

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

ÉTUDE COMPARATIVE DE L'EFFET DE L'HYDROGÈNE SUR LA DURETÉ  
DE L'ACIER INOXYDABLE 410, L'ACIER AU CARBONE 1008 ET  
L'ACIER INOXYDABLE 444

MÉMOIRE PRÉSENTÉ  
COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA  
MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR  
FRANCIA RAVALISON SOLOARIVELO

MARS 2021

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## COMITÉ D'ÉVALUATION DU MÉMOIRE

### Ce mémoire a été dirigé par :

Professeur Jacques Huot

Université du Québec à Trois-Rivières

---

Directeur de recherche

### Jury d'évaluation du mémoire :

Professeur Jacques Huot

Université du Québec à Trois-Rivières

---

Directeur de recherche

Mihaela Cibian, Ph. D.

Université du Québec à Trois-Rivières

---

Ahmed Hourri, Ph. D.

Université du Québec à Trois-Rivières

*À mon mari Fanilo,  
À mon bébé Ethan,  
À Dada & Neny,  
À mon frère Aaron et à ma sœur Mirana,  
À ma belle-famille,*

## REMERCIEMENTS

J'adresse mes sincères remerciements à mon Directeur de Recherche, Professeur Jacques Huot : d'avoir accepté mon intégration à son groupe de recherche, de m'avoir soutenu et encadré tout au long de mon parcours académique en vue d'obtention de cette Maitrise.

Je remercie Robert Schulz (Hydro-Québec) et Mario Gariépy (Wartzila), d'avoir initié le projet, m'ayant permis de travailler sur un sujet pertinent.

Je tiens aussi à remercier Bernard Tougas de m'avoir permis d'effectuer une grande partie de mes tests au Centre Métallurgique du Québec (CMQ).

Un grand merci à Mathieu Béland et à Gabriel Bordeleau de m'avoir accompagnée pendant tous les tests faits au CMQ. Malgré vos surcharges de travail, vous avez pris le temps de m'aider pour accomplir une grande partie des mesures faites pendant cette étude.

Et enfin, mais non le moindre, j'adresse mes sincères remerciements aux membres du Jury, dont le Professeur Mihaela Cibian et Ahmed Hourri. Merci d'avoir accepté d'être membre du Jury, d'avoir pris le temps de lire et corriger mon mémoire.

Merci à tous mes collègues de mon groupe de recherche.

## RÉSUMÉ

Dans cette étude, nous avons investigué l'effet de l'hydrogène sur la dureté des aciers 444 (AI 444), 410 (AI 410), et C1008. Le chargement en hydrogène a été fait par voie électrochimique ; ensuite, la concentration d'hydrogène absorbé par chaque matériau a été mesurée avec un analyseur ONH (Oxygen Nitrogen Hydrogen) et enfin, la dureté a été mesurée avec un appareil de mesure de dureté Rockwell.

Lors des tests électrochimiques, on a vu que le taux corrosion a une tendance à la baisse en milieu alcalin en fonction du temps de chargement tandis qu'il augmente en milieu acide. Dans une solution de NaCl, l'acier C1008 est le plus susceptible à la corrosion, avec un courant de corrosion pouvant atteindre 0.436 mA. Les alliages AI 444 et 410 ont les mêmes courants de corrosion pour chaque temps de chargement. Dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, l'acier C1008 a encore le courant de corrosion le plus élevé : un maximum de 0.407 mA. Ensuite vient l'AI 444, qui a un courant de corrosion maximum de 0.387 mA et enfin, l'AI 410 avec un courant de corrosion de 0.278 mA. Par ailleurs, après les chargements en hydrogène de 1 heure et 10 heures respectivement, on a constaté que l'AI 444 est le moins perméable à l'hydrogène : la concentration d'hydrogène qui était de 0.8 ppm dans l'alliage tel que reçu passe à 5.4 ppm après 10 heures de chargement dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et 2.8 ppm dans la solution de NaCl. Comme les aciers AI410 et C1008 sont plaqués l'un sur l'autre la concentration initiale est identique, mais probablement non réaliste de la véritable concentration. Malgré tout, on voit que dans tous les aciers le chargement le plus important est pour la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Concernant la dureté, l'étude a montré que la dureté de l'AI 444 et celle de l'AI 410 extrapolés pour des alliages non chargés d'hydrogène est proche des valeurs rapportées dans la littérature. Cependant, la dureté du C1008 mesurée est presque réduite de moitié : ceci peut être dû aux conditions et proportions utilisées lors de la conception. La dureté de l'AI 410 est la plus susceptible à l'hydrogène : elle diminue d'une pente de 1.38/ ppm d'hydrogène. Ensuite vient l'AI 444 dont la dureté diminue d'une pente de 0.8/ ppm et enfin, le C1008 qui a la dureté la plus résistante, avec une pente de seulement 0.2/ ppm.

## ABSTRACT

In this study, we investigated the effect of hydrogen on the hardness of steels 444, 410, and C1008. The hydrogen charging was done electrochemically; then, the concentration of hydrogen absorbed by each material was measured with an ONH analyzer and finally, the hardness was measured with a Rockwell hardness meter.

During the electrochemical tests, we saw that the corrosion rate tends to decrease in alkaline medium as a function of the charging time while it increases in acidic medium. In NaCl solution, C1008 steel is most susceptible to corrosion, with a corrosion current of up to 0.436 mA. Alloys AI 444 and 410 have the same corrosion currents for each loading time. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, C1008 steel still has the highest corrosion current: a maximum of 0.407 mA. Next comes the AI 444, which has a maximum corrosion current of 0.387 mA and finally the AI 410 with a corrosion current of 0.278 mA. Moreover, after the hydrogen charges of 1 hour and 10 hours respectively, it was found that the AI 444 is the least permeable to hydrogen: the hydrogen concentration which was 0.8 ppm in the alloy as received changes to 5.4 ppm after 10 hours of loading in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and 2.8 ppm in NaCl solution. As AI 410 and C1008 steels are plated on top of each other the initial concentration is the same, but probably unrealistic of the true concentration. Still, we see that in all steels the most important loading is for the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. Concerning the hardness, the study has shown that the hardness of AI 444 and that of AI 410 extrapolated for an uncharged alloy is close to the values reported in the literature. On the other hand, the hardness of the C1008 measured is almost halved: this may be due to the conditions and proportions used during the synthesis. The hardness of AI 410 is most susceptible to hydrogen, decreasing with a slope of 1.38/ ppm of hydrogen. Then comes the AI 444 whose hardness decreases with a slope of 0.8/ ppm and finally, the C1008 which has the most resistant hardness, with a slope of only 0.2/ ppm.

## TABLE DES MATIÈRES

COMITÉ D'ÉVALUATION DE LA THÈSE.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iv
RÉSUMÉ.....	v
ABSTRACT.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES FIGURES.....	xii
INTRODUCTION.....	1
1 Revue de la littérature.....	3
1.1 Hydrogène.....	3
1.2 Propriétés tribologiques des matériaux.....	3
1.2.1 Définition.....	3
1.2.2 Friction.....	3
1.2.3 Usure.....	4
1.2.4 Test de tribologie.....	5
1.3 Dureté des matériaux.....	6
1.3.1 Définition.....	6
1.3.2 Test de dureté.....	7
1.3.3 Test de dureté Rockwell.....	7
1.4 Électrolyse.....	9
1.4.1 Introduction.....	9
1.4.2 Electrochimie et thermodynamique.....	9
1.4.3 Choix de l'électrolyte.....	11
1.4.4 Choix des électrodes.....	11
1.5 Corrosion.....	12
1.5.1 Nature et formes de corrosion.....	12
1.5.2 Mécanismes de la corrosion électrochimique.....	13
1.5.3 Vitesse de corrosion.....	14
1.5.4 Diagramme de Pourbaix.....	15

1.6	Fragilisation par l'hydrogène (FPH) .....	17
1.6.1	Facteurs responsables de la sensibilité du matériau à la FPH.....	17
1.6.2	Mécanisme de pénétration de l'hydrogène dans le métal .....	17
1.6.3	Mécanisme d'absorption.....	18
1.6.4	Comportement de l'hydrogène au sein du métal .....	20
2	Partie expérimentale .....	21
2.1	Préparation des échantillons.....	21
2.2	Chargement en hydrogène.....	22
2.2.1	Dispositif expérimental.....	22
2.2.2	Principe expérimental .....	23
2.3	Mesure de concentration d'hydrogène absorbé.....	24
2.4	Test de dureté Rockwell.....	25
3	Effet de l'hydrogène sur la dureté de l'acier inox 444 (AI 444) .....	27
3.1	Introduction .....	27
3.2	Résultats électrochimiques.....	27
3.2.1	Solution : 3.5% NaCl + 8 g/l de KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> .....	27
3.2.2	Solution : 0.5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 g/l de KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> .....	30
3.3	Concentration d'hydrogène absorbé par le AI 444 .....	33
3.4	Changement de la dureté dû à l'hydrogène.....	34
4	Effet de l'hydrogène sur la dureté de l'acier inoxydable 410 (AI 410).....	36
4.1	Introduction .....	36
4.2	Résultats électrochimiques.....	36
4.2.1	Solution : 3.5% NaCl + 8 g/l de KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> .....	36
4.2.2	Solution : 0.5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 g/l de KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> .....	39
4.3	Concentration d'hydrogène absorbé par le AI 410 .....	42
4.4	Changement de la dureté dû à l'hydrogène.....	43
5	Effet de l'hydrogène sur la dureté de l'acier au carbone 1008 (C1008).....	45
5.1	Introduction .....	45
5.2	Résultats électrochimiques.....	45
5.2.1	Solution : 3.5% NaCl + 8 g/l de KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> .....	45
5.2.2	Solution : 0.5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 g/l de KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> .....	48

5.3	Concentration d'hydrogène absorbé par le C1008.....	51
5.4	Changement de la dureté dû à l'hydrogène.....	52
6	Conclusion.....	53
	<i>(i) Résultats électrochimiques.....</i>	<i>53</i>
	<i>(ii) Concentration d'hydrogène absorbé.....</i>	<i>53</i>
	<i>(iii) Changement de la dureté dû à l'hydrogène .....</i>	<i>54</i>
7	Perspectives .....	55
	Références.....	56

