de frottement, on observe que pour les essais effectués avec une force normale appliquée de 10 N, l'augmentation du nombre de cycles conduit à une croissance des valeurs des deux paramètres  $S_a$  et  $S_t$ . Cependant, pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu effectués avec une force normale appliquée de 20 N, les valeurs de ceux – ci diminuent lorsque le nombre de cycles passe de 10000 à 20000.

L'augmentation constatée de  $S_a$  et  $S_t$  avec la force normale à nombre de tours constant, peut correspondre à une augmentation des dommages subis par la surface (déformations, fissuration, enlèvement de matière par abrasion ou arrachement) conduisant à une augmentation de sa rugosité.

On observe également une augmentation de  $S_a$  et  $S_t$  avec le nombre de tours pour une force normale de 10 N. La même interprétation d'une augmentation de l'endommagement peut être avancée dans ce cas.

Par contre pour 20 N, comme nous l'avons remarqué, une augmentation du nombre total de cycles provoque une diminution des paramètres de rugosité  $S_a$  et  $S_t$ . Cette évolution peut être expliquée par le compactage de débris à la surface, dont nous avons parlé dans les paragraphes précédents, et qui serait à l'origine de l'augmentation de  $r_{act}$  observée dans le paragraphe **VI.2.2.** ainsi que la diminution de la vitesse d'usure constatée dans le sous – chapitre **VI.3.1.**

Pour compléter l'approche qualitative de l'usure par tribocorrosion en régime de frottement continu pour l'alliage modèle Ni – 15Cr ayant subi une oxydation sous air à 900°C, la Figure 102 présente l'évolution de la microdureté Vickers avec la force normale appliquée et le nombre de cycles d'un côté à l'autre de la trace de frottement.

Quel que soit la valeur de la charge normale appliquée ou le nombre de cycles, on constate une diminution des valeurs de la microdureté dans la trace de frottement. Cet adoucissement dans la trace de frottement est la conséquence du passage répété du pion, conduisant à une hétérogénéité des propriétés mécaniques entre la trace et la partie non frottée de l'échantillon. Les endommagements dus aux contacts avec le pion correspondent

vraisemblablement dans la couche superficielle à une décohésion par fissuration, comme nous l'avons constaté sur la Figure 99.

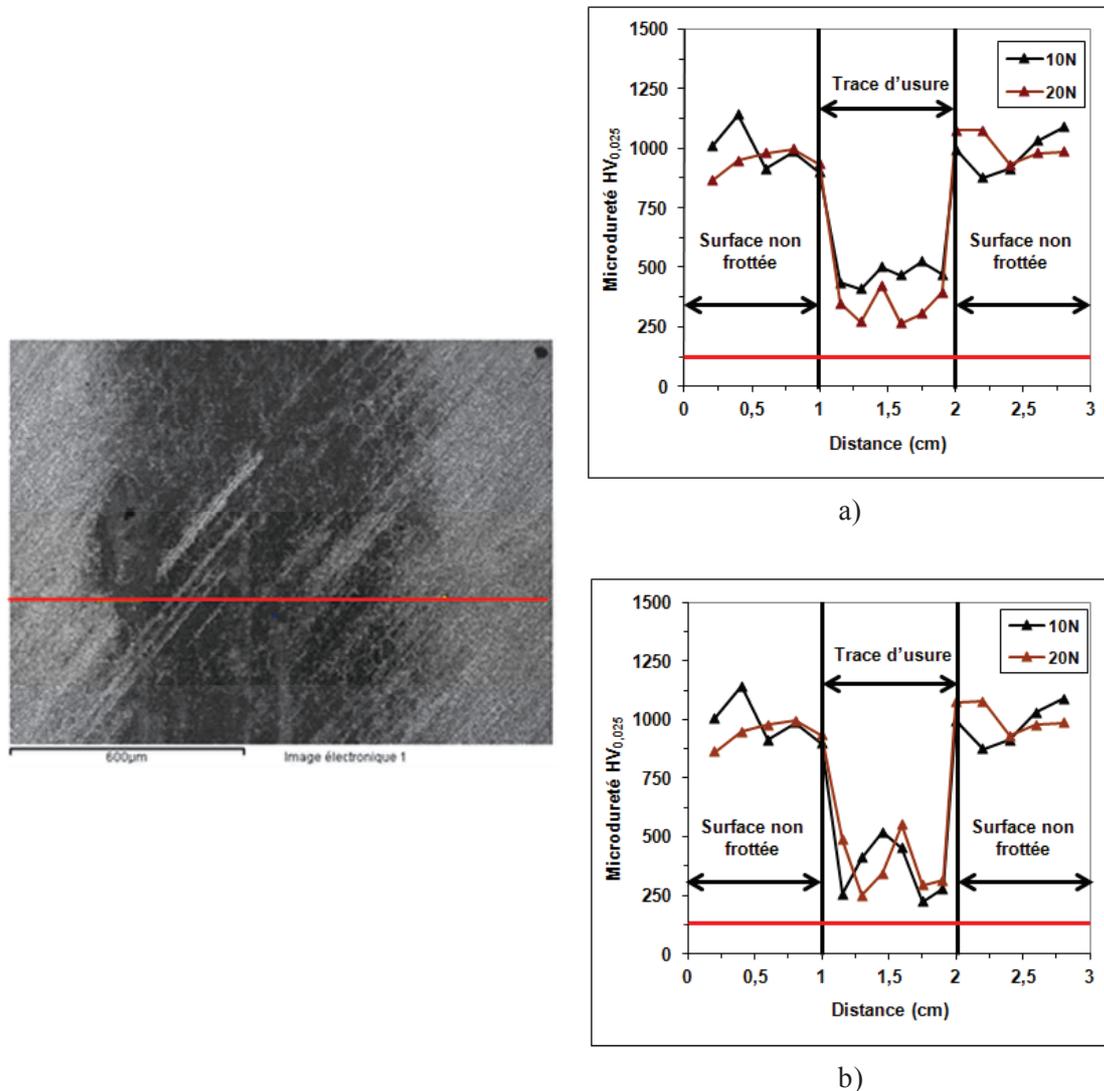


Figure 102: Profils de microdureté Vickers  $HV_{0,025}$  relevé perpendiculairement à la piste, pour l'alliage modèle Ni -15Cr oxydé à 900°C, après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu à une vitesse de rotation de 120 tours par minute, pour deux valeurs de la force normale appliquée, et deux nombres des cycles: a) 10000 cycles et b) 20000 cycles.

A nombre de cycles constant, la valeur de la microdureté diminue lorsque la charge normale appliquée augmente, pour les essais à 10000 cycles. La croissance des valeurs des paramètres  $S_a$  et  $S_t$  vient à compléter cette information, indiquant une perturbation et un affaiblissement importants des propriétés mécaniques de la couche d'oxyde. A 20000 tours, la dureté n'est pas modifiée lorsqu'on passe de 10 à 20 N.

Si le paramètre qui reste constant est la force normale appliquée, la valeur de la microdureté moyenne dans la trace diminue lorsque le nombre de cycles augmente, pour les essais effectués avec une force normale de 10 N. Dans ce cas donc, on peut conclure dans le cadre de l'interprétation donnée plus haut que la dégradation de la couche augmente entre 10000 et 20000 cycles et se traduit par une décohésion croissante. A 20 N, on n'observe pas d'évolution significative des valeurs de dureté moyenne dans la trace lorsque le nombre de cycles passe de 10000 à 20000. Nous avons envisagé plus haut que dans ces conditions (20 N, de 10000 à 20000 cycle), on avait affaire à un processus de compactage d'une couche de débris superficielle, qui se traduisait notamment par un ralentissement de l'usure. L'arrêt de l'évolution de la microdureté est compatible avec cette interprétation, dans la mesure où on n'a plus affaire à un processus d'endommagement provoquant une décohésion toujours plus importante de la surface, mais principalement au compactage d'une couche à peu près stable dans sa structure et ses propriétés mécaniques.

## **VI.4. Conclusions**

Dans ce chapitre le comportement en tribocorrosion de la couche d'oxyde formée sur l'alliage modèle Ni – 15Cr par oxydation à l'air, à 900°C a été analysé. On s'est limité au cas de l'alliage modèle Ni – 15Cr, pour vérifier si, malgré la relativement faible teneur en chrome, une couche oxydée suffisamment riche en oxyde de chrome pour constituer une protection efficace pouvait se former.

Les deux premières étapes du protocole ont été utilisées pour évaluer les propriétés protectrices de la couche.

Compte tenu de la structure de type bi - couche de l'oxyde formé à haute température, les résultats obtenus lors de la première étape du protocole, et en particulier l'évolution du potentiel libre, ont montré qu'au contact de la solution borée - lithiée, il semblait que pendant les deux premières heures d'immersion, il y avait pénétration de la solution au travers de la partie externe poreuse de la couche d'oxyde jusqu'à ce que la solution atteigne la fine couche compacte interne oxydée se trouvant au contact du métal. La mesure d'impédance effectuée a montré que la couche d'oxyde formé avait renforcé la protection contre la corrosion de manière très importante. En effet, au bout de 3 heures de maintien en solution borée – lithiée, la densité de courant de corrosion résiduelle déduite des mesures d'impédance est de l'ordre de

$10^{-10}$  nA cm<sup>-2</sup> c'est à dire  $10^{-9}$  fois plus faible que la valeur de  $34,70 \pm 5,1$  nA / cm<sup>2</sup> déterminée pour l'alliage non préalablement oxydé, pour le même temps d'immersion dans l'électrolyte. Cette dernière valeur indiquait que l'alliage non oxydé est dans un état passif où il est protégé efficacement contre la corrosion. Après oxydation à haute température, le métal se retrouve pratiquement isolé de toute action électrochimique de la solution.