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Différents types de tests de dureté .....	7
Tableau 2-1: Composition chimique des aciers (selon ASTM) en % masse .....	21
Tableau 3-1: Potentiels et intensités des pics avant le chargement en hydrogène de l'Al 444 dans le NaCl.....	29
Tableau 3-2: Courants et intensités des pics après chargement en hydrogène de 1 h dans le NaCl.....	29
Tableau 3-3: Potentiels et intensités des pics après chargement en hydrogène de 10 h dans le NaCl .....	30
Tableau 3-4: potentiels et intensités des pics avant le chargement en hydrogène de l'Al 444 dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	32
Tableau 3-5: Potentiels et intensités des pics après chargement en hydrogène de 1 h dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	32
Tableau 3-6: potentiels et intensités des pics après chargement en hydrogène de 1 h dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	33
Tableau 4-1: Potentiels et intensités des pics avant le chargement en hydrogène de l'Al 410 dans le NaCl.....	38
Tableau 4-2 : Courants et intensités des pics après chargement en hydrogène de 1 h dans le NaCl.....	38
Tableau 4-3: Courants et intensités des pics après chargement en hydrogène de 10 h dans le NaCl .....	39
Tableau 4-4 : Potentiels et intensités des pics avant chargement en hydrogène dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	41
Tableau 4-5: Potentiels et intensités des pics après chargement en hydrogène 1 h dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	41
Tableau 4-6: Potentiels et intensités des pics après chargement en hydrogène 1 h dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	42
Tableau 5-1: Potentiels et courants avant chargement en hydrogène .....	47
Tableau 5-2 : Potentiels et courants après chargement 1h dans le NaCl .....	47
Tableau 5-3: Potentiels et courants après chargement 10h dans le NaCl .....	48

Tableau 5-4: Potentiels et courants avant chargement en hydrogène .....	50
Tableau 5-5: Potentiels et courants après chargement 1 h dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	50
Tableau 5-6 : Potentiels et courants après chargement 10 h dans le H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	50

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Les différentes phases d'usure [13].....	5
Figure 1.2: Tribomètre pion-disque [14] .....	6
Figure 1.3 : Aspects de la corrosion métallique : (a) généralisée uniforme; (b) généralisée non uniforme ; (c) localisée ; (d) grandes fosses ; (e) petites fosses ; (f) inter cristalline ; (g) sous la surface [21] .....	12
Figure 1.4 : Réaction de l'acier et de l'acier inoxydable au contact de l'humidité [23]..	14
Figure 1.5 : Diagramme potentiel-pH des couples de l'eau à 25°C [18].....	15
Figure 1.6: Diagramme potentiel-pH des couples fer-eau à 25°C [19] .....	16
Figure 1.7 : Processus impliquant l'évolution et l'entrée de l'hydrogène dans un métal en solution aqueuse [31] .....	19
Figure 2.1 : Dispositif expérimental pour les tests électrochimiques .....	22
Figure 2.2: Appareil de mesure de dureté.....	25
Figure 2.3: Principe de la dureté Rockwell [16].....	26
Figure 3.1: Courbes de voltamétrie cyclique de l'Al 444 dans la solution 3.5% NaCl + 8 g/l de KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> .....	28
Figure 3.2 : Courbes de voltamétrie cyclique de l'Al 444 dans la solution 0.5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 g/l de KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> .....	30
Figure 3.3: Concentration d'hydrogène absorbé par l'Al 444 en fonction du temps de chargement.....	34
Figure 3.4: Dureté en fonction de la concentration en hydrogène (Al 444).....	35
Figure 4.1: Courbes de voltamétrie cyclique de l'Al 410 dans la solution 3.5% NaCl + 8 g/l de KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> .....	37
Figure 4.2: Courbes de voltamétrie cyclique de l'Al 410 dans la solution 0.5M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5g/l de KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> .....	40
Figure 4.3: Concentration d'hydrogène absorbé par l'Al 410 en fonction du temps de chargement.....	42
Figure 4.4: Dureté en fonction de la concentration en hydrogène (Al 410).....	43
Figure 5.1 : Courbes de voltamétrie cyclique du C1008 dans la solution 3.5% NaCl + 8 g/l de KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> .....	46

Figure 5.2: Courbes de voltamétrie cyclique du C1008 dans la solution 0.5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 g/l de KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> .....	49
Figure 5.3: Concentration d'hydrogène absorbé par le C1008 en fonction du temps de chargement.....	51
Figure 5.4: Dureté en fonction de la concentration en hydrogène (C1008).....	52

## INTRODUCTION

Le secteur de l'hydroélectricité au Canada se situait en 2018 au 3<sup>e</sup> rang mondial en termes de production avec 9,1% de la production mondiale, derrière la Chine et le Brésil, et au 4<sup>e</sup> rang mondial en termes de puissance installée (6,4% du total mondial) derrière la Chine, les États-Unis et le Brésil. L'hydroélectricité a fourni 64% de la production d'électricité du pays en 2017 et 59% en 2018. Le Canada exporte aussi de l'hydroélectricité vers les États-Unis : 16% de la production canadienne en 2015 et 1,6% de la consommation d'électricité des États-Unis [1]. Hydro-Québec est le principal producteur d'électricité au Canada et l'un des plus grands producteurs mondiaux d'hydroélectricité [2]. En 2019, Hydro-Québec a exporté un total de 33.7 TWh d'électricité dont 47% en Nouvelle-Angleterre, 11% au Nouveau-Brunswick, 16% en Ontario, 25% à New York et 1% dans d'autres pays [3].

Les équipements des centrales hydroélectriques fonctionnent en permanence dans des endroits à haute humidité étant donné que l'eau est la force motrice. La protection de ces structures contre les dommages liés à la corrosion est un important problème économique. Durant le processus de corrosion, de l'hydrogène se forme dans le système. Ce fait constitue une autre problématique : la molécule d'hydrogène, de sa petite taille, peut être facilement absorbée par le réseau cristallin, y diffuser et s'y piéger [4]. Par conséquent, les propriétés mécaniques du matériau utilisé sont grandement affectées, et ce, même pour des concentrations de l'ordre du ppm atomique [5]. C'est le phénomène appelé la Fragilisation Par l'Hydrogène (FPH).

La prévention de la FPH reste un défi, car le phénomène, bien qu'il soit fréquemment étudié, reste incompris. Pour éviter ce phénomène, un matériau résistant à la corrosion et imperméable à l'hydrogène doit être choisi.

L'acier inoxydable est un candidat idéal pour diverses applications industrielles. Il est difficilement remplaçable à cause de sa forte résistance à la corrosion. Par ailleurs, dépendamment de sa composition chimique, il possède des propriétés mécaniques élevées. Bien que l'acier inoxydable soit plus cher que les autres nuances d'aciers, le fait qu'il nécessite peu d'entretien le rend plus économiquement viable une fois que la durée de vie et les coûts du cycle de vie sont pris en compte [6].

Dans cette étude, nous avons choisi trois différents aciers : un acier inoxydable 444, un acier inoxydable 410 et un acier au carbone C1008.

L'acier inox 444 a été choisi en premier à cause de sa bonne résistance à la corrosion. Ensuite, on a décidé d'étudier l'acier inox 410 qui est aussi résistant à la corrosion, mais diffère du 444, principalement par sa teneur en chrome. Et puisque le 410 a été plaqué sur de l'acier carbone C1008, on a aussi fait l'étude sur l'autre face de l'échantillon pour pouvoir faire une comparaison des trois types de matériaux.

Au départ, nous voulions effectuer des tests de tribologie, notamment la résistance à l'usure. Cependant, nous n'avons pas pu accéder aux équipements permettant de faire les tests. À l'initiation du projet, il a été convenu que les tests de tribologie se feraient à l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec, Varennes. Ensuite au milieu du projet, nous n'avons finalement pas eu accès au laboratoire et personne n'était disponible sur place pour effectuer les tests. Nous avons alors décidé de nous tourner vers les études de la dureté. En effet, l'étude de la dureté peut être une étape préliminaire de l'étude de tribologie : la résistance à l'usure par frottement ou érosion par la vapeur, l'huile et l'eau augmente généralement avec la dureté [7].

Ce mémoire est organisé en cinq chapitres :

- le premier chapitre constitue une revue de la littérature : cette première partie présente en premier lieu une généralité sur la tribologie et la dureté des matériaux, ensuite l'électrolyse de l'eau qui est le moyen utilisé pour le chargement en hydrogène, et enfin le phénomène de la corrosion électrochimique et de la FPH
- le deuxième chapitre présente la procédure expérimentale
- les chapitres 3, 4 et 5 montrent les résultats et la discussion

# 1 Revue de la littérature

## 1.1 Hydrogène

L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'Univers. Il est constitué d'un proton et d'un électron. L'hydrogène est actuellement au cœur de plusieurs recherches en vue d'une application énergétique.

Un autre aspect de cet élément est aussi crucial : son faible rayon atomique fait que sa diffusion, à travers les parois métalliques, est très facile. De nombreux métaux ont la propriété d'absorber l'hydrogène. Cette présence dans le réseau métallique est un facteur pouvant conduire à la fragilisation du matériau, notamment les aciers. C'est le contexte général de ce mémoire.

## 1.2 Propriétés tribologiques des matériaux

Comme mentionné dans l'introduction, le but initial de cette étude repose principalement sur l'investigation de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés tribologiques des matériaux. Nous avons donc jugé nécessaire d'inclure une partie théorique sur la tribologie.

### 1.2.1 Définition

La tribologie est définie comme étant la science et la technologie des surfaces en mouvement relatif. Elle comprend l'étude de la friction, de l'usure et de la lubrification [8].

La friction et l'usure sont les deux constituants de la tribologie les plus étudiés.

Le concept de la tribologie est très important parce que c'est l'un des piliers du domaine industriel : il a été reconnu qu'il existe une interrelation étroite entre les principes et les pratiques de conception tribologique d'une part, et leur effet économique d'autre part. Les produits modernes doivent, au cours de leur phase de conception, avoir intégré tous les facteurs relatifs à un contrôle satisfaisant du frottement et à la prévision de l'usure.

### 1.2.2 Friction

La friction est la résistance au mouvement relatif de deux corps en contact [9].

La friction peut être décrite par un paramètre quantitatif appelé coefficient de friction. L'expérience montre que la force de friction est souvent linéairement proportionnelle à la

force de charge normale appliquée au corps. C'est ce qu'on appelle frottement coulombien. Le coefficient de friction est une valeur scalaire sans dimension définie comme le rapport de la force de friction tangentielle (F) à la force de charge normale (W) :

$$\mu = \frac{F}{W} \quad (1.1)$$

En termes techniques, la force de frottement ou force tangentielle est la force de résistance qui agit dans une direction directement opposée à la direction du mouvement. La force normale est définie comme la force nette comprimant deux surfaces parallèles. Sa direction est perpendiculaire aux surfaces. Dans le cas simple d'une masse reposant sur une surface horizontale, la seule composante de la force normale est la force de poids due à la gravité. Dans ce cas, la magnitude maximale de la force de friction est le produit de la masse de l'objet, l'accélération due à la gravité et le coefficient de frottement.

Le coefficient de frottement n'est pas fonction de la masse ou du volume ; il dépend uniquement des matériaux d'accouplement et les conditions d'essai. Par exemple, un grand bloc d'aluminium en contact avec l'acier a le même coefficient de frottement qu'un petit bloc. Cependant, l'ampleur de la force de friction elle-même dépend sur la force normale et donc la masse du bloc [9].

Le coefficient de frottement est un paramètre empirique - il doit être mesuré expérimentalement et ne peut être trouvé par des calculs. Le coefficient de frottement peut varier sur une large plage : de 0,001 dans un roulement légèrement chargé à plus de 1 pour les métaux propres glissant contre eux-mêmes sous vide. Pour les matériaux plus courants, glissant dans l'air, la valeur du coefficient de frottement se situe dans un intervalle plus étroit de 0,1 à 1 [10].

### 1.2.3 Usure

L'usure est la perte progressive de substance de la surface d'un corps, provoquée par une action mécanique. L'usure, comme la friction, n'est pas une propriété intrinsèque du matériau ; c'est une réponse du système [11].

L'usure est quantifiée par le terme « taux d'usure » qui est défini comme la masse, le volume ou perte d'épaisseur du matériau retiré par unité de temps ou de distance de glissement.

Le volume de la matière usée s'écrit :

$$w = KFd \quad (1.2)$$

Où  $K$  est le coefficient d'usure (en  $\text{mm}^3/\text{N/m}$ ) que Achard décrit plutôt comme un coefficient de probabilité d'usure dans son modèle initial [12]. En divisant les deux membres de cette équation par l'aire apparente de contact  $A$ , on fait apparaître l'épaisseur usée  $u$  et la pression nominale de contact  $p_n$  :

$$u = Kp_n d = Kp_n Vt \quad (1.3)$$

En se fixant, une épaisseur d'usure  $u_M$ , il est possible de calculer une durée de vie  $t_d$  :

$$t_d = \frac{u_M}{Kp_n V} \quad (1.4)$$

La figure 1.1 montre les différentes phases d'usure. Dans les premières heures d'usure, il existe une phase d'adaptation des surfaces qu'on appelle couramment rodage. Puis, le contact entre dans une phase d'usure normale pour laquelle le modèle peut être utilisé. Enfin, on trouve une phase rapide d'usure en fin de vie [13].

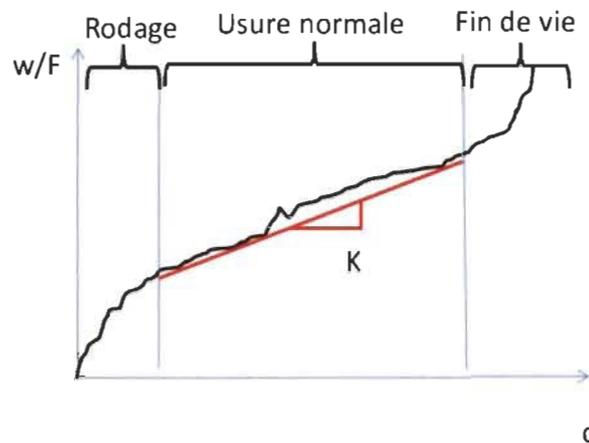


Figure 1.1 : Les différentes phases d'usure [13]

#### 1.2.4 Test de tribologie

Tout appareil de mesure de tribologie doit être capable de fournir un mouvement relatif entre deux éprouvettes, d'appliquer une charge normale mesurable et de mesurer la résistance tangentielle au mouvement. De nombreux appareils de test accéléré, commercialement disponibles, permettent de contrôler des variables telles que la géométrie de l'échantillon, la charge, la vitesse, et la température. La Figure 1.2 montre le tribomètre pion-disque qui est le système le plus couramment utilisé.

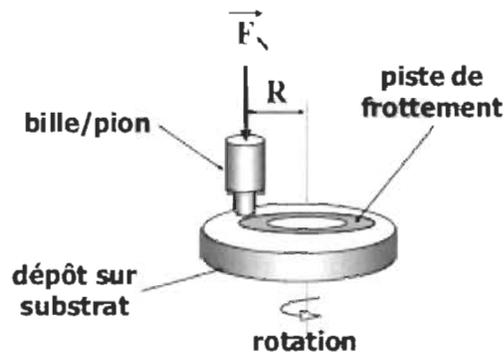


Figure 1.2: Tribomètre pion-disque [14]

Si l'utilisateur souhaite juste mesurer une valeur de coefficient de frottement, l'essai se poursuit jusqu'à ce que les conditions de régime permanent soient atteintes. Or, si l'évolution de l'usure est aussi à prendre en compte, le test peut durer plusieurs jours.

### 1.3 Dureté des matériaux

Comme indiqué ci-dessus, la résistance à l'usure augmente avec la dureté. De nombreux métaux présentent une transition d'une usure légère à une usure grave. Cela se produit lorsque la valeur nominale de la pression de contact (charge divisée par la surface de contact apparente) devient supérieure à une fraction de la dureté. Pour empêcher cela, il est clairement souhaitable de choisir des matériaux qui ont une dureté de plusieurs fois supérieure à la pression de contact apparente [15]. On peut donc dire que l'étude de la dureté peut précéder une étude de tribologie.

#### 1.3.1 Définition

La dureté a différentes significations. Pour l'industrie des métaux, elle peut être considérée comme une résistance à la déformation permanente. Pour le métallurgiste, cela signifie résistance à la pénétration. Pour l'ingénieur en lubrification, cela signifie une résistance à l'usure. Pour l'ingénieur concepteur, c'est une mesure de la contrainte d'écoulement. Pour le minéralogiste, cela signifie une résistance aux rayures et pour le machiniste, cela signifie une résistance à l'usinage. La dureté peut également être appelée pression de contact

moyenne. Toutes ces caractéristiques sont liées à la contrainte d'écoulement plastique des matériaux.

Principalement, l'importance des tests de dureté est liée à la relation entre la dureté et d'autres propriétés du matériau. Ces tests sont simples, faciles et relativement non destructifs [16].

### 1.3.2 Test de dureté

Le test de dureté est un test mécanique des propriétés des matériaux qui sont utilisés dans la conception technique, l'analyse des structures et le développement des matériaux.

La pratique actuelle divise le test de dureté en deux catégories : macro-dureté et microdureté [16].

- La macro dureté fait référence aux tests avec de charges appliquées sur le pénétrateur de plus de 1 kg et couvre, par exemple, les tests des outils, matrices et matériau en feuille dans les jauges plus lourdes.
- Dans les tests de micro dureté, les charges appliquées sont inférieures ou égales à 1 kg et le matériau testé est très mince (jusqu'à 0.0125 mm).

Le tableau 1.1 montre les différents types de tests de dureté selon leurs catégories respectives.

Tableau 1-1 : Différents types de tests de dureté

<b>Micro dureté</b>	<b>Macro dureté</b>
Dureté Knoop	Dureté Rockwell
Dureté Vickers	Dureté Brinell
	Dureté Vickers

### 1.3.3 Test de dureté Rockwell

Le test de dureté Rockwell a été choisi parce que cette méthode ne nécessite aucune préparation de l'échantillon. En plus, le test est rapide et simple. C'est un test non destructif, l'échantillon peut être réutilisé après, si besoin. Par ailleurs, l'appareil qui permet d'effectuer ce test est peu dispendieux.

### ***1.3.3.1 Signification du test***

Le test de dureté Rockwell est un test de dureté par empreinte empirique. Son adoption mondiale résulte probablement des nombreux avantages procurés par la méthode d'essai. Le test est rapide, peu dispendieux et relativement non destructif, ne laissant qu'une petite empreinte dans le matériau. La simplicité de l'opération d'une machine de dureté Rockwell fournit un avantage supplémentaire. Par ailleurs, ce test de dureté peut fournir des informations importantes sur les matériaux métalliques, telles que la résistance à la traction, la résistance à l'usure et la ductilité.

### ***1.3.3.2 Échelles de dureté Rockwell***

De nombreux produits manufacturés sont faits de différents types de métaux et d'alliages, variant en dureté, taille et épaisseur. Pour permettre le test de ces produits, plusieurs types de pénétrateurs ont été développés pour le test Rockwell pour être utilisés en conjonction avec une gamme de niveaux de force standard. Chaque combinaison de type de pénétrateur et de niveaux de force a été désignée comme une échelle de dureté Rockwell distincte. L'ASTM (American Society for Testing Material) définit trente échelles Rockwell. On distingue deux catégories : les échelles régulières et les échelles superficielles. Les deux catégories de tests utilisent les mêmes types de pénétrateurs. Les échelles régulières utilisent les niveaux de force les plus lourds : le niveau de force préliminaire est 98.07 N et les niveaux de force totale standard peuvent être de 588.4 N, 980.7 N ou 1471 N. Les échelles superficielles de Rockwell utilisent des niveaux de force plus légers, généralement pour utiliser sur les matériaux plus fins. Le niveau de force préliminaire est de 29.42 N, et les niveaux de force totale standard peuvent être de 147.1 N, 294.2 N ou 441.4 N [16].

### ***1.3.3.3 Indice de dureté Rockwell***

L'indice de dureté Rockwell est un nombre sans unité. Il est calculé à partir de la différence dans les profondeurs de pénétration avant et après l'application de la force totale, tout en maintenant la force d'essai préliminaire. Le calcul dépend de la combinaison spécifique de type de pénétrateur et les forces utilisées.

## 1.4 Électrolyse

Le chargement en hydrogène joue un rôle important lors de l'étude expérimentale de la quantité d'hydrogène disponible dans le matériau. Généralement, le chargement d'hydrogène d'un échantillon (matériau) se fait par électrochimie (chargement cathodique) ou par chargement d'hydrogène gazeux haute pression. Ces techniques de charge provoquent la diffusion de l'hydrogène à l'intérieur du matériau dégradant ainsi les propriétés du matériau et provoquant une fragilisation par l'hydrogène dans le matériau [17].

### 1.4.1 Introduction

L'électrolyse de l'eau a été démontrée pour la première fois en 1789 par Jan Rudolph Deiman and Adriaan Paets van Troostwijk, utilisant un générateur électrostatique pour produire une décharge électrostatique entre deux électrodes en or immergées dans l'eau. Plus tard, Johann Ritter a poussé la recherche en utilisant la technologie de la batterie de Volta et en permettant la séparation des gaz produits. Près d'un siècle plus tard, en 1888, une méthode de synthèse industrielle de l'hydrogène et l'oxygène par électrolyse a été développée par Dmitry Lachinov et en 1902, ainsi plus de 400 électrolyseurs d'eau étaient en service. Les premiers électrolyseurs utilisaient des solutions alcalines aqueuses comme électrolytes et cette technologie persiste à ce jour [17].

### 1.4.2 Électrochimie et thermodynamique

L'électrolyse de l'eau est défavorisée thermodynamiquement et nécessite donc un apport d'énergie pour piloter le processus. Dans le cas du fractionnement électrolytique de l'eau en hydrogène et en oxygène, cet apport d'énergie se présente sous la forme d'une différence de potentiel entre l'anode et la cathode d'une cellule électrochimique. L'énergie de Gibbs (Eq.1.5) à 298K de l'eau est  $237.46 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.5)$$

Avec  $\Delta H^0$  : enthalpie et  $\Delta S$  : entropie.