Les propriétés protectrices de la couche d'oxyde formée à haute température se manifestent également vis – à - vis de l'usure mécanique. Les essais de tribocorrosion effectués dans le cadre de l'étape 2 du protocole en appliquant la valeur de force normale la plus faible de 1 N comme pour l'alliage non - oxydé, n'ont pas permis d'observer d'usure sensible de la couche d'oxyde, même en doublant le nombre de tours. Les essais ont dû être effectués à des valeurs plus élevées de la force normale, soit 10 et 20 N. La couche d'oxyde formée à haute température a montré une résistance à l'usure mécanique plus de 10 fois plus élevée que le métal non - oxydé. Lors des essais menés avec ces valeurs de force normale élevée sur l'alliage oxydé, l'endommagement de la couche d'oxyde soumise au frottement se manifeste dans la première moitié des essais par une faible fissuration de la couche externe dans la trace de frottement, puis dans la seconde moitié, des dommages plus importants apparaissent, des fissures larges et profondes ainsi que des zones où la couche a été partiellement arrachée. Dans ces essais, cependant, le métal sous jacent n'est pas mis à nu, comme le montrent les observations microscopiques et le confirment les mesures électrochimiques: la réactivité de la surface, mesurée par l'impédance augmente mais reste très inférieure à celle mesurée sur le métal non oxydé.

La bonne tenue de la couche d'oxyde formée à 900°C apparaît également au travers des mesures électrochimiques effectuées durant les essais de tribocorrosion. Sous frottement, le potentiel libre reste toujours beaucoup plus élevé durant les essais que les valeurs mesurées sur l'alliage non oxydé, ce qui indique que la surface du métal n'est jamais mise à nu. De plus, la valeur de la résistance de polarisation spécifique de l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à haute température mesurée pendant les essais de frottement reste toujours de plusieurs ordres de grandeur plus élevée que celle mesurée sous frottement sur l'alliage non - oxydé, ce qui indique que même dans les conditions tribologiques sévères utilisées, la couche d'oxyde formée à 900°C garde des propriétés protectrices efficaces.

Il semble de plus que, au cours du frottement dans les essais de durée la plus longue (20000 tours) effectués sous la force normale la plus élevée (20 N), un troisième corps se

forme à partir des débris d'usure compactés à la surface de la trace, et que cette couche compactée joue un rôle protecteur en provoquant une diminution sensible de la vitesse d'usure, ainsi qu'une augmentation de la résistance de polarisation spécifique.

Le traitement d'oxydation à 900°C à l'air semble donc être un moyen de créer une couche protectrice efficace contre l'usure par tribocorrosion. Non seulement la couche isole efficacement le métal du milieu extérieur et diminue considérablement l'action corrosive du milieu sur le métal, mais elle constitue aussi une protection très efficace contre l'usure mécanique.

## **Chapitre VII. Conclusions générales et perspectives**

## **VII.1. Conclusions générales**

Le processus d'usure par tribocorrosion est l'un des mécanismes de vieillissement physique des composants d'une centrale nucléaire. Parmi les éléments des installations nucléaires affectés par ce processus irréversible de dégradation de la surface des matériaux métalliques passivables ont été identifiés également les tubes générateurs de vapeur. Le parc nucléaire français est constitué par des tranches dans lesquels, pour la fabrication des tubes des générateurs de vapeur a été utilisé l'alliage INCONEL 600. Ce dernier est un alliage à base nickel, avec une teneur en chrome d'environ 15 %. Après 1990, l'alliage INCONEL 600 a été remplacé par l'alliage INCONEL 690, aussi un alliage à base nickel, mais avec une teneur en chrome d'environ 30 %.

Les alliages Ni - Cr sont nommés superalliages grâce aux bonnes propriétés mécaniques et à leur bonne résistance à la corrosion à haute température. Ces propriétés sont attribuées à une couche protectrice très fine de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui se forme à la surface.

Deux alliages modèles Ni - Cr ont été utilisés pour la présente étude, avec une teneur en chrome proche de celle des deux alliages industriels qui sont utilisés pour la fabrication des tubes générateurs des vapeurs. L'absence de Fe dans leur composition est la principale différence par rapport aux ceux derniers.

Nous avons également étudié si par oxydation à haute température, il était possible de former une couche d'oxyde protectrice permettant de renforcer la résistance à l'usure par tribocorrosion. Nous avons concentré notre étude sur l'alliage modèle Ni - 15Cr compte tenu de sa relativement faible teneur en chrome et de sa susceptibilité plus importante à la formation d'une zone appauvrie en chrome dans l'alliage sous la surface oxydée. Des deux alliages, c'est celui pour lequel la couche d'oxyde risque d'être la moins riche en oxyde de chrome, donc la moins protectrice en particulier vis - à - vis de la corrosion. De plus, la formation d'une zone sous jacente appauvrie en chrome constitue également un risque supplémentaire de voir se développer une corrosion si la couche est détruite localement.

Les recherches menées dans cette thèse de doctorat ont donc évalué et comparé le comportement à la tribocorrosion des alliages modèles dans une solution borée - lithiée à la

température ambiante, et exploré la possibilité de renforcer la résistance à la tribocorrosion en effectuant un traitement d'oxydation à l'air à 900°C.

Les essais de tribocorrosion ont suivi le protocole expérimental de tribocorrosion, en trois étapes (essais de corrosion sans frottement, en frottement continu et en frottement intermittent) mis au point, par Diomidis, Celis, Ponthiaux et Wenger.

En absence de frottement, les deux alliages modèles Ni – Cr non - oxydés à haute température révèlent un comportement électrochimique presque similaire. Les alliages se passivent spontanément, et le temps caractéristique de formation d'une couche passive protectrice stable, déduit de l'évolution du potentiel libre est pour les deux alliages de 1250 s environ.

L'étude des diagrammes d'impédance électrochimique relevés au potentiel libre ont permis d'évaluer la qualité de la protection apportée par la couche de passivation. Les résultats obtenus montrent que, quel que soit le temps d'immersion dans l'électrolyte, l'augmentation de la teneur en chrome se traduit par une diminution modérée de la densité de courant de passivation, ce qui correspond à un légèrement renforcement des propriétés protectrices du film passif formé à la surface de l'alliage modèle Ni – 30Cr.

Pour les alliages modèles Ni – Cr non - oxydés, indépendamment de la force normale appliquée (1 N, 2 N, 5 N et 10 N) et de la nature de l'alliage, à l'instant où le frottement commence être appliqué, on détecte un endommagement du film passif formé sur la surface. La couche de passivation est partiellement détruite dans la trace de frottement et la mesure d'impédance électrochimique permet d'évaluer l'augmentation de l'activité de la surface et du courant de corrosion associé.

Les mesures révèlent pour les deux alliages modèles non - oxydés à haute température, une diminution de la résistance de polarisation spécifique avec la force normale appliquée. L'augmentation du courant de corrosion est moins importante dans le cas de l'alliage modèle Ni – 30Cr sans doute à cause de la teneur en chrome plus élevée, qui ralentit la vitesse de corrosion du substrat mis à nu, en permettant une reconstitution plus rapide de la couche passive après chaque passage du frotteur.

Les techniques «ex situ» utilisées pour l'analyse «post mortem» de la trace de frottement, après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu, mettent en évidence des différences quantitatives et qualitatives concernant l'usure.

Du point de vue quantitatif, pour toute valeur de la force normale appliquée, pour les deux alliages modèles Ni – Cr, l'usure mécanique du substrat mis à nu est la composante principale de l'usure totale. Elle est plus élevée dans le cas de l'alliage modèle Ni – 30Cr par rapport à l'alliage modèle Ni – 15Cr. Cependant, l'usure purement corrosive du substrat mis à nu, à toutes les valeurs des forces normales appliquées s'est révélée plus faible dans le cas de l'alliage Ni – 30Cr par rapport à l'alliage Ni – 15Cr.

Du point de vue qualitatif, le principal mécanisme d'usure identifié pour les alliages modèle Ni – Cr non traités est l'usure par abrasion. Elle est fortement influencée par la présence des précipités intra - granulaires dans la matrice métallique des alliages modèles.

Dans les études effectuées par Delabrouille [24] et Laghoutaris [25] le même type de précipités intra - granulaires a été trouvé comme responsable de la sensibilité à la corrosion sous contrainte des alliages à base de nickel.

La taille des grains est un autre facteur responsable pour la différence d'usure entre ces deux alliages: les grains plus grands caractéristiques à l'alliage Ni - 30Cr facilitent la déformation plastique et conduisent à un endommagement plus sévère de la surface frottée.

Dans le cas des alliages modèles Ni – Cr non - oxydés à haute température, le processus de «auto – réparation» de la surface de ces deux alliages a été analysé par le biais de frottement intermittent du protocole de tribocorrosion.

Deux temps de latence ont été déterminés par calculs à partir du temps caractéristique de la formation de la couche passive pour chacun des deux alliages. Ils ont été mis en œuvre pour analyser le phénomène de passivation – depassivation, caractérisant la capacité de la surface à restaurer son film passif sur les zones endommagées par le frottement.

Les essais en régime de frottement intermittent ont été effectués pour les valeurs de 1 N et 10 N de la force normale. Les paramètres quantifiés dans chacun des deux premières étapes sont utilisés pour déconvoluer les résultats de la troisième étape du protocole.

Sous faible charge (1 N), quel que soit la teneur en chrome, les deux alliages présentent une usure abrasive, similaire avec le mécanisme d'usure identifié en régime de frottement continu. Le mécanisme de tribocorrosion des deux alliages dans la solution borée - lithiée semble donc être identique et leurs cinétiques assez voisines, avec une contribution prédominante de l'usure mécanique dans les deux cas, faisant intervenir une forte abrasion, ceci malgré la faible valeur de la pression de contact associée à la force normale appliquée.