En utilisant cette énergie de Gibbs, on peut calculer la tension réversible requise pour décomposer l'eau électrolytiquement avec la formule :

$$V_{rev} = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (1.6)$$

Où  $n$  est le nombre d'électrons transférés (deux électrons sont nécessaires pour produire une seule molécule d'hydrogène, donc  $n = 2$ ) et  $F$  est la constante de Faraday.

Ce potentiel réversible est égal à  $-1.23 \text{ V}$  [18].

Cette valeur de  $1.23 \text{ V}$  nécessite que tous les composants soient à l'état gazeux, c'est-à-dire que l'eau qui est consommée dans la réaction est vaporisée. Dans le cas où l'eau est à pression atmosphérique et à température inférieure à  $80^\circ\text{C}$ , un apport d'énergie supplémentaire est requis (Eq.1.5). Cela donne lieu au potentiel thermoneutre de  $1.48 \text{ V}$ .

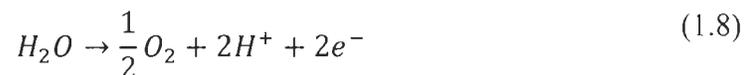
$$V_{tn} = -\frac{\Delta H^0}{nF} \quad (1.7)$$

Deux concepts sont nécessaires pour comprendre l'électrochimie : surtension et efficacité. Alors que l'électrolyse de l'eau est thermodynamiquement réalisable à  $1.48 \text{ V}$ , en réalité la réaction se produira très lentement et un potentiel supplémentaire doit être utilisé pour accélérer la réaction à un taux pratique. Ce potentiel est appelé surpotentiel. La surtension est due à une combinaison de la très faible conductivité de l'eau et de l'énergie d'activation élevée requise pour décomposer l'eau. Pour améliorer sa conductivité, on peut ajouter du sel, des acides ou des bases.

Selon que l'électrolyte est acide ou basique, on a l'habitude d'écrire les demi-réactions de deux manières différentes [18].

Si l'électrolyte est acide, on a :

- à l'anode :



- à la cathode :

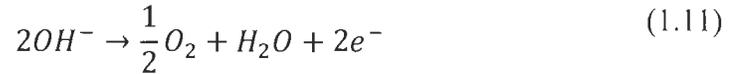


Si l'électrolyte est basique, on a :

- à la cathode :



- à l'anode :



### 1.4.3 Choix de l'électrolyte

La réaction électrolytique doit contenir au moins trois phases essentielles : un solvant, un électrolyte inerte en forte concentration et les espèces électroactives. Le solvant doit généralement avoir les propriétés suivantes : (i) il doit être liquide à la température de fonctionnement (ii) il doit dissoudre l'électrolyte pour fournir une solution conductrice (iii) il doit être chimiquement et électrochimiquement stable et (iv) il doit être facilement manipulable et stockable. Pour cela, l'eau est le solvant le plus utilisé. En général, pour que l'électrolyse se produise à une vitesse significative, il est essentiel d'avoir une concentration relativement élevée du réactif tout en imposant un solvant stable [18].

Généralement, les solutions acides sont plus conductrices que les solutions basiques.

### 1.4.4 Choix des électrodes

Dans un montage électrochimique simple, on utilise généralement deux électrodes à part l'électrode de travail: une électrode de référence et une contre-électrode.

Ces deux électrodes doivent avoir une résistance mécanique adéquate et être résistantes à l'érosion et d'autres attaques physiques par l'électrolyte. Par ailleurs, la forme physique des électrodes est souvent importante, car elle doit être adaptée à chaque cellule électrochimique.

Les matériaux des électrodes doivent conserver leurs propriétés physiques, mécaniques et leur stabilité chimique, souvent sous une large gamme de conditions de fonctionnement.

La cellule peut être saturée suite à une augmentation de la densité de courant pour atteindre

une production très élevée. Elle peut aussi être soumise à des conditions de courant nul pendant la période de non-utilisation [18].

## 1.5 Corrosion

La corrosion est une réaction d'oxydoréduction qui se produit entre un métal et son environnement lorsque ce dernier contient des agents oxydants [19]. Dans la pratique, la corrosion d'un métal peut se manifester de deux façons très différentes :

- La première manière est celle que nous pouvons avoir en immergeant un échantillon de métal dans une solution aqueuse très agressive. Si le récipient est très grand et la quantité d'acide est suffisante par rapport à l'échantillon, on observe qu'au bout d'un certain temps, le métal disparaît. C'est la dissolution électrochimique.
- La deuxième manière, qui est la plus courante, est l'apparition de rouille sur des objets métalliques ayant longtemps séjourné dans l'eau ou ayant été exposés à l'humidité [20].

### 1.5.1 Nature et formes de corrosion

Il existe plusieurs formes de corrosion. Elles sont classées selon l'aspect de la surface du métal corrodé [21].

La figure 1.3 montre les aspects de la corrosion métallique.

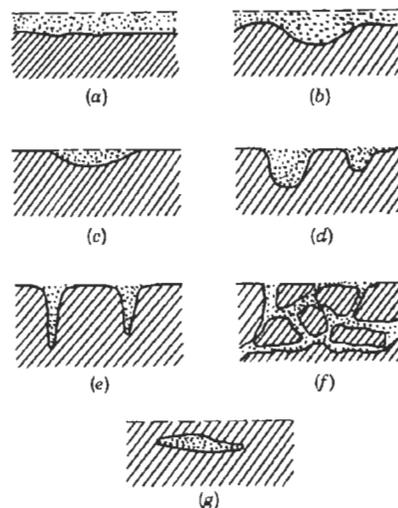


Figure 1.3 : Aspects de la corrosion métallique : (a) généralisée uniforme; (b) généralisée non uniforme ; (c) localisée ; (d) grandes fosses ; (e) petites fosses ; (f) inter cristalline ; (g) sous la surface [21]

D'une part, la corrosion peut être généralisée. Dans ce cas, il s'agit d'une perte régulière sur toute la surface. À l'échelle macroscopique, on ne peut pas distinguer les endroits cathodiques des lieux anodiques. La surface entière peut être à la fois anode et cathode.

D'autre part, on distingue aussi la corrosion localisée. Elle n'est pas uniformément répartie sur la totalité de la surface exposée à l'environnement corrosif. Il peut s'agir de fosses ou de corrosion localisée sous surface, dépendamment de la largeur et de la profondeur de la portion affectée. Souvent, on observe aussi la corrosion inter cristalline qui se propage entre les cristallites métalliques individuelles [22].

### 1.5.2 Mécanismes de la corrosion électrochimique

Bien que les formes de corrosion soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un métal en milieux aqueux sont d'origine électrochimique.

On distingue :

- la réaction anodique :



- la réaction cathodique :



Lors de la réaction anodique, il y a dissolution du métal ; tandis que lors de la réaction cathodique, il y a réduction d'une espèce de l'électrolyte [18].

#### i. L'acier inoxydable et la corrosion

La présence d'un minimum de 10% de chrome dans l'acier inoxydable lui confère des propriétés de résistance à la corrosion.

En effet, au contact de l'eau, une couche d'oxyde de chrome va se créer à la surface du matériau. Cette couche le protège et a la particularité de s'auto régénérer [23].

La figure 1.4 montre la réaction de l'acier et de l'acier inoxydable au contact de l'humidité, de l'air ou de l'eau.

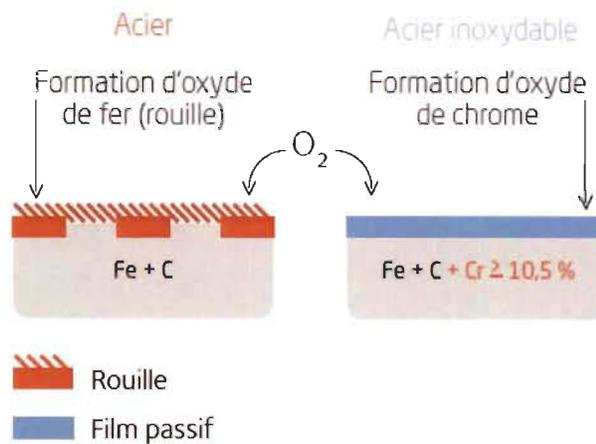


Figure 1.4 : Réaction de l'acier et de l'acier inoxydable au contact de l'humidité [23]

Lorsque l'acier inoxydable est en contact avec un milieu acide, la corrosion généralisée se produit au sein de l'acier. Par contre, lorsque l'acier inoxydable est en contact avec un milieu neutre chloruré (c'est-à-dire une solution à pH neutre qui contient du chlore. Exemple : NaCl, KCl,...), la corrosion localisée se manifeste [24].

#### ii. L'acier au carbone et la corrosion

Lorsqu'un acier au carbone est exposé à un milieu aqueux, il est soumis à des conditions de température, de vitesse de réaction, de pH et d'autres facteurs variables qui peuvent modifier le taux de corrosion.

L'acidité de la solution est l'élément le plus important à considérer. À faible pH, le dégagement d'hydrogène tend à éliminer la possibilité de formation d'un film protecteur, de sorte que l'acier continue à se corroder. [25].

### 1.5.3 Vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion est exprimée par le nombre de moles de métal qui est oxydé par unité de surface de métal et de temps.

La vitesse moyenne de corrosion est donnée par la relation :

$$v_{corr} = \frac{N}{A \cdot t} \quad (1.14)$$

avec : N : nombre de moles de métal, A : surface de l'électrode et t le temps [18].

### 1.5.4 Diagramme de Pourbaix

Les diagrammes de Pourbaix ou diagramme potentiel-pH représentent, en fonction du pH, les potentiels thermodynamiques calculés à partir de la loi de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}^x}{a_{red}^y} \quad (1.15)$$

Avec : E le potentiel d'oxydoréduction,  $E^0$  le potentiel standard, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue, n le nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction, F la constante de Faraday,  $a_{ox}$  l'activité chimique de l'oxydant et  $a_{red}$  l'activité chimique du réducteur [18].

Pour un métal donné, le diagramme fait apparaître les différentes espèces envisageables selon le pH et le potentiel d'électrode, ainsi que leur domaine de stabilité.

La figure 1.5 montre le diagramme potentiel-pH des couples de l'eau à 25°C.