L'augmentation d'usure mécanique avec le temps de latence, ainsi que l'augmentation simultanée de la rugosité dans la trace d'usure montrent que le phénomène de reconstitution du film sur la surface frottée joue un rôle dans le mécanisme d'usure mécanique en renforçant l'abrasion.

Même si, pour les deux alliages, a été identifié un mécanisme d'usure similaire, les valeurs de l'usure corrosive du substrat mis à nu,  $W_{act}^c$  montrent que le film passif restauré dans la trace de frottement d'alliage Ni - 30Cr a une meilleure capacité de protection contre la corrosion, due à la teneur en chrome plus élevée.

Pourtant, l'alliage Ni - 30Cr résiste moins bien à l'usure mécanique par rapport à l'alliage Ni - 15Cr, sans que cela puisse être attribué de manière significative à des moins bonnes propriétés du film lui - même.

Sous charge plus élevée (10 N) et des conditions tribologiques identiques, le comportement sous frottement des alliages diverge lorsque la teneur en chrome augmente. Dans le cas de l'alliage modèle Ni - 15Cr, l'usure reste de type abrasive tant en régime de frottement continu qu'en régime de frottement intermittent.

Les remarques générales faites à faible charge concernant le mécanisme d'usure mis en jeu demeurent valables, en particulier le rôle clé joué par la reconstitution du film sur la surface frottée renforçant l'abrasion.

Par contre, dans le cas de l'alliage modèle Ni - 30Cr, le mécanisme d'endommagement de la surface change entre le frottement continu et le frottement intermittent. On passe d'une usure abrasive à une usure mixte, abrasive et adhésive, avec formation d'un troisième corps et diminution de la rugosité de la zone frottée avec le temps de latence. La présence de ce troisième corps rend alors difficile l'application du protocole. En effet, on ne peut pas utiliser les paramètres quantifiés en frottement continu pour déconvoluer ceux issus de frottement intermittent.

Pour l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à 900°C, l'étape trois du protocole de tribocorrosion, associée aux essais en régime de frottement intermittent, n'a été pas appliquée parce que, lors de l'endommagement ou de l'usure de la couche d'oxyde protectrice formée par oxydation à haute température, il est impossible de restaurer cette dernière à l'état initial.

La stabilité et les propriétés protectrices exceptionnellement bonnes de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Ni – 15Cr, par oxydation à haute température ont été vérifiées par des diagrammes d'impédance électrochimique. Au bout de 3 heures de maintien en solution borée – lithiée, on a pu mettre en évidence une valeur de densité de courant d'oxydation électrochimique (corrosion résiduelle) de l'ordre de  $10^{-10}$  plus faible que celle mesurée avec l'alliage modèle Ni – 15Cr non traité.

Si l'on compare les valeurs de la résistance de polarisation spécifique de l'alliage modèle Ni – 15Cr non - oxydé à haute température obtenue en régime de frottement continu, à une force normale appliquée de 10 N, sur 10000 cycles, et la valeur de la résistance de polarisation spécifique de cet alliage modèle ayant subi le traitement d'oxydation à 900°C, dans les mêmes conditions tribologiques, il a été remarqué que cette dernière est d'environ 150 fois plus élevée. Cette observation permet de mettre en évidence l'efficacité du traitement d'oxydation à 900°C sur l'alliage Ni – 15Cr.

Concernant l'usure totale, on a constaté que sa valeur pour l'alliage Ni – 15Cr ayant subi le traitement d'oxydation à haute température est d'environ 14 fois moins élevée que celle constatée avec l'alliage non oxydé dans les mêmes conditions tribologiques.

Dans le cas d'alliage modèle Ni – 15Cr ayant subi une oxydation à haute température, il semble que le principal mécanisme de détérioration de la couche protectrice formée est l'usure par fatigue, quel que soit la force normale appliquée ou le nombre de cycles utilisé.

L'apparition d'une zone appauvrie en chrome a été identifiée comme principale facteur responsable pour l'initiation du mécanisme d'usure par fatigue des couches d'oxydes formées sur les alliages Ni - Cr ayant subi un traitement d'oxydation à haute température, dans les études effectués par Molins et Salmon et al. [83], [118]. Cet appauvrissement en chrome s'étend sur une distance proportionnelle à l'épaisseur de la couche d'oxyde continue et conduit à des modifications des propriétés mécaniques de celui - ci, favorisant l'apparition des fissures, lorsque la couche protectrice est soumise aux essais mécaniques.

Pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu effectués durant 10000 tours, pour les deux valeurs de la force normale appliquées ont été observée des fissures parallèles à la direction de frottement sur la piste d'usure, de la couche d'oxyde formée initialement par oxydation sous air, à 900°C, durant 16 heures. Ces fissures s'élargissent deviennent plus profondes et évoluent en de véritables zones de ruptures, lorsque le nombre de cycles augmente, pour une même valeur de la charge normale appliquée.

L'originalité de cette étude repose sur les éléments de nouveauté suivants :

- l'utilisation des alliages modèles Ni – Cr, pour mettre en évidence, évaluer et comparer l'influence de la teneur en chrome sur la couche d'oxyde superficielle formée dans les conditions de tribocorrosion, sur le mécanisme et la cinétique d'usure. Les recherches ont mis en évidence en particulier des paramètres décisifs sur le comportement en tribocorrosion liés à la microstructure des deux alliages: la taille des grains d'une part et d'autre part la présence de précipités intra - granulaires.
- l'application du protocole de tribocorrosion et l'analyse de l'usure résultant du couplage des interactions mécaniques et électrochimiques à la surface des alliages modèles Ni – Cr. L'évaluation du risque de perte du matériau, l'identification des sources des problèmes qui peuvent apparaître pendant la durée de vie d'un alliage inoxydable à base nickel soumis aux efforts mécaniques en milieu agressifs, assurent une sélection plus pertinente des matériaux métalliques pour diverses applications industrielles, particulièrement dans le domaine nucléaire.
- l'identification de l'existence d'un troisième corps et de l'influence de la composition chimique et de la microstructure des alliages sur sa composition et son rôle dans les mécanismes de frottement et de tribocorrosion.

- l'investigation du comportement à la tribocorrosion d'une couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage modèle Ni – 15Cr, à la suite d'un traitement d'oxydation sous air, à 900°C, durant 16 heures. Les principales différences remarquées par rapport aux alliages Ni –Cr non - oxydés ont été d'une part, une diminution du point de vue quantitatif de l'usure totale et d'autre part, du point de vue qualitatif, un passage d'une usure mécanique prédominante abrasive, dans le cas des alliages non traités à une usure mécanique par fatigue.

## **VII.2. Perspectives**

Le comportement initial de ces deux alliages modèles Ni – Cr vis – à – vis du mécanisme d'usure par tribocorrosion ayant été caractérisé, les travaux à faire pour compléter ce travail devraient se concentrer sur les différents moyens capables d'améliorer encore leur comportement en tribocorrosion.

La première action envisagée est un meilleur contrôle du processus métallurgique utilisé pour la fabrication des alliages, afin d'essayer de diminuer la taille des grains. Avec ce type d'alliages on devra réaliser des essais dans les mêmes conditions tribologiques et électrochimiques pour pouvoir comparer les résultats.

Après ce contrôle initial de la microstructure, on pourra appliquer des traitements de surface capables d'améliorer encore les propriétés mécaniques des surfaces des deux alliages. La nanostructuration par microbillage de ces alliages, avec un état métallurgique initial contrôlé, peut être un des traitements conduisant à un renforcement des propriétés mécaniques sur quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  à la surface. Il faut préciser que ce type de traitement a été réalisé sur des échantillons d'alliage Ni - 15Cr, et que des essais préliminaires ont été réalisés, mais les résultats ont été pas satisfaisants vraisemblablement du fait de la taille trop élevée des grains, qui favorise des déformations importantes de la surface à se produire lors du traitement de microbillage.

La nanostructuration par microbillage peut avoir des effets bénéfiques ensuite sur le mécanisme d'oxydation à haute température. Dans le travail de Molins [83], a été mis en évidence qu'une pré - déformation par un traitement de surface comme le billage modifie les mécanismes d'oxydation en favorisant l'oxydation sélective de certains éléments. La déformation de la région sous la surface de l'alliage, en créant des courts - circuits de diffusion et en augmentant la densité des défauts, modifie la cinétique et le mode d'oxydation. Cet effet est relativement bien connu dans le cas de la formation préférentielle d'une couche

de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur les alliages ne contenant pas suffisamment de chrome pour parvenir à se protéger par une couche de ce type sans pré - déformation. Dans le cas d'un alliage Ni - 20Cr a été mis en évidence qu'une pré - déformation mécanique favorise l'oxydation sélective du chrome à la surface de l'alliage, alors que les deux oxydes NiO et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont identifiés simultanément pour un échantillon non déformé.