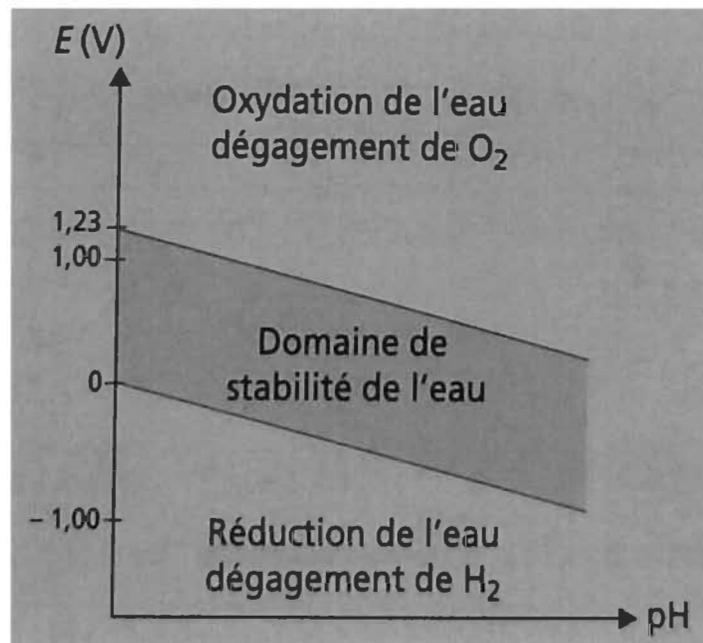


Figure 1.5 : diagramme potentiel-pH des couples de l'eau à 25°C [18]

Ce diagramme montre qu'en dessous de 0 V, l'hydrogène se forme et au-delà de 1.23 V, l'oxygène se forme. Il est donc important de prendre en compte ces potentiels dépendamment de l'objectif de l'électrolyse.

La figure 1.6 montre le diagramme potentiel-pH des couples fer-eau à 25°C.

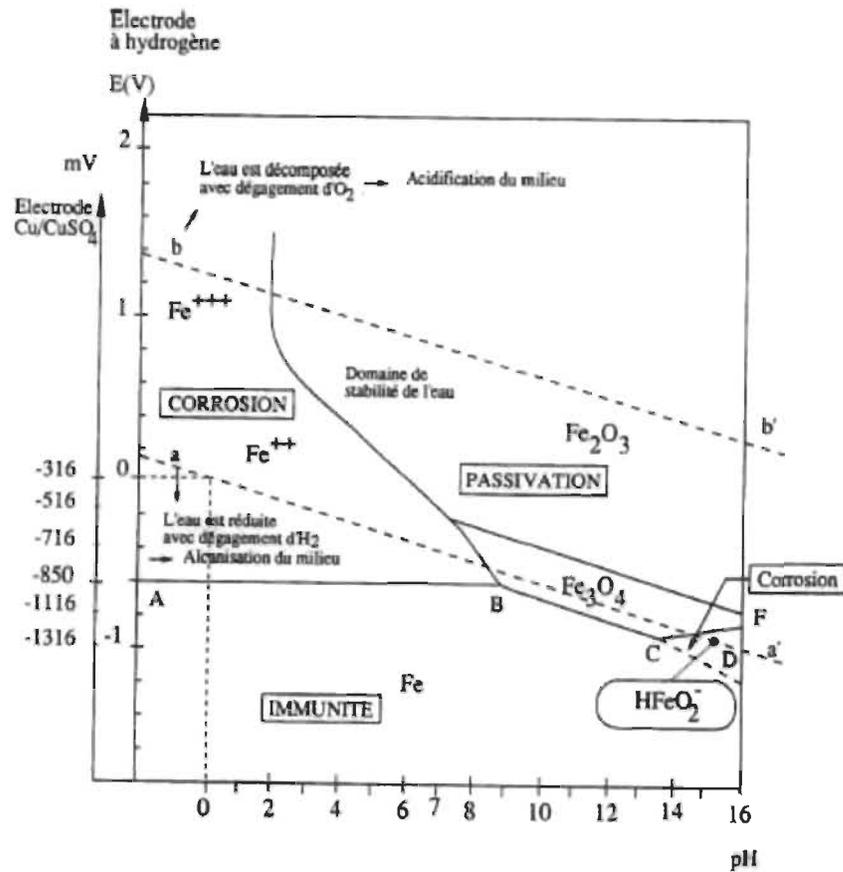


Figure 1.6: Diagramme potentiel-pH des couples fer-eau à 25°C [19]

Dans ce diagramme, on constate trois domaines :

- Un domaine d'immunité où le fer reste à l'état métallique et ne peut donc se corroder. Les réactions d'oxydation ne sont plus possibles. C'est le domaine de la protection cathodique.
- Un domaine de corrosion où le fer se dissout dans la solution et forme des sels et des hydroxydes solubles.
- Un domaine de passivation où le fer est protégé par un film superficiel qui l'isole du milieu ambiant. C'est un domaine où le métal est protégé contre la solution, si le film ait pu se former d'une manière uniforme, s'il reste adhérent et si, mécaniquement, rien ne vient le détruire.

## **1.6 Fragilisation par l'hydrogène (FPH)**

La fragilisation par l'hydrogène est l'endommagement des matériaux lié à la présence d'hydrogène. L'introduction d'hydrogène dans les systèmes métalliques a généralement un effet destructif sur les propriétés mécaniques, et en particulier sur la rupture et la résistance à la rupture [17]. La FPH résulte de l'exposition de l'alliage à l'hydrogène et à l'hydrogène entrant dans le matériau pendant sa fabrication et son traitement (moulage, carbonisation, nettoyage chimique de surface, décapage, galvanoplastie, usinage électrochimique, protection cathodique, soudage, profilage, et traitement thermique), ou lorsque l'hydrogène pénètre dans le métal par exposition environnementale pendant l'exploitation/synthèse du matériau (par exemple, réactions électrochimiques cathodiques - dégagement d'hydrogène dû au mécanisme de corrosion à basses températures et exposition à l'hydrogène gazeux à des températures élevées). En fonction de la source d'hydrogène, la FPH peut être divisée en deux types: (1) fragilisation interne par l'hydrogène, résultant de l'hydrogène préexistant déjà à l'intérieur du métal, et (2) fragilisation environnementale par l'hydrogène, selon laquelle l'hydrogène provient de l'environnement [28].

### **1.6.1 Facteurs responsables de la sensibilité du matériau à la FPH**

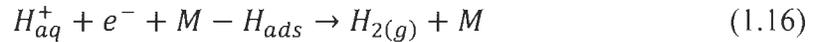
Les facteurs pouvant influencer sur les propriétés du matériau et conduire à une FPH sont principalement : (1) Résistance et contrainte résiduelle du matériau (2) Pression, température et temps d'exposition (3) Taux de déformation appliqué et état de surface (4) Concentration ou quantité d'hydrogène et quantité de pièges à hydrogène (5) Revêtements métalliques et précipités spécifiques (6) Microstructure (7) Solution qui réagit avec les métaux (solution acide/basique) (8) Traitement thermique d'un matériau [29].

### **1.6.2 Mécanisme de pénétration de l'hydrogène dans le métal**

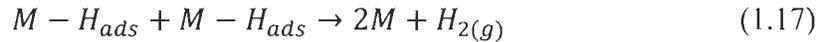
Le mécanisme de pénétration de l'hydrogène dépend des conditions expérimentales à partir desquelles il est généré. Il peut s'agir soit d'une absorption en milieu aqueux, soit d'une absorption en milieu gazeux. Dans les deux cas, l'hydrogène est d'abord adsorbé à la surface du métal avant d'être absorbé. La molécule adsorbée de dihydrogène se dissocie

ensuite à la surface du métal. L'hydrogène peut se recombinaer et quitter la surface du métal selon deux mécanismes possibles [30] :

- soit l'hydrogène se recombine avec un proton pour former du dihydrogène :



- soit deux atomes d'hydrogène adsorbés à la surface du métal se recombinaent :



Avec  $H_{ads}$  l'hydrogène adsorbé.

Après la dissociation, l'hydrogène atomique peut se recombinaer et quitter la surface. Il peut aussi être absorbé et c'est cette présence dans le réseau métallique qui conduit à la fragilisation par l'hydrogène.

### 1.6.3 Mécanisme d'absorption

Pendant la décomposition électrolytique de l'eau, des bulles de gaz se produisent sur les électrodes. La formation de bulles implique deux étapes :

- formation microscopique de  $H_2$  par un processus électrochimique

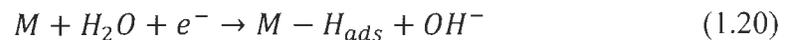


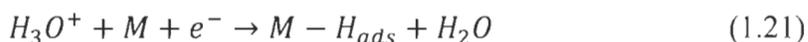
- formation macroscopique de bulles par accumulation de  $H_2$  dissout autour de l'électrode



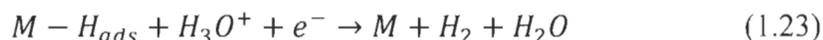
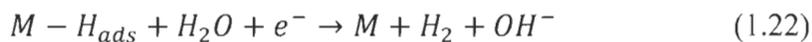
La production d'hydrogène se fait par le biais de deux réactions successives :

- chimisorption de molécules d'eau sur les sites d'électrodes libres M (Réaction de Volmer) dans une solution acide et dans une solution neutre, respectivement :





- mécanisme de désorption électrochimique (Réaction de Heyrovsky) dans une solution acide et dans une solution neutre, respectivement :



Cette deuxième réaction (Réaction de Heyrovsky) est équivalente au mécanisme de désorption chimique, appelée réaction de Tafel :



Dans la réaction de Volmer, le transfert d'électrons, du circuit externe à la cathode, est couplé à l'adsorption de protons, de l'électrolyte à la cathode. Cette étape conduit à la production d'atome H à la surface de l'électrode [31].

La figure 1.7 montre le processus impliquant l'évolution et l'entrée de l'hydrogène dans un métal en solution aqueuse.

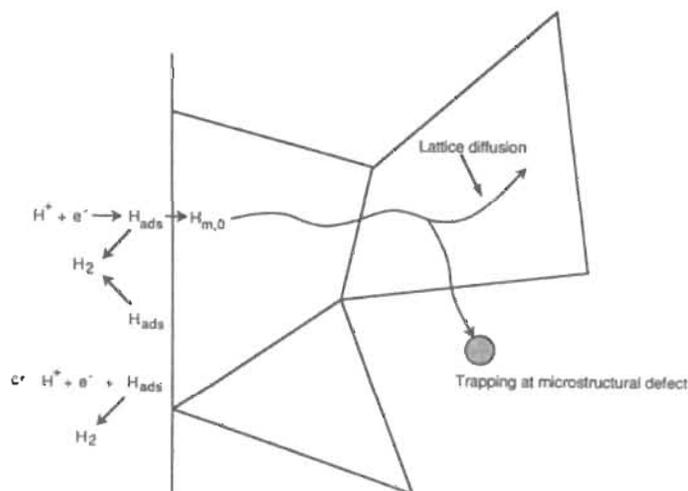


Figure 1.7 : Processus impliquant l'évolution et l'entrée de l'hydrogène dans un métal en solution aqueuse [31]

## **1.6.4 Comportement de l'hydrogène au sein du métal**

### ***1.6.4.1 Hydrogène diffusible***

L'origine de la diffusion de l'hydrogène dans le métal est le gradient de concentration en hydrogène entre la surface et le cœur du métal. D'autres forces motrices peuvent également être à l'origine de la diffusion : gradients de contrainte, de température ou existence d'un champ électrique [32].