## Bibliographie

1. B. Magné, M. Moreaux, *Stabilisation du climat et expansion nucléaire*. Revue française d'économie. 2005. **20**: p. 181 - 233.
2. A. Pineau, ed. *Les matériaux des réacteurs nucléaires*. Matériaux du nucléaire, ed. A. Zaoui. 2000, Technique & Documentation: Paris.
3. E. M. Lucotte, D. Heuer, C. Le Brun, J. M. Loiseaux, *Scenarios for a worldwide deployment of nuclear power*. International journal of nce, economy and ecology, 2006. **1**: p. 168 - 192.
4. A. Dinu, *Contribuții la studiul coroziunii fisurante sub sarcină pentru materialele de interes nuclear*. Thèse de doctorat, 2008, Université de Pitești, Roumanie.
5. D. Bodansky, ed. *Nuclear energy. Principles, practices and prospects. Second edition* 2004, Springer - Verlag: New - York.
6. E. M. Lucotte, *Le cycle thorium en réacteurs à sels fondus peut-il être une solution au problème énergétique du XXI<sup>ème</sup> siècle. Le concept de TMSR - NM*. HDR, 2008, Institut Polytechnique de Grenoble, France.
7. P. Bacher, *Réacteurs nucléaires. Généralités*. Techniques de l'ingénieur, 2005. **BN3020**: p. 2 - 16.
8. P. Boiron, *Réacteurs nucléaires. Introduction*. Techniques de l'ingénieur, 2010. **BN3000**: p. 1 - 3.
9. J. P. Hutin, *Maintenance des chaudières nucléaires*. Techniques de l'ingénieur, 2001. **BN3295**: p. 2 - 26.
10. Site Internet. <http://www.actu-environnement.com/ae/dossiers/nucleaire/technologies-nucleaire.php4>.
11. Site Internet. <http://www.laradioactivite.com/fr/site/illustration/images/CANDU.htm>.
12. J. P. Hutin, *Gestion de la durée de vie des centrales nucléaires*. Techniques de l'ingénieur, 2006. **BN3307**: p. 2 - 22.
13. V. E. Iordache, F. Wenger, P. Ponthiaux, A. Ambard, J. Peybernès, J. Vallroy, *Comparison between tribocorrosion mechanisms of Stellite 6 and Zircaloy 4 in LiOH-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> solutions*. Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers. ed. P. Marcus and V. Maurice. 2006, Elsevier: Amsterdam.
14. E. Lemaire, M .L. Calvar, *Evidence of tribocorrosion wear in pressurized water reactors*. Wear, 2001. **249**: p. 338–344.

15. A. Lina, D. Moinereau, X. Delaune, C. Phalippou, B. Reynier, P. Riberty, *The influence of water flow on the impact/sliding wear and oxidation of PWR control rods specimens*. *Wear*, 2001. **251**: p. 839 - 852.
16. L. Benea, P. Ponthiaux, F. Wenger, J. Galland, D. Hertz, J. Y. Maloc, *Tribocorrosion of stellite 6 in sulphuric acid medium: electrochemical behavior and wear*. *Wear*, 2004: p. 948–953.
17. B. Reynier, C. Phalippou, P. Riberty, J. Sornin, *Influence of a periodic latency time on the impact / sliding wear damage of two PWR control rods and guide cards specimens*. *Wear*, 2005. **259**: p. 1314 - 1323.
18. D. Hertz, *Approach to analysis of wear mechanisms in the case of RCCAs and CRDM latch arms: From observation to understanding*. *Wear*, 2006. **261**: p. 1024–1031.
19. D. Deforge, *Etude de l'usure des aciers inoxydables dans l'eau en température et sous pression. Approche tribocorrosion*. Thèse de doctorat, 2006, Ecole Centrale Paris Paris.
20. D. Kaczorowski, P. Combrade, J. Ph. Vernot, A. Beaudouin, C. Cretnn, *Water chemistry effect on the wear of stainless steel in nuclear power plant*. *Tribology International*, 2006. **39**: p. 1503–1508.
21. M. K. Lim, S. D. Oh, Y. Z. Lee, *Friction and wear of Inconel 690 and Inconel 600 for steam generator tube in room temperature water*. *Nuclear Engineering and Design*, 2003. **226**: p. 97 - 105.
22. S. H. Jeong, C. W. Cho, Y. Z. Lee, *Friction and wear of Inconel 690 for steam generator tube in elevated temperature water under fretting condition*. *Tribology International*, 2005. **38**: p. 283–288.
23. G. S. Park, G. G. Kim, S. J. Kim, *Sliding wear behaviors of steam generator tube materials in high temperature water environment*. *Journal of Nuclear Materials* 2006. **352**: p. 80–84.
24. F. Delabrouille, *Caractérisation par MET de fissures de corrosion sous contrainte d'alliages à base de nickel : influence de la teneur en chrome et de la chimie du milieu*. Thèse de doctorat, 2004, Institut National Polytechnique de Toulouse.
25. P. Laghoutaris, *Corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression : apport à la compréhension des mécanismes*, Thèse de doctorat, 2009, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
26. P. Saint - Paul, *Corrosion dans les centrales nucléaires à eau pressurisée*. *Journal de Physique IV*, 1993. **3**: p. 707-717.

- 
27. A. Dinu, M. Abrudeanu, M. Radulescu, *Electrochemical Studies on Stress Corrosion Cracking of Incoloy-800 in Caustic Solution. Part II: Pre-cracking samples*. Nuclear Technology & Radio Protection, 2006. **XXI**(1): p. 34 - 40.
  28. M. Abrudeanu, A. Dinu, M. Radulescu, *Stress corrosion cracking in nuclear fuel cladding. The 32<sup>nd</sup> Annual Congress of the American Romanian academy of Arts and Sciences*. Boston: Politehnic International Press. 2008.
  29. A. Niang, *Contribution à l'étude de la précipitation des phases intermétalliques dans l'alliage 718*. Thèse de doctorat, 2010, Université de Toulouse.
  30. P. R. Roberge, ed. *Handbook of corrosion engineering*. 2000, McGraw-Hill: New York.
  31. Site Internet. [http://www.kkg.ch/fr/i/generateurs-de-vapeur-\\_content---1--1074.html](http://www.kkg.ch/fr/i/generateurs-de-vapeur-_content---1--1074.html).
  32. M. Cartier, P. Kapsa, *Usure des contacts mécaniques - Problématique et définitions*. Techniques de l'Ingénieur, 2001. **BM5065**: p. 1 - 10.
  33. M. Cartier, P. Kapsa, *Usure des contacts mécaniques - Eléments de tribologie*. Techniques de l'Ingénieur, 2001. **BM5066**: p. 1 - 13.
  34. M. Ridlova, *Comportement en tribocorrosion des aciers inoxydables AISI 321 et DUPLEX 22-05 en environnements aqueux*. Thèse de doctorat, 2003, Ecole Centrale Paris.
  35. T. M. Frick, T. E. Sobeck, *Overview on the development and implementation of methodologies to compute vibration and wear of steam generator tubes*. ASME Special Publication, 1984. **3**: p. 149 - 161.
  36. P. Kubecka, *Etude de comportement d'allages passivables, acier duplex et alliage en fer-nickel, soumis à l'action combinée du frottement et de la corrosion*. Thèse de doctorat, 1998, Ecole Centrale Paris: Paris.
  37. J. Blouet, *Usure*. Techniques de l'Ingénieur, 1978. **B585**: p. 1 - 34.
  38. Site Internet. <http://www.gordonengland.co.uk/wear>.
  39. P. J. Blau, *Fifty years of research on the wear of metals*. Tribology International, 1997. **30**: p. 321 - 331.
  40. H. Mazille, G. Monnier, ed. *Electrochimie et corrosion*. Introduction aux méthodes électrochimiques, ed. J. Robin. 1967, Masson & C<sup>ie</sup>: Paris.
  41. A. Machet, *Etudes des premiers stades d'oxydation d'alliages inoxydables dans l'eau à haute température*. Thèse de doctorat, 2004, Université Pierre et Marie Curie: Paris.
  42. L. Marchetti - Sillans, *Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température: apport à la compréhension des mécanismes*, Thèse de doctorat, 2007, Ecole Nationale Supérieure des Mines: Saint - Etienne.
-

- 
43. M. Bojinov, G. Fabricius, P. Kinnunen, T. Laitinen, K. Makela, T. Saario, G. Sundholm, *Electrochemical study of the passive behaviour of Ni–Cr alloys in a borate solution—a mixed-conduction model approach*. Journal of Electro analytical Chemistry, 2001. **504**: p. 29 - 44.
  44. M. Bojinov, P. Kinnunen, T. Laitinen, K. Makela, T. Saario, G. Sundholm, K. Yliniemi, *Transpassive dissolution of Ni–Cr alloys in sulphate solutions—comparison between a model alloy and two industrial alloys*. Electrochimica Acta, 2002. **47**: p. 1697 - 1712.
  45. H. H. Uhlig, *Passivity in metals and alloys*. Corrosion Science, 1979. **19**: p. 777 - 791.
  46. K. Sieradzki, R. C. Newman, *A percolation model for passivation in stainless steels*. Journal of Electrochemical Society, 1986. **133**: p. 1979 - 1980.
  47. L. F. Lin, C. Y. Chao, D. D. Macdonald, *A point defect model for anodic passive films*. Journal of Electrochemical Society, 1981. **128**: p. 1194 - 1198.
  48. J. E. Castle, H. G. Masterson, *The role of diffusion in the oxidation of mild steel in high temperature solutions*. Corrosion Science, 1966. **6**: p. 93 - 104.
  49. U. R. Evans, J. N. Wanklin, *Evolution of hydrogen from ferrous hydroxide*. Nature, 1948. **162**: p. 27 - 28.
  50. J. Robertson, *The mechanism of high temperature aqueous corrosion of steel*. Corrosion Science, 1989. **29**: p. 1275 - 1291.
  51. S. Gardey, *Etude de la corrosion généralisée des alliages 600, 690, 800, en milieu primaire. Contribution à la compréhension des mécanismes*. Thèse de doctorat, 1998, Université Pierre et Marie Curie: Paris.
  52. P. Ponthiaux, F. Wenger, C. Richard, *Tribocorrosion*. Techniques de l'ingénieur, 2007. **COR 60**: p. 2-21.
  53. J. P. Celis, P. Ponthiaux, *Tribocorrosion*. Wear, 2006. **261**: p. 937 - 938.
  54. D. Landolt, *Electrochemical and materials aspects of tribocorrosion*. Journal of Physics D, 2006. **39**: p. 3121 - 3127.
  55. J. P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger, *Tribo - corrosion of materials: interplay between chemical, electrochemical, and mechanical reactivity of surfaces*. Tribology International 2006. **41**: p. 939 - 946.
  56. S. Mischler, P. Ponthiaux, *A round robin on combined electrochemical and friction tests on alumina / stainless steel contacts in sulphuric acid*. Wear, 2001. **248**: p. 211 - 225.
-

- 
57. M. T. Mathew, P. Srinivasa Pai, R. Pourzal, A. Fischer, M. A. Wimmer, *Significance of tribocorrosion in biomedical applications: overview and current status*. Advances in Tribology, 2009. **2009**: p. 1 - 12.
  58. D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, *Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal*. Electrochimica Acta, 2001. **46**: p. 3913–3929.
  59. N. Diomidis, J. P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger, *A methodology for the assessment of the tribocorrosion of passivating metallic materials*. Lubrication science, 2009. **21**: p. 53-67.
  60. S. W. Watson, F.J. Friedersdorf, B. W. Madsen, S. D. Cramer, *Methods of measuring wear-corrosion synergism*. Wear, 1995. **181-183**: p. 476-484.
  61. A. Ambard, *Etude bibliographique de l'usure par tribocorrosion*. Rapport Electricité de France, 2003.
  62. M. Abrudeanu, C. C. Ionescu, *Microstructure and electron microprobe study of oxide layres obtained on zircaloy-4 by oxidation at high temperature*. University of Pitesti Scientific Bulletin, 2009. **A(19)**: p. 5 - 8.
  63. M. Godet, *Third - bodies in tribology*. Wear, 1990. **136**: p. 29 - 45.
  64. P. Jemmely, S. Mischler, D. Landolt, *Tribocorrosion behaviour of Fe - 17Cr stainless steel in acid and alkaline solutions*. Tribology International, 1999. **32(6)**: p. 295 - 303.
  65. D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, S. Barril, *Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact*. Wear, 2004. **256**: p. 517–524.
  66. S. Mischler, *Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation*. Tribology International, 2008. **41**: p. 573 - 583.
  67. S. Mischler, ed. *Electrochemical control of wear: a third body approach*. Proceedings of the 21st Leeds Lyon symposium on tribology. 2003, Elsevier: Amsterdam.
  68. M. Godet, Y. Berthier, J. Lancaster, L. Vincent, *Wear modeling: Using fundamental understanding or practical experience*. Wear, 1991. **149(325 - 340)**.
  69. T. F. J. Quinn, *Oxidational wear modelling I*. Wear, 1992. **153**: p. 179 - 200.
  70. T. F. J. Quinn, *Oxidational wear modeling: part II. The general theory of oxidational wear*. Wear, 1994. **175**: p. 199 - 208.
  71. T. F. J. Quinn, *Computational methods applied to oxidational wear*. Wear, 1996. **199**: p. 169 - 180.
  72. P. Ponthiaux, F. Wenger, J. Galland, P. Kubecka, L. Hyspecka, *Interaction entre les effets du frottement et de la corrosion : exemple du comportement en tribocorrosion*
-

- d'un alliage passivable Fe-30Ni en milieu sulfurique*, in *TFTC*. 1998, Société Tribologique de France: Lyon. p. 35 - 42.
73. M. Stemp, S. Mischler, D. Landolt, *The effect of contact configuration on the tribocorrosion of stainless steel in reciprocating sliding under potentiostatic control*. *Corrosion Science*, 2002. **45**: p. 625 - 640.
74. F. Carrette, *Relâchement des produits de corrosion des tubes en alliages 690 de générateur de vapeur du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée*. Thèse de doctorat, 2002, Institut National Polytechnique de Toulouse.
75. D. Tabor, *Friction - The present state of our understanding* *Journal of Lubrication Technology*, 1981. **103**: p. 169 - 179.
76. S. Mischler, S. Debaud, D. Landolt, *Wear-accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion systems*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999. **145**: p. 750 - 758.
77. I. Garcia, D. Drees, J. P. Celis, *Corrosion - wear of passivating materials in sliding contacts based on a concept of active wear track area* *Wear*, 2001. **249**: p. 452 - 460.
78. P. Jemely, S. Mischler, D. Landolt, *Electrochemical modeling of passivation phenomena in tribocorrosion*. *Wear*, 2000. **237**: p. 63 - 76.
79. *Determining Synergism between Wear and Corrosion*. ASTM International Designation 1994. **G 119-04**.
80. J. N. Dupont, J. C. Lippold, S. D. Kiser, *Welding metallurgy and weldability of nickel - base alloys*, John Wiley & Sons, ed. 2009: New Jersey.
81. M. Sébastien, *Caractérisation et modélisation de la séquence de précipitation de carbures au cours du traitement thermique d'aciers martensitiques alliés*, in *Génie Mécanique, Mécanique des Matériaux*. Thèse de doctorat, 2008, Université de Toulouse.
82. K.H. Jürgen, *Encyclopedia of Materials - Science and Technology*. Vol. 1 -11. 2008: Elsevier.
83. R. Molins, *Microstructure et chimie du substrat*. *PlastOX*, 2009: p. 179-189.
84. F. H. Stott, *The role of oxidation in the wear of alloys*. *Tribology International*, 1998. **31**: p. 61 - 71.
85. C. S. Giggins, F. S. Petit, *The effect of alloy grain-size and surface deformation on the selective oxidation of chromium in Ni-Cr alloys at temperatures of 900 and 1100 deg C (Ni-Cr alloys effects of grain size and surface deformation on oxidation properties at high temperature)* *Transactions of the Metallurgical society of AIME*, 1969. **245**: p. 2509-2514.

- 
86. P. Moulin, F. Armanet, G. Béranger, P. Lacombe, *Relation entre la structure des alliages Ni-Cr 80-20 et leur comportement à l'oxydation à haute température*. Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, 1977. **74**: p. 143-160.
  87. R. Molins, G. Hochstetter, J.C. Chassaing, E. Andrieu, *Oxidation effects on the fatigue crack growth behavior of alloy 718 at high temperature*. Acta Materialia 1997. **45**: p. 663 - 674.
  88. G. Calvarin-Amiri, R. Molins, A. M. Huntz, *Effect of the application of a mechanical load on the oxide - layer microstructure and on the oxidation mechanism of Ni-20Cr foils*. Oxidation of metals., 2000. **53**: p. 399-426.
  89. M. I. Petrescu, M. Pasare, *True hardness of Ni-P/SiC coatings derived by a mathematical model*. Revue Roumaine de Chimie, 2008. **53**(8): p. 643 - 646.
  90. *Cobined NHT/SFM for investigating the mechanical properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films*. CSM Instruments Applications Buletin, 1998. **8**.
  91. F. Nordmann, G. P. Legry, *Chimie de l'eau et corrosion dans les REP*. Techniques de l'ingénieur, 2000. **BN 3 750**: p. 1 - 14.
  92. C. P. Dillon, J. S. Snodgrass, L. S. Van delinder, H.A. Webster, eds. *Corrosion basics. An introduction*. ed. L. S. Van delinder. 1984, National Association of Corrosion Engineers: Houston.
  93. B. Masson, ed. *Prothèse totale de hanche. Les choix*. ed. J. Puget. 2005, Elsevier: Paris.
  94. N. Diomidis, N. Gockan, P. Ponthiaux, F. Wenger, J. P. Celis, *Assessment of the surface state behavior of Al<sub>71</sub>Cu<sub>10</sub>Fe<sub>9</sub>Cr<sub>10</sub> and Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> complex metallic alloys in sliding contacts*. Intermetallics, 2009. **17**: p. 930-937.
  95. N. Diomidis, J. P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger, *Tribocorrosion of stainless steel in sulfuric acid: Identification of corrosion-wear components and effect of contact area*. Wear, 2010. **269**: p. 93-103.
  96. Site Internet. [www.specialmetals.com](http://www.specialmetals.com).
  97. P. Ponthiaux, S. Mischler, C. Richard, F. Wenger, *De la tribocorrosion*. Prévention et lutte contre la corrosion, ed. B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery 2004, Presses polytechniques et universitaires romandes: Lausanne.
  98. P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, J. P. Celis, *Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes*. Wear, 2004. **256**: p. 459-468.
  99. S. Mischler, A. Spiegel, D. Landolt, *The role of passive oxide films on the degradation of steel in tribocorrosion systems*. Wear, 1999. **225 - 229**: p. 1078 - 1087.
-

- 
100. R. Oltra, G. Gabrielli, M. Keddam, *Electrochemical investigation of locally depassivated iron. A comparison of various techniques*. *Electrochimica Acta*, 1986. **31**(12): p. 1501 - 1511.
  101. R. Oltra, M. Kedamm, *Application of E.I.S. to localized corrosion*. *Electrochimica Acta*, 1990. **35**(10): p. 1619 - 1629.
  102. F. Wenger, J. Galland, *Analysis of local corrosion of large metallic structures or reinforced concrete structures by electrochemical impedance spectroscopy (EIS)*. *Electrochimica Acta*, 1990. **35**(10): p. 1573 - 1578.
  103. Site Internet. <http://conceptec.net/materiaux/6-caracterisation-des-materiaux/75-durete-vickers.html>.
  104. N. Popa, J. A. Petit, R. N. Dobrescu, eds. *Elemente de tribologie*. 2005, Editura Universităţii din Piteşti.
  105. M. Lecomte, *Influence de la microtopographie du titane sur l'adhésion et l'étalement des cellules ostéoblastiques et fibroblastiques*. Thèse de doctorat, 2011, Université Paris XIII et Ecole Centrale Paris: Paris.
  106. C. R. Brundle, C. A. Evans, S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*. ed. L. E. Fitzpatrick. 1992, Butterworth - Heinemann: Stoneham.
  107. M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*. 1963, Gauthier - Villars & C<sup>ie</sup>: Paris.
  108. C. C. Ionescu, P. Ponthiaux, M. Abrudeanu, F. Wenger, *Electrochemical behavior of Ni - Cr model alloys in LiOH - H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> solution. Influence of chromium content*. *Corrosion and Anticorrosive protection*, 2011. **VI**(2): p. 15 - 23.
  109. S. Ningshen, U. K. Mudali, G. Amarendra, P. Gopalan, R. K. Dayal, H. S. Khatak, *Hydrogen effects on the passive film formation and pitting susceptibility of nitrogen containing type 316L stainless steels*. *Corrosion Science*, 2006. **48**(5): p. 1106 - 1121.
  110. C. C. Ionescu, M. Abrudeanu, P. Ponthiaux, F. Wenger, F. Constantin, *A comparative study on tribocorrosion of two Ni - Cr model alloys in a solution of boric acid and lithium hydroxide*. *Revista de chimie*, 2011. **62**(11): p. 1077 - 1084.
  111. C. C. Ionescu, M. Abrudeanu, P. Ponthiaux, F. Wenger, *Effect of normal force on tribocorrosion behaviour of Ni - 30Cr model alloy in LiOH - H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> solution*. *Revue Roumaine de Chimie*, 2011. **56**(9): p. 907 - 915.
  112. K. C. Tekin, U. Malayoglu, *Assesing the tribocorrosion performance of three different Nickel - based alloys*. *Tribology Letters* 2010. **37**: p. 563 - 572.
-