Il existe d'autres formes de transport de l'hydrogène :

- les phénomènes de court-circuit de diffusion qui sont associés à la présence de défauts linéaires (dislocations) ou planaires (joints de grain) [31], ces défauts constituent des lieux du réseau où la diffusion est plus rapide [32]
- le transport par les dislocations qui suppose l'existence d'une association entre l'hydrogène et les dislocations et le transport accéléré de l'hydrogène par les dislocations mobiles.

### ***1.6.4.2 Hydrogène piégé***

Le piégeage est issu d'une force externe qui modifie la probabilité de saut dans une direction donnée ou d'une perturbation locale du réseau qui modifie la fréquence de saut. Différents critères sont utilisés pour une classification du type de piégeage : la localisation du piégeage, son origine physique, l'existence ou non d'une interaction à longue distance entre le piège et l'atome interstitiel, sa nature physique, la valeur de l'énergie d'interaction hydrogène-piège [33].

## 2 Partie expérimentale

### 2.1 Préparation des échantillons

Les alliages étudiés sont : acier inoxydable 410, acier inoxydable 444, acier au carbone C1008.

Les échantillons utilisés sont des disques de 15mm de diamètre et de 4mm d'épaisseur. Ils ont été fournis par IREQ (Institut de Recherche d'Hydro-Québec) , Varennes.

Les échantillons reçus sont:

- acier inox 444
- et acier inox 410 plaqué sur de l'acier C1008

La composition chimique de chaque type d'acier est donnée dans le tableau 2.1 :

Tableau 2-1: Composition chimique des aciers (selon ASTM) en % masse

	inox 444	inox 410	C1008
C	0.25 max	0.15 max	0.1
Mn	1.00 max	1.00 max	0.3-0.5
P	0.04 max	0.04 max	0.04
S	0.03 max	0.03 max	0.05
Si	1.00 max	1.00 max	-
N	0.035max	-	-
Cr	17-19.5	11.5-13.5	-
Ni	1.00 max	1.00 max	-
Mo	1.75-2.50	-	-
Fe	-	-	99.31- 99.7

Les échantillons ont été polis avec une série de disques abrasifs (220, 400, 600, 800, 1200, 3000 et 4000) et une suspension d'oxyde d'aluminium de 0.5µm jusqu'à l'obtention d'une surface miroir.

## 2.2 Chargement en hydrogène

Pour le chargement en hydrogène, on a utilisé deux électrolytes différents : 3.5% NaCl + 8 g/l de  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  et 0.5M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 5 g/l de  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ . Tous les tests ont été effectués dans chacune de ces solutions, à température ambiante.

Les solutions ont été préparées avec de l'eau déminéralisée.

La solution de 3.5% NaCl a été choisie en premier. Elle est surtout utilisée pour les études relatives à la corrosion des matériaux. Ensuite, on a refait les tests avec du 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , qui elle, est plus souvent utilisée pour étudier d'une part, le mécanisme d'absorption d'hydrogène par le métal et d'autre part, l'effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des métaux.

Ces deux électrolytes diffèrent par leurs conductivités. Puisque l'investigation a été faite à température ambiante et avec des échantillons assez épais, l'utilisation de deux solutions de conductivité différente permet d'explorer de plus près l'influence de l'environnement, auquel le métal est exposé, sur la diffusibilité et la solubilité de l'hydrogène dans le métal.

### 2.2.1 Dispositif expérimental

Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat SP-300 (Bio-Logic). Le logiciel EC-lab a permis le contrôle de ce dernier, l'acquisition et le traitement de données. Un schéma du dispositif expérimental est donné par la figure 2.1 :

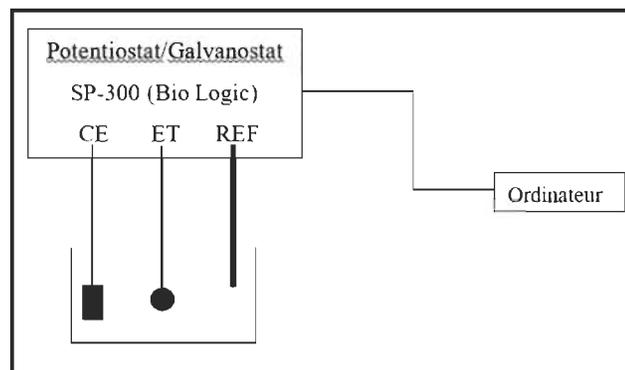


Figure 2.1 : Dispositif expérimental pour les tests électrochimiques

L'électrode de travail (ET) est l'échantillon.

L'électrode de référence (REF) est une électrode au calomel saturé (XR-110, Bio-Logic).  
La contre-électrode (CE) est un disque de platine, fourni par Bio-Logic.

### 2.2.2 Principe expérimental

Avant de commencer chaque test, on laisse l'échantillon dans la solution pendant une heure.

Le chargement en hydrogène se fait en trois étapes :

- d'abord l'échantillon est soumis à deux cycles de voltamétrie cyclique, avec un taux de balayage de 50 mV/s de -3 V à -0.1V . Cette première étape a pour but d'activer la surface et enregistrer un voltamogramme de référence
- ensuite, on fait le chargement en hydrogène à -3 V par chronoampérométrie (mesure du courant en fonction du temps, le potentiel étant fixe) pendant 1 h ou 10 h
- enfin, on effectue à nouveau cinq cycles de voltamétrie cyclique avec les mêmes paramètres. Cela, afin de faire une comparaison qualitative avant et après le chargement.

(a) La voltamétrie cyclique permet de situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel. Elle consiste à faire un balayage de potentiel tout en mesurant le courant jusqu'à une certaine borne, puis le potentiel est inversé pour revenir au potentiel de départ [34]. Pendant la réaction électrochimique, des pics apparaissent ; ceux-ci indiquent si les réactions d'oxydation et de réduction ont eu lieu. Ces derniers vont permettre de tirer des informations relatives aux réactions qui ont lieu dans le système. Notamment, la thermodynamique des réactions d'oxydoréduction, la cinétique des réactions chimiques associées avec l'étape de transfert d'électrons ainsi que le taux de transfert d'électrons.

(b) La chronoampérométrie quant à elle, est une méthode qu'on utilise pour effectuer le chargement en hydrogène. Il s'agit d'imposer, au système, un potentiel constant pendant un temps déterminé puis de mesurer la réponse du courant. Cette technique conduit à l'obtention d'une courbe intensité-temps, qui par la suite va permettre de calculer la quantité de charges [34].

### 2.3 Mesure de concentration d'hydrogène absorbé

Les mesures d'hydrogène ont été faites par un analyseur d'oxygène, d'azote et d'hydrogène, G8 GALILEO de Bruker, situé au Centre de Métallurgie du Québec, Trois-Rivières.

Cet appareil est basé sur le principe de fusion des gaz inertes. La figure 2.2 montre l'analyseur utilisé au Centre Métallurgique du Québec (CMQ) à Trois-Rivières.



Figure 2.2: Analyseur ONH

Les échantillons sont découpés en morceaux d'environ 1 g. L'échantillon solide est fondu dans un creuset en graphite à haute température dans un débit de gaz vecteur. Les gaz dégagés sont conduits dans les détecteurs. Dans l'appareil, il y a des colonnes pour séparer l'oxygène, l'azote et l'hydrogène permettant ainsi au détecteur de mesurer la concentration d'un gaz à la fois :

- L'oxygène est mesuré par des détecteurs multi gammes avec faisceau de référence et linéarisation embarquée, par absorption infrarouge non dispersive de CO
- L'hydrogène et l'azote sont mesurés par un détecteur de conductivité thermique avec un canal de référence et un amplificateur à gain réglable.

Un logiciel lié à l'appareil donne ensuite la concentration d'hydrogène contenue dans l'échantillon.

## 2.4 Test de dureté Rockwell

Les essais de dureté ont été effectués au Centre de Métallurgie du Québec (CMQ) à Trois-Rivières.

La Figure 2.3 présente une photo de l'appareil:



Figure 2.3: Appareil de mesure de dureté

La dureté est la mesure de la résistance d'un matériau à la pénétration. La pénétration met en jeu une série de facteurs dont les principaux sont : les déformations élastique et plastique, le frottement entre le pénétrateur et le matériau, la géométrie du pénétrateur, ses propriétés mécaniques et la charge qui y est appliquée [15].

Dans cette étude, nous avons utilisé la mesure de dureté par pénétration. Le principe est toujours identique : un pénétrateur indéformable laisse une empreinte sur le matériau à tester. On mesure les dimensions de l'empreinte et on en déduit la dureté [16].

Pour l'essai de dureté Rockwell, la mesure se fait suivant les trois phases suivantes [15]:

- application sur le pénétrateur d'une charge initiale  $F_0 = 98 N$ . Le pénétrateur s'enfonce d'une profondeur initiale  $I$  ;
- application d'une force supplémentaire  $F_1$ . Le pénétrateur s'enfonce d'une profondeur  $P$  ;
- relâchement de la force  $F_1$  et lecture de l'indicateur d'enfoncement.

La Figure 2.4 montre le principe de la dureté Rockwell, échelle B :

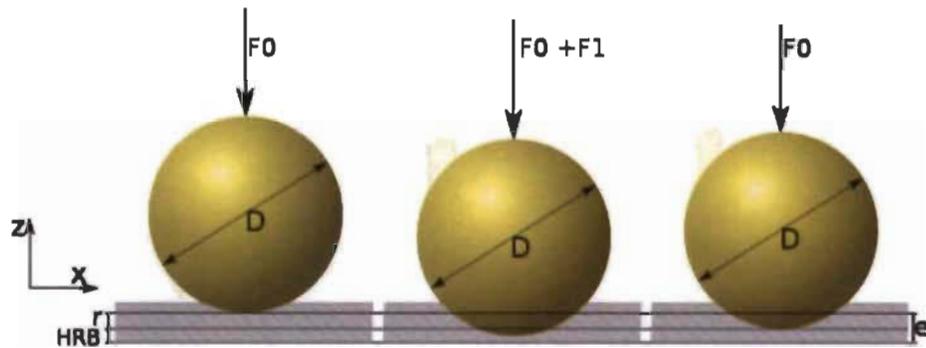


Figure 2.4: Principe de la dureté Rockwell [16]

Pour cette échelle, le pénétrateur est une bille d'acier de 1.588 mm (1/16 pouces) de diamètre. Et la force totale  $F_0 + F_1$  est égale à 981 N [15]. La dureté est ensuite donnée en mesurant l'empreinte et en comparant avec des chartes conventionnelles.

### 3 Effet de l'hydrogène sur la dureté de l'acier inox 444 (AI 444)

#### 3.1 Introduction

Dans cette étude, l'acier ferritique type 444 a été choisi comme matériau à étudier en premier. En effet, les aciers inoxydables ferritiques sont des matériaux attrayants en raison de leur meilleure résistance à la corrosion et de leur prix relativement bas par rapport aux nuances d'acier inoxydable austénitique [31]. Étant donné que l'application envisagée se fait en milieu humide, cette caractéristique de résistance à la corrosion assure déjà sa protection contre les attaques éventuelles de son environnement. Ici, on veut tester sa perméabilité à l'hydrogène et surtout l'effet de la présence d'hydrogène sur la dureté.

#### 3.2 Résultats électrochimiques

La première étape de l'étude, pour chaque matériau, consiste à introduire de l'hydrogène dans le métal. Ceci a été fait par méthode électrochimique.

En premier lieu, on a fait deux tests successifs de voltamétrie cyclique (ici, on montre juste les deux premiers cycles obtenus avec un échantillon). Ensuite, on a fait le chargement en hydrogène pendant 1 heure et 10 heures suivit de tests de voltamétrie cyclique post chargement.

Chaque test a été effectué dans deux électrolytes différents : 3.5% NaCl et 0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. À chacune des solutions, on a ajouté du KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>. L'arséniate de potassium joue le rôle d'inhibiteur, on l'appelle aussi poison de recombinaison d'hydrogène. En fait, il empêche la recombinaison d'hydrogène moléculaire. Un poison de recombinaison d'hydrogène ralentit la vitesse de formation de H<sub>2</sub> en réduisant la constante de recombinaison. Comme les atomes d'hydrogène absorbés peuvent soit se recombiner pour former du H<sub>2</sub> soit être absorbés, ralentir l'étape de combinaison peut conduire à l'absorption de plus d'atomes d'hydrogène [33].

##### 3.2.1 Solution : 3.5% NaCl + 8 g/l de KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>

La figure 3.1 montre les courbes de voltamétrie cyclique de l'acier inox 444 avant et après le chargement en hydrogène dans la solution alcaline.

Acier inox 444 - solution 3.5% NaCl + 8g/l de  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$

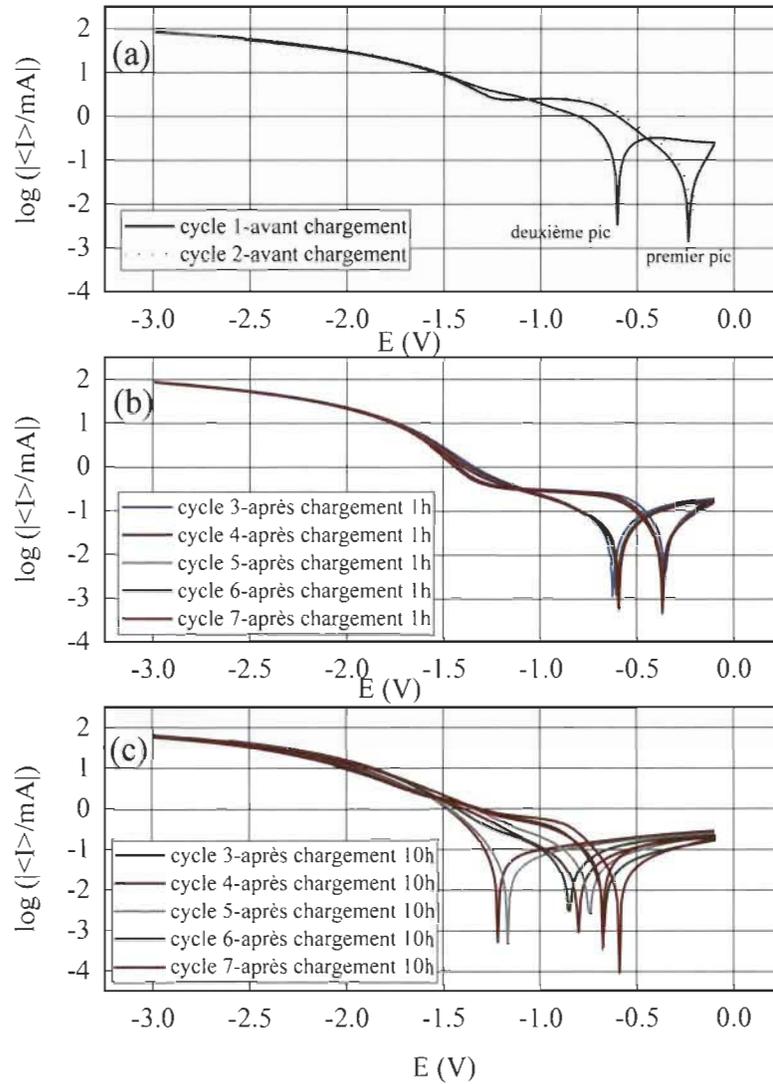


Figure 3.1: Courbes de voltamétrie cyclique de l'AI 444 dans la solution 3.5% NaCl + 8 g/l de  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  : (a) avant chargement en hydrogène ; (b) après chargement 1 h ; (c) après chargement 10 h

Pendant les tests de voltamétrie cyclique, chaque balayage se fait dans le sens de -3 V vers -0.1 V, ensuite de -0.1 V vers -3 V.

(i) Avant chargement

Avant le chargement en hydrogène (figure 3 (a)), on a effectué deux tests successifs de voltamétrie cyclique.

On constate que les deux courbes obtenues sont confondues. Cependant, les intensités de courant changent :

Tableau 3-1: Potentiels et intensités des pics avant le chargement en hydrogène de l'Al 444 dans le NaCl

		cycle 1	cycle 2
premier pic	intensité (mA)	0.057	0.093
	potentiel (V)	-0.24	-0.23
deuxième pic	intensité (mA)	0.083	0.183
	potentiel (V)	-0.60	-0.61

L'apparition de deux pics sur chaque voltamogramme indique qu'une corrosion par piqûre se produit au cours de la réaction [32]. Pour le premier cycle, le courant de corrosion passe de 0.057 mA à 0.083 mA. Ensuite, au deuxième cycle, il passe de 0.093 mA à 0.183 mA. On voit que le courant de corrosion augmente avec le cyclage.

(ii) Après chargement en hydrogène de 1 h

Après le chargement en hydrogène de 1h dans la solution 3.5% NaCl + 8 g/l de  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  (figure 3 (b)), on a effectué cinq (5) cycles successifs de voltamétrie cyclique.

On a obtenu des voltamogrammes qui ont les mêmes tendances que ceux obtenus avant le chargement. Le tableau 3-2 montre les changements des courants et intensités :

Tableau 3-2: courants et intensités des pics après chargement en hydrogène de 1 h dans le NaCl

		cycle 3	cycle 4	cycle 5	cycle 6	cycle 7
premier pic	intensité (mA)	0.091	0.063	0.072	0.065	0.036
	potentiel (V)	-0.38	-0.38	-0.37	-0.38	-0.37
deuxième pic	intensité (mA)	0.053	0.081	0.065	0.054	0.038
	potentiel (V)	-0.62	-0.6	-0.6	-0.6	-0.59

Ici, on voit une fluctuation des intensité et courant. Après trois cycles, la tension ne varie plus, par contre le courant a tendance à baisser.

(iii) *Après chargement en hydrogène de 10 h*

Après le chargement d'hydrogène de 10h, on a les résultats indiqués au Tableau 3-3. :

Tableau 3-3: Potentiels et intensités des pics après chargement en hydrogène de 10h dans le NaCl

		cycle 3	cycle 4	cycle 5	cycle 6	cycle 7
premier pic	intensité (mA)	0.018	0.049	0.082	0.047	0.018
	potentiel (V)	-0.59	-0.8	-0.75	-0.67	-0.49
deuxième pic	intensité (mA)	0.032	0.038	0.036	0.082	0.032
	potentiel (V)	-0.67	-1.22	-1.17	-0.87	-0.97

Ici aussi, les potentiels et intensités changent avec le cyclage, mais on ne remarque pas de tendances nettes.

### 3.2.2 Solution : 0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5 g/l de KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>

La figure 3.2 montre les courbes de voltamétrie cyclique de l'acier inox 444 avant et après le chargement en hydrogène dans la solution acide.

Acier inox 444- solution 0.5M de  $H_2SO_4$  + 5g/l de  $KH_2AsO_4$

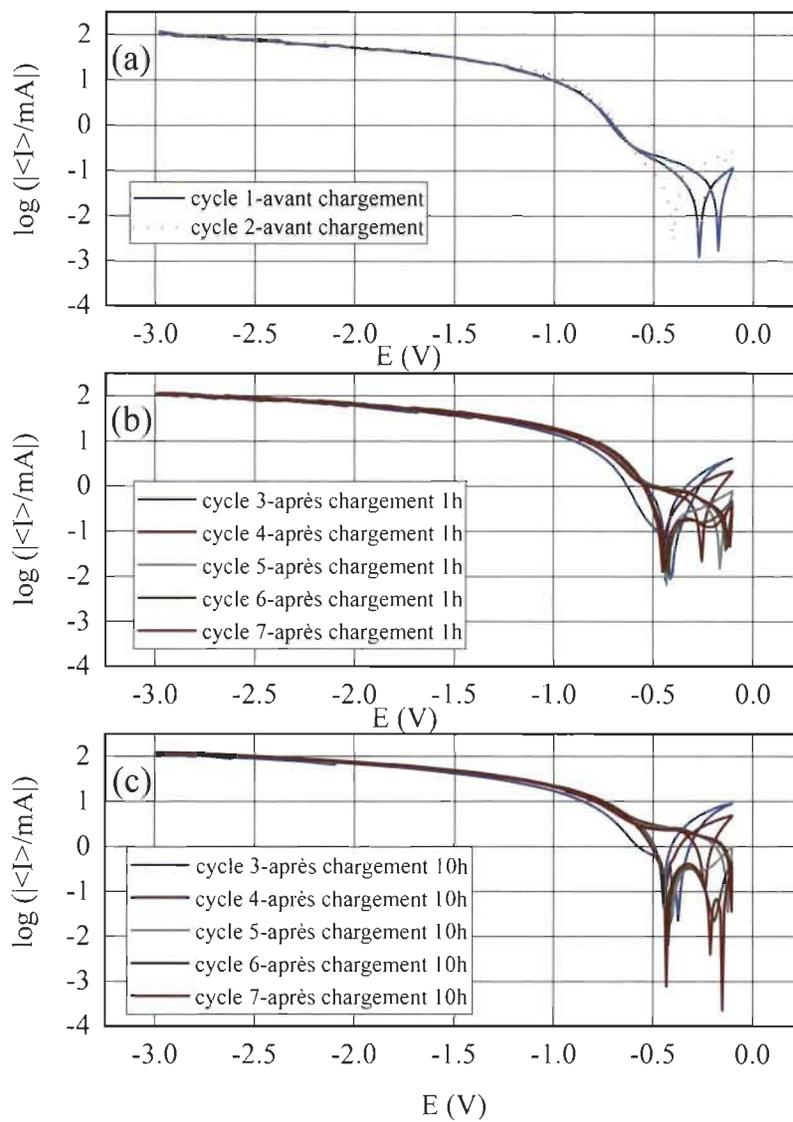


Figure 3.2 : Courbes de voltamétrie cyclique de l'Al 444 dans la solution 0.5 M de  $H_2SO_4$  + 5 g/l de  $KH_2AsO_4$  : (a) avant chargement en hydrogène ; (b) après chargement 1 h ; (c) après chargement 10 h

(i) Avant chargement

Dans la solution acide, avant le chargement en hydrogène, on voit la même tendance de courbe pour les deux cycles. Cependant, elles sont décalées en termes de potentiel.