113. K. Gahr, ed. *Microstructure and wear of materials*. Tribology Series. Vol. 10. 1987, Elsevier.
114. M. S. Bingley, S. Schnee, *A study of abrasive wear for ductile metals under wet and dry three - body conditions*. *Wear*, 2005. **258**: p. 50 - 61.
115. L. Julián, A. Muñoz, *Influence of microstructure of HC CoCrMo biomedical alloys on the corrosion and wear behaviour in simulated body fluid*. *Tribology International*, 2011. **44**: p. 318 - 329.
116. A. Muñoz, L. Julián, *Influence of electrochemical potential on the tribocorrosion behaviour of high CoCrMo biomedical alloy in simulated body fluids by electrochemical impedance spectroscopy*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**: p. 5428 - 5439.
117. J. Jiang M. M. Stack, *Modeling sliding wear: From dry to wet environments*. *Wear*, 2006. **261**: p. 954 - 965.
118. C. Salmon, D. Tiberghien, R. Molins, C. Colin, F. Delannay, *Oxidation behaviour in air of thin IN601 fibers*. *Materials at High Temperature*, 2000. **17**: p. 271 - 278.

## Liste des figures

<b>Figure 1:</b> Schéma de fonctionnement d'un réacteur nucléaire : a) filière REP (réacteur à eau pressurisée), b) filière CANDU (CANada Deuterium Uranium) [10], [11].....	16
<b>Figure 2:</b> a) Schéma général d'un générateur de vapeur b) Schéma montrant les zones des tubes fortement sollicitées c) Fissuration au niveau de la plaque à tubes et de la plaque d'entretoise [24], [31]. .....	23
<b>Figure 3:</b> Contact sphère – plan [35]. .....	27
<b>Figure 4:</b> Mécanisme d'usure abrasive à deux corps, d'usure abrasive à trois corps et d'usure adhésive [38]. .....	29
<b>Figure 5:</b> Mécanisme d'usure par fatigue [35]. .....	31
<b>Figure 6:</b> Allure de courbe intensité – potentielle pour les métaux passivables [40].....	33
<b>Figure 7:</b> Quelques paramètres influents sur la passivité d'un matériau dans le milieu primaire à eau pressurisée [19]. .....	34
<b>Figure 8:</b> Représentation schématique d'oxydes formés sur les alliages modèles Ni - Cr en milieu aqueux à haute température [24]. .....	35
<b>Figure 9:</b> Schéma représentant l'ensemble des éléments - paramètres de fonctionnement mécaniques et électrochimiques et caractéristiques du système (matériaux, environnement, contact) - dont les influences simultanées doivent être prises en compte dans l'étude d'un processus de tribocorrosion [52]. .....	37
<b>Figure 10:</b> Importance pratique de la tribocorrosion [57]. .....	38
<b>Figure 11:</b> Schéma des différents types de contacts tribologiques impliquant des effets mécaniques et chimiques simultanés [58]. .....	38
<b>Figure 12:</b> Principes des dispositifs de laboratoire pour l'étude expérimentale de la tribocorrosion : a) mouvement circulaire du pion sur l'échantillon, b) mouvement alternatif du pion sur l'échantillon, c) sphère fixe sur un disque tournant avec injection d'électrolyte d'en bas, d) micro tube céramique tournant servant comme tube pour l'électrolyte [58].....	39
<b>Figure 13:</b> Schéma de : a) corrosion accélérée par frottement, b) abrasion accélérée par produits de corrosion [59].....	41
<b>Figure 14:</b> Mécanisme d'usure pilotée par des réactions électrochimiques. ....	43
<b>Figure 15:</b> Aspect de la piste de frottement après l'essai de tribocorrosion [52].....	44
<b>Figure 16:</b> Mécanisme d'usure pilotée par des phénomènes mécaniques. ....	45

<b>Figure 17:</b> Schéma des flux des matériaux et des réactions dans un système de tribocorrosion impliquant un métal passif (le premier corps), un corps inerte (le deuxième corps) du point de vue mécanique et électrochimique et un troisième corps [66].	47
<b>Figure 18:</b> Schéma du tribomètre pion-disque rotatif et explicitation des notations [76].	51
<b>Figure 19:</b> Densité de courant de repassivation [76].	52
<b>Figure 20:</b> Ni - Cr diagramme de phase binaire [80].	60
<b>Figure 21:</b> Microstructure des alliages modèles : a) alliage Ni - 15Cr, b) alliage Ni - 30Cr...	62
<b>Figure 22:</b> Image STEM en champ clair d'un précipité intra - granulaire de type $M_7X_3$ [24].	63
<b>Figure 23:</b> Composition et aspects des précipités : a) – c) : Ni - 15Cr.	64
<b>Figure 24:</b> Schéma montrant l'oxydation transitoire et le développement ultérieur d'une couche continue de $Cr_2O_3$ sur l'alliage Ni-20Cr à 600°C [84].	66
<b>Figure 25:</b> Ni-30Cr oxydé 2 min à 650°C, corrélation $Cr_2O_3$ et zone appauvrie en Cr [83].	67
<b>Figure 26:</b> Image en microscopie électronique de transmission de la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage Ni – 20Cr, 96 heures à 900°C [88].	68
<b>Figure 27:</b> Image en section transversale de la couche d'oxyde formée à la surface de l'alliage Ni – 15Cr, 16 heures à 900°C.	69
<b>Figure 28:</b> Topographies des surfaces obtenus par microscopie électronique à balayage et mesures profilométriques, pour les alliages modèles Ni – Cr avant d'appliquer le frottement : a) - b) alliage modèle Ni – 15Cr, c) - d) alliage modèle Ni – 30Cr et e) - f) alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à 900°C.	70
<b>Figure 29:</b> Tribomètres de type pion sur disque : a) « petit » tribomètre, force normale appliquée 0,1 – 5 N ; b) « grande » tribomètre force normale appliquée 2 – 50 N ; c) représentation schématique du montage de la cellule électrochimique sur les tribomètres.	74
<b>Figure 30:</b> Evolution de la pression maximale et de la pression moyenne en fonction de la charge appliquée pour les deux types d'alliages non - oxydés à haute température.	76
<b>Figure 31:</b> Structure des cycles de frottement intermittent à interpas constant.	77
<b>Figure 32:</b> Evolutions schématiques du potentiel libre observées généralement pour des matériaux à l'état passif (a, c) et pour des matériaux à l'état actif (b, d).	78
<b>Figure 33:</b> Schéma d'un échantillon de forme rectangulaire : a) sans frottement, b) au cours de frottement continu et c) au cours de frottement intermittent. La surface active de la trace de frottement est représentée par la couleur noire, tandis que la surface grise est une surface partiellement repassivée.	81
<b>Figure 34:</b> Détermination du volume d'usure totale par des relevés profilométriques.	84
<b>Figure 35:</b> Courbe de polarisation obtenue pour l'alliage Stellite 6 dans l'acide sulfurique 0,5 M, sans frottement et sous frottement sur tribomètre pion - disque, pion en alumine, contact	

sphère – plan, force normale 15 N (pression moyenne de contact 120 MPa), vitesse : 120 tours par minute [52].	90
<b>Figure 36:</b> Evolution du potentiel libre en fonction des variations de conditions tribologiques [98].	92
<b>Figure 37:</b> Réponse sinusoïdale du courant dans un système linéaire.	93
<b>Figure 38:</b> Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus sur un disque d'alliage Fe - 31%Ni, en milieu sulfurique 0,5 M, dans le domaine de dissolution anodique (-0,675 V / ESS), 1: En l'absence de frottement, 2: En frottement continu (pion Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ; Pression moyenne = 2,6 MPa ; Vitesse = 3,4 cm / s [97].	94
<b>Figure 39:</b> Principe de l'essai de microdureté Vickers [103].	97
<b>Figure 40:</b> Exemple de courbes charge – déplacement obtenues pour l'alliage modèle Ni - 30Cr.	98
<b>Figure 41:</b> Image du microtopographe : a) table anti – vibrations, b) moniteur de la caméra, c) capteur optique CHR, d) Coffret optoélectronique, e) crayon optique, f) échantillon, g) platines de translation, h) camera.	99
<b>Figure 42:</b> Courbes de polarisation potentiodynamiques des alliages modèles Ni – Cr non oxydés à haute température, dans la solution borée – lithiée, sans frottement: a) Ni – 15Cr ; b) Ni – 30Cr.	106
<b>Figure 43:</b> Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'alliage modèle Ni-15Cr non oxydé à haute température, dans la solution borée – lithiée, sans frottement, dans les domaines : a) [- 0,75 ; 0 V / Ag - AgCl] ; b) [- 1,5 ; 0 V / Ag – AgCl].	108
<b>Figure 44:</b> Evolution du potentiel libre des alliages sur 24 heures en solution borée – lithiée :a) Ni - 15Cr, b) Ni –30 Cr. Courbes en trait plein : évolution moyenne sur cinq essais. Courbes en trait grisé : limites de l'intervalle de dispersion définies par « moyenne ± écart – type ».	109
<b>Figure 45:</b> La détermination du temps caractéristique de passivation pour les alliages modèles non - oxydés à haute température: a) Ni - 15Cr, b) Ni - 30Cr.	110
<b>Figure 46:</b> Diagrammes d'impédance des alliages modèles : a) Ni – 15Cr, b) Ni – 30Cr relevés après maintien en solution de 0,3 heure, 3 heures et 24 heures dans les conditions du potentiel libre.	111
<b>Figure 47:</b> Circuit électrique équivalent à l'impédance d'un échantillon au potentiel libre en solution borée - lithiée. R <sub>s</sub> : résistance de la solution ; R <sub>p</sub> : résistance de polarisation. CPE : Elément constant de phase.	112

**Figure 48:** Evolution du potentiel libre sous frottement continu et après frottement dans la solution borée – lithiée, pour quatre valeurs de la force normale et une vitesse de rotation de 120 tours par minute : a) alliage modèle Ni – 15Cr et b) alliage modèle Ni – 30Cr. .... 117

**Figure 49:** Augmentation de la surface du substrat mis à nu en fonction de la force normale pour les deux types d’alliages modèles Ni – Cr. .... 118

**Figure 50:** Diagrammes d'impédance enregistrés au cours d'un essai de frottement continu sous quatre valeurs de la force normale et une vitesse de rotation de 120 tours par minute : a) alliage modèle Ni – 15Cr et b) alliage modèle Ni – 30Cr. .... 119

**Figure 51:** Circuit électrique équivalent à un échantillon sous frottement continu. .... 120

**Figure 52:** Contribution des deux composantes d’usure dans l’usure totale pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu : a) alliage modèle Ni - 15Cr, b) alliage modèle Ni - 30Cr. .... 122

**Figure 53:** Images obtenues en microscopie électronique à balayage de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni - 15Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu : a) 1 N, b) 2 N, c) 5 N, d) 10 N. .... 124

**Figure 54:** Aspect d’une particule abrasive d’usure au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu pour l’alliage modèle Ni - 15Cr,  $F_n = 1$  N. .... 125

**Figure 55:** Topographies de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni - 15Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu : a) 1 N, b) 2 N, c) 5 N, d) 10 N. .... 127

**Figure 56:** Influence de la force normale sur : a) rugosité moyenne, b) hauteur totale de la trace d’usure sur l’alliage modèle Ni – 15Cr dans le cas des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu. .... 127

**Figure 57:** Profils de microdureté Vickers  $HV_{0,025}$  relevé perpendiculairement à la piste après les essais de tribocorrosion en régime continu pour l’alliage modèle Ni – 15Cr. .... 128

**Figure 58:** Images obtenues au microscope électronique à balayage de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni - 30Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu : a) 1 N, b) 2 N, c) 5 N, d) 10 N. .... 129

**Figure 59:** Aspect d’une particule abrasive d’usure au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu pour l’alliage modèle Ni - 30Cr, ( $F_n = 1$  N). .... 131

**Figure 60:** Topographies de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni - 30Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu : a) 1 N, b) 2 N, c) 5 N et d) 10 N. .... 132

**Figure 61:** Influence de la force normale sur : a) rugosité moyenne, b) hauteur totale de la trace d’usure sur l’alliage modèle Ni – 30Cr dans le cas des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu. .... 133

**Figure 62:** Profils de microdureté Vickers  $HV_{0,025}$  relevé perpendiculairement à la piste après les essais de tribocorrosion en régime continu pour l’alliage modèle Ni – 30Cr. .... 133

**Figure 63:** Diagrammes d'impédance enregistrés avant et après un essai de tribocorrosion en frottement continu : force normale appliquée de 10 N, vitesse de rotation de 0,063 m/s, 10000 tours. a) alliage modèle Ni – 15Cr, b) alliage modèle Ni – 30Cr. .... 135

**Figure 64:** Evolution du potentiel libre au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_r = 0,5$  s,  $t_{off} = 0$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_r = 0,5$  s,  $t_{off} = 2$  s où 12 s) : a) alliage modèle Ni – 15Cr, b) alliage modèle Ni – 30Cr..... 142

**Figure 65:** Evolution des valeurs du potentiel libre  $E_{min}$  et  $E_{max}$  en fonction du temps d’arrêt  $t_{off}$  au cours des essais de tribocorrosion en frottement continu ( $t_{off} = 0$  s) et en frottement intermittent ( $t_{off} = 2$  s et 12 s) : a) alliage modèle Ni -15Cr, b) alliage modèle Ni -30Cr. .... 143

**Figure 66:** Images de la trace d'usure obtenues au microscope électronique à balayage pour l'alliage modèle Ni - 15Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 1 N : a)  $t_{lat} = 0,5$  s, b)  $t_{lat} = 2,5$  s, c)  $t_{lat} = 12,5$  s. .... 146

**Figure 67:** Aspect d’une particule abrasive d’usure après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent pour l’alliage modèle Ni - 15Cr ( $F_n = 1$  N,  $t_{lat} = 2,5$  s).... 147

**Figure 68:** Topographies de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni - 15Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 1 N : a)  $t_{lat} = 0,5$  s, b)  $t_{lat} = 2,5$  s, c)  $t_{lat} = 12,5$  s. .... 148

**Figure 69:** Influence du temps de latence sur a) rugosité moyenne de la trace d’usure b) hauteur totale de la trace d’usure sur l’alliage modèle Ni – 15Cr dans le cas des essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 1 N.. 148

**Figure 70:** Profils de microdureté Vickers  $HV_{0,025}$  relevé perpendiculairement à la piste après les essais de tribocorrosion en régime intermittent pour l’alliage modèle Ni – 15Cr ( $F_n = 1$  N). .... 149

**Figure 71:** Micrographies de la trace d'usure obtenues au microscope électronique à balayage pour l'alliage modèle Ni - 30Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 1 N : a)  $t_{lat} = 0,5$  s, b)  $t_{lat} = 2,5$  s, c)  $t_{lat} = 12,5$  s. .... 150

**Figure 72:** Aspect d’une particule abrasive d’usure après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent pour l’alliage modèle Ni - 30Cr ( $F_n = 1$  N,  $t_{lat} = 2,5$  s).... 151

**Figure 73:** Topographies de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni - 30Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 1 N : a)  $t_{lat} = 0,5$  s, b)  $t_{lat} = 2,5$  s, c)  $t_{lat} = 12,5$  s. .... 152

**Figure 74:** Influence du temps de latence sur a) rugosité moyenne de la trace d'usure b) hauteur totale de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni – 30Cr dans le cas des essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 1 N.. 152

**Figure 75:** Profils de microdureté Vickers HV<sub>0,025</sub> relevé perpendiculairement à la piste après les essais de tribocorrosion en régime intermittent pour l'alliage modèle Ni – 30Cr (Fn = 1 N). ..... 153

**Figure 76:** Contributions respectives des différents composantes de l'usure totale de l'alliage Ni - 15Cr pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$  s et 12,5 s) pour une force normale appliquée de 1N et une vitesse de 120 tours par minute. .... 155

**Figure 77:** Contributions respectives des différents composantes de l'usure totale de l'alliage Ni-30Cr pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$  s et 12,5 s) pour une force normale appliquée de 1 N et une vitesse de 120 tours par minute. .... 158

**Figure 78:** Evolution du potentiel libre au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_r = 0,5$  s,  $t_{off} = 0$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_r = 0,5$  s,  $t_{off} = 2$  s ou 12 s : a) alliage modèle Ni – 15Cr, b) alliage modèle Ni – 30Cr..... 160

**Figure 79:** Evolution des valeurs du potentiel libre  $E_{min}$  et  $E_{max}$  en fonction du temps d'arrêt  $t_{off}$  au cours des essais de tribocorrosion en frottement continu ( $t_{off} = 0$  s) et en frottement intermittent ( $t_{off} = 2$  s et 12 s) : a) alliage modèle Ni -15Cr, b) alliage modèle Ni -30Cr. .... 161

**Figure 80:** Photos de la trace d'usure obtenues au microscope électronique à balayage pour l'alliage modèle Ni - 15Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 10 N : a)  $t_{lat} = 0,5$  s, b)  $t_{lat} = 2,5$  s, c)  $t_{lat} = 12,5$  s. .... 163

**Figure 81:** Aspect d'une particule abrasive d'usure après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent pour l'alliage modèle Ni - 15Cr (Fn = 10 N,  $t_{lat} = 2,5$  s).. 164

**Figure 82:** Topographies de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni - 15Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 10 N : a)  $t_{lat} = 0,5$  s, b)  $t_{lat} = 2,5$  s, c)  $t_{lat} = 12,5$  s. .... 165

**Figure 83:** Influence du temps de latence sur a) rugosité moyenne de la trace d'usure b) hauteur totale de la trace d'usure sur l'alliage modèle Ni – 15Cr dans le cas des essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 10 N. .... 165

<b>Figure 84:</b> Profils de microdureté Vickers $HV_{0,025}$ relevé perpendiculairement à la piste après les essais de tribocorrosion en régime intermittent pour l'alliage modèle Ni – 15Cr ( $F_n = 10$ N).....	166
<b>Figure 85:</b> Les traces d'usure obtenues au microscope électronique à balayage pour l'alliage modèle Ni - 30Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 10 N : a) $t_{lat} = 0,5$ s, b) $t_{lat} = 2,5$ s, c) $t_{lat} = 12,5$ s.....	167
<b>Figure 86:</b> Aspect d'un « conglomérat » des particules abrasives après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent pour l'alliage modèle Ni - 30Cr ( $F_n = 10$ N, $t_{lat} = 12,5$ s).....	168
<b>Figure 87:</b> Topographies de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni - 30Cr après les essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 10 N : a) $t_{lat} = 0,5$ s, b) $t_{lat} = 2,5$ s, c) $t_{lat} = 12,5$ s.....	169
<b>Figure 88:</b> Influence du temps de latence sur a) rugosité moyenne de la trace d'usure b) hauteur totale de la trace d'usure sur l'alliage modèle Ni – 30Cr dans le cas des essais de tribocorrosion en régime de frottement intermittent à une force normale appliquée de 10 N. ....	170
<b>Figure 89:</b> Profils de microdureté Vickers $HV_{0,025}$ relevé perpendiculairement à la piste après les essais de tribocorrosion en régime intermittent pour l'alliage modèle Ni – 30Cr ( $F_n = 10$ N).....	171
<b>Figure 90:</b> Contributions respectives des différents composants de l'usure totale de l'alliage Ni-15Cr pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$ s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$ s et 12,5 s) pour une force normale appliquée de 10 N et une vitesse de 120 tours par minute. ....	172
<b>Figure 91:</b> Evolution de l'usure totale de l'alliage Ni-30Cr pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$ s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$ s et 12,5 s) pour une force normale appliquée de 10 N et une vitesse de 120 tours par minute. ..	174
<b>Figure 92:</b> Evolution sur 5 heures du potentiel libre de l'alliage modèle Ni – 15 Cr oxydé à 900°C en solution borée – lithiée. Courbes en trait plein : évolution moyenne sur cinq essais. Courbes en trait grisé : limites de l'intervalle de dispersion définies par « moyenne $\pm$ écart – type ». ....	182
<b>Figure 93:</b> Diagramme d'impédance de l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à haute température relevé après maintien des 3 heures en solution au potentiel libre. ....	183
<b>Figure 94:</b> Circuit électrique équivalent à l'impédance d'un échantillon d'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à 900°C au potentiel libre en solution borée – lithiée. ....	184

**Figure 95:** Evolution du potentiel libre sous frottement et après frottement continu pour l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé, immergé dans la solution borée – lithiée, à une vitesse de rotation de 120 tours par minute, pour deux valeurs de la force normale appliquée et deux nombres des cycles: a) 10000 cycles et b) 20000 cycles. .... 186

**Figure 96:** Augmentation de la surface finale de la trace d'usure  $A_{tr}$  en fonction de la force normale et du nombre de cycles pour l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à 900°C..... 187

**Figure 97:** Diagrammes d'impédance enregistrés pour l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à 900 C, au cours d'un essai de frottement continu, à une vitesse de rotation de 120 tours par minute, pour deux valeurs de la force normale appliquée et deux nombres de cycles utilisés : a) 10000 cycles et b) 20000 cycles..... 188

**Figure 98:** Contribution des deux composantes de l'usure dans l'usure totale de l'alliage modèle Ni – 15Cr soumis à un traitement d'oxydation à 900°C, pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu , à une vitesse de rotation de 120 tours par minute, pour deux valeurs de la force normale appliquée et deux valeurs du nombre total de cycles: a) 10000 cycles et b) 20000 cycles. .... 190

**Figure 99:** Images obtenues en microscopie électronique à balayage de la trace d'usure, pour l'alliage modèle Ni -15Cr oxydé à 900°C, après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu :a) 10 N et 10000 tours, b) 20 N et 10000 tours, c) 10 N et 20000 tours et d) 20 N et 20000 tours. .... 193

**Figure 100:** Topographies de la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni – 15Cr oxydé à 900°C après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu : a) 10 N et 10000 tours, b) 20 N et 10000 tours, c) 10 N et 20000 tours et d) 20 N et 20000 tours. .... 194

**Figure 101:** Rugosité moyenne et amplitude maximale dans la trace d'usure pour l'alliage modèle Ni -15Cr oxydé à 900°C, après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu à une vitesse de rotation de 120 tours par minute, pour deux valeurs de la force normale appliquée et deux nombres des cycles: a) – b) 10000 cycles et c) – d) 20000 cycles. .... 195

**Figure 102:** Profils de microdureté Vickers  $HV_{0,025}$  relevé perpendiculairement à la piste, pour l'alliage modèle Ni -15Cr oxydé à 900°C, après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu à une vitesse de rotation de 120 tours par minute, pour deux valeurs de la force normale appliquée, et deux nombres des cycles: a) 10000 cycles et b) 20000 cycles. . 197

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1:</b> Contribution des différentes sources commerciales d'énergie primaire en 2000 et 2050 [3].	15
<b>Tableau 2:</b> Filières des réacteurs de seconde génération, en cours de fonctionnement dans le monde [6].	18
<b>Tableau 3:</b> Mécanismes de vieillissement afférents aux composantes des réacteurs nucléaires à filière eau sous pression.	20
<b>Tableau 4:</b> Composition chimique des alliages INCONEL 600, INCONEL 690 et INCOLOY 800 [4], [24].	23
<b>Tableau 5:</b> Caractéristiques mécaniques des alliages INCONEL 600, INCONEL 690 et INCOLOY 800 [4], [24].	24
<b>Tableau 6:</b> Conditions représentatives de fonctionnement pour un tube générateur de vapeur [24].	24
<b>Tableau 7:</b> Composition chimique des alliages modèles Ni - 15Cr et Ni - 30Cr.	59
<b>Tableau 8:</b> Résumé de l'effet général des différents éléments d'addition sur la stabilité de la matrice austénitique dans les alliages base nickel.	61
<b>Tableau 9:</b> Caractéristiques mécaniques des alliages modèles Ni -Cr.	71
<b>Tableau 10:</b> Composition de l'électrolyte utilisé pour les essais de tribocorrosion.	73
<b>Tableau 11:</b> Les valeurs de la résistance de polarisation spécifique et de la densité de courant en fonction du temps d'immersion.	112
<b>Tableau 12:</b> Valeurs de la résistance de polarisation spécifique et de la densité de courant de corrosion en fonction de la force normale appliquée pour les essais en régime de frottement continu.	120
<b>Tableau 13:</b> Evolution d'usure en fonction de la force normale appliquée pour l'alliage modèle Ni - 15Cr.	122
<b>Tableau 14:</b> Evolution d'usure en fonction de la force normale appliquée pour l'alliage modèle Ni-30Cr.	122
<b>Tableau 15:</b> Valeurs du potentiel libre juste avant l'application du frottement et 2 heures après frottement au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu.	134
<b>Tableau 16:</b> Valeurs de la résistance de polarisation spécifique avant l'application de frottement et deux heures après l'arrêt de frottement au cours des essais de tribocorrosion en régime de frottement continu, pour différentes forces normales utilisées.	136

**Tableau 17:** Usure totale obtenue pour chacun des deux alliages modèles après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$  s et 12,5 s) à une force normale appliquée de 1 N, 10000 cycles et une vitesse de rotation du pion de 120 tours / minute..... 144

**Tableau 18:** Composantes de l'usure obtenues pour l'alliage modèle Ni - 15Cr pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$  s et 12,5 s) pour une force normale appliquée de 1 N, une durée d'essai de 10000 cycles et une vitesse de rotation du pion de 120 tours / minute..... 154

**Tableau 19:** Usure mécanique spécifique du film passif,  $w_{repass}^m$  et rapports  $K_c$  et  $K_m$  calculés pour l'alliage modèle Ni - 15Cr, pour différents temps de latence, pour une force normale appliquée de 1 N, 10000 cycles et une vitesse de rotation du pion de 120 tours / minute. .... 156

**Tableau 20:** Composantes de l'usure obtenues pour l'alliage modèle Ni - 30Cr pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$  s et 12,5 s) pour une force normale appliquée de 1 N, une durée d'essai de 10000 cycles et une vitesse de rotation du pion de 120 tours / minute..... 157

**Tableau 21:** Usure mécanique spécifique du film passif  $w_{repass}^m$  et rapports  $K_c$  et  $K_m$  calculés pour l'alliage modèle Ni - 30Cr pour différents temps de latence, pour une force normale appliquée de 1 N, 10000 cycles et une vitesse de rotation du pion de 120 tours / minute. .... 158

**Tableau 22:** Usure totale obtenue pour chacun des deux alliages modèles après les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$  s et 12,5 s) à une force normale appliquée de 10 N, 10000 cycles et une vitesse de rotation du pion de 120 tours / minute..... 162

**Tableau 23:** Composantes de l'usure obtenues pour l'alliage modèle Ni - 15Cr pour les essais de tribocorrosion en régime de frottement continu ( $t_{lat} = 0,5$  s) et en régime de frottement intermittent ( $t_{lat} = 2,5$  s et 12,5 s) pour une force normale appliquée de 10 N, une durée d'essai de 10000 cycles et une vitesse de rotation du pion de 120 tours / minute..... 172

**Tableau 24:** Usure mécanique spécifique du film passif  $w_{repass}^m$  et rapports  $K_c$  et  $K_m$  calculés pour l'alliage modèle Ni - 15Cr pour différents temps de latence, pour une force normale appliquée de 10 N, 10000 cycles et une vitesse de rotation du pion de 120 tours / minute. ... 174

**Tableau 25:** Valeurs de la résistance de polarisation spécifique et de la densité de courant en fonction de la force normale appliquée et du nombre des cycles, pour les essais en régime de frottement continu, pour l'alliage modèle Ni - 15Cr oxydé à 900°C. .... 188

**Tableau 26:** Evolution des composantes de l'usure en fonction de la force normale appliquée et du nombre de cycles, pour l'alliage modèle Ni - 15Cr oxydé à 900°C. .... 191