Tableau 0-1: Potentiels et intensités des pics avant le chargement en hydrogène de l'Al 444 dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

		cycle 1	cycle 2
premier pic	intensité (mA)	0.065	0.058
	potentiel (V)	-0.17	-0.26
deuxième pic	intensité (mA)	0.109	0.089
	potentiel (V)	-0.27	-0.4

On constate que lorsque l'échantillon est non chargé, les courant et intensité de corrosion diminuent avec le cyclage, contrairement à ce qu'on a vu pour la solution alcaline.

(ii) Après chargement 1 h

Après le chargement en hydrogène durant 1 heure (Figure 3.2 (b)), on constate que l'allure des courbes a changé. Directement après le chargement, c'est-à-dire pour le cycle 3, on voit que les deux pics de corrosion sont confondus. Seulement, le courant de corrosion augmente lors du balayage inverse (-0.01 V vers -3 V). Ensuite, pour les 4 autres cycles, on revoit deux pics sur chaque voltamogramme. Dans le tableau 3-6, on a le changement des potentiels et intensités après le chargement en hydrogène de 1h.

Tableau 0-2: Potentiels et intensités des pics après chargement en hydrogène de 1 h dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

		cycle 3	cycle 4	cycle 5	cycle 6	cycle 7
premier pic	intensité (mA)	0.13	0.192	0.164	0.239	0.278
	potentiel (V)	-0.41	-0.26	-0.17	-0.12	-0.11
deuxième pic	intensité (mA)	0.089	0.151	0.113	0.157	0.165
	potentiel (V)	-0.4	-0.45	-0.43	-0.42	-0.44

On voit que le courant de corrosion a tendance à augmenter avec le cyclage. Étant donné qu'à chaque cyclage, il y a réduction d'hydrogène, cela peut être un facteur qui influence ce courant de corrosion.

(iii) Après chargement 10 h

Dans le tableau ci-après (Tableau 3-7), on rapporte le changement des intensités et potentiels en fonction du temps de chargement.

Tableau 0-3: Potentiels et intensités des pics après chargement en hydrogène de 1 h dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

		cycle 3	cycle 4	cycle 5	cycle 6	cycle 7
premier pic	intensité (mA)	0.188	0.387	0.244	0.198	0.281
	potentiel (V)	-0.37	-0.24	-0.13	-0.19	-0.1
deuxième pic	intensité (mA)	0.273	0.419	0.21	0.126	0.028
	potentiel (V)	-0.44	-0.43	-0.42	-0.43	-0.16
troisième pic	intensité (mA)	-	-	-	0.487	0.093
	potentiel (V)	-	-	-	-0.1	-0.2
quatrième pic	intensité (mA)	-	-	-	-	0.044
	potentiel (V)	-	-	-	-	-0.4

Après le chargement en hydrogène durant 10 h (Figure 3.2 (c)), on voit la même allure qu'après le chargement de 1 h.

Cependant, le courant de corrosion est beaucoup plus élevé. Au cours du 7<sup>ème</sup> cycle, deux autres pics de corrosion apparaissent : le courant de corrosion du troisième pic atteint 0.487 mA.

Le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est une solution plus agressive que le NaCl ; par conséquent, le taux de corrosion est plus élevé. Par ailleurs, étant donné qu'il est plus conducteur et plus acide, il produit beaucoup plus d'hydrogène en électrolyse que le NaCl. Et c'est aussi un autre facteur qui fait augmenter le taux de corrosion lorsque le temps de chargement augmente.

### 3.3 Concentration d'hydrogène absorbé par le Al 444

Après le chargement en hydrogène, l'échantillon a été mis dans un analyseur ONH pour mesurer la concentration d'hydrogène absorbé.

La Figure 3.3 montre l'évolution de la concentration en fonction du temps de chargement.

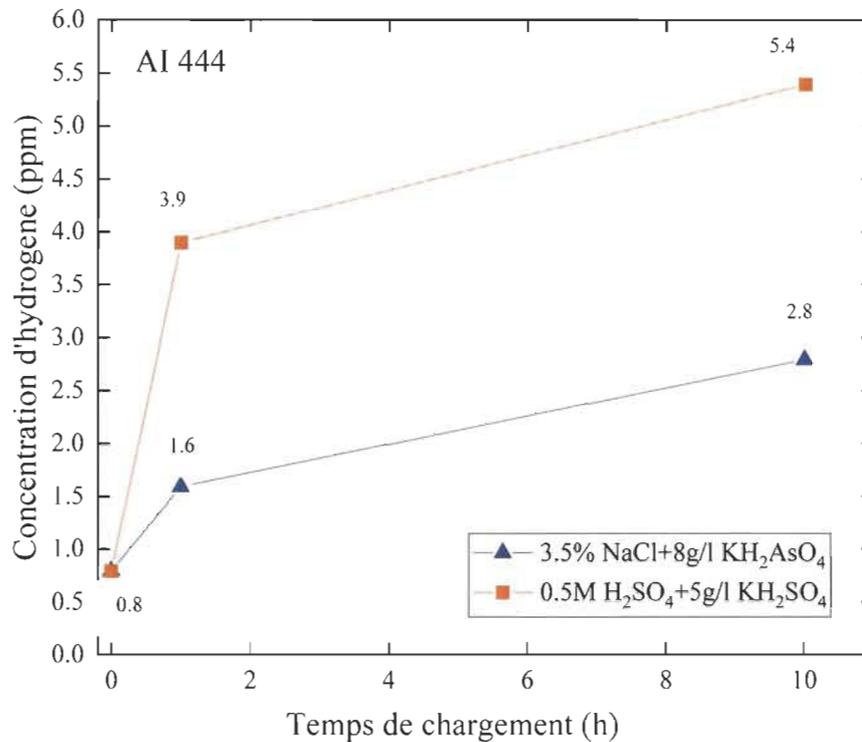


Figure 0.1: Concentration d'hydrogène absorbé par l'Al 444 en fonction du temps de chargement

Dans le NaCl, on voit une augmentation de 3.1 ppm d'hydrogène après une heure de chargement. L'augmentation est beaucoup plus faible par la suite avec une concentration de 5.4 ppm après 10 heures de chargement.

Dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, similairement à ce qu'on a vu pour la solution alcaline, on a une augmentation plus rapide entre 0 et 1 h, suivi d'un fort ralentissement.

Maintenant si on compare les deux solutions, pour le même temps de chargement, la concentration mesurée est plus élevée après le chargement en hydrogène en milieu acide.

### 3.4 Changement de la dureté dû à l'hydrogène

Les échantillons chargés ont aussi été testés à l'appareil de mesure de dureté afin de comparer la dureté avant et après le chargement en hydrogène.

La figure 3.4 montre le changement de la dureté dû à la présence d'hydrogène dans l'AI 444. Ici, les concentrations obtenues à partir des deux différentes solutions ont été combinées.

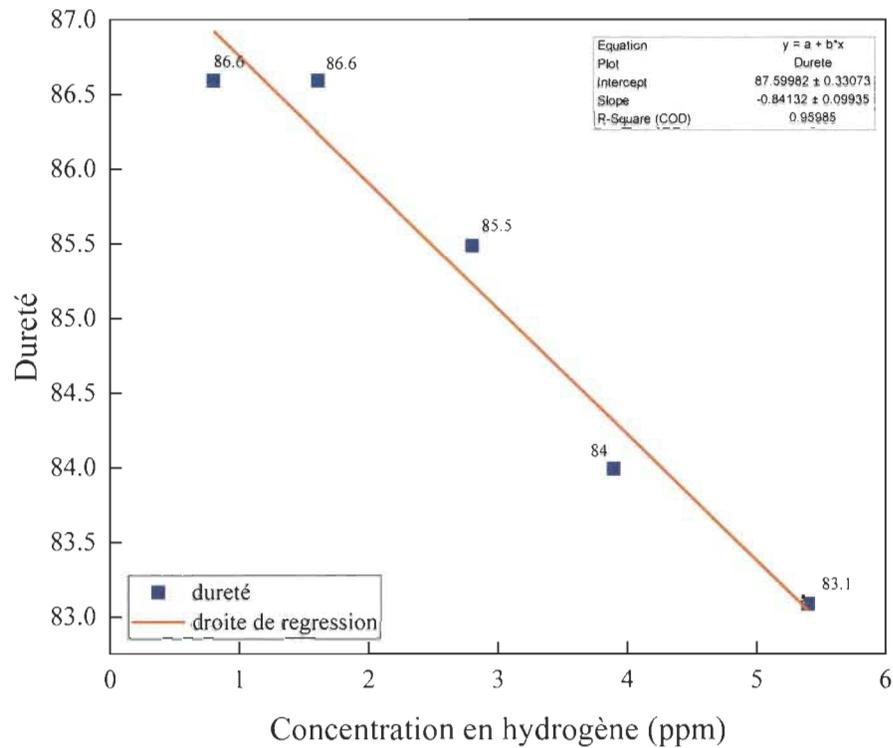


Figure 0.2: Dureté en fonction de la concentration en hydrogène (AI 444)

Selon la littérature, la dureté Rockwell B de l'acier inox 444 est de 85 [33]. D'après l'équation de la droite de régression de nos mesures, la dureté à 0 ppm est de  $87.6 \pm 0.3$ . Cette valeur se rapproche de la valeur publiée.

On voit que la dureté diminue linéairement avec la concentration d'hydrogène avec une pente de 0.84/ ppm.

## **4 Effet de l'hydrogène sur la dureté de l'acier inoxydable 410 (AI 410)**

### **4.1 Introduction**

Le type 410 est un acier inoxydable martensitique. Il est résistant à la corrosion et à la chaleur. Les aciers inoxydables martensitiques sont utilisés lorsque les caractéristiques de résistance mécanique sont importantes. Le type 410 est utilisé lorsque la dureté et/ou la résistance à l'usure doit être combinées à la résistance à la corrosion [34]. D'une part, l'AI 410 diffère de l'AI 444 par la composition chimique, principalement la teneur en chrome qui est de 11.5-13.5% et 18% respectivement. D'autre part, leurs structures cristallines sont aussi différentes : le AI 444 a une structure cubique centrée tandis que l'AI 410 a une structure cubique à faces centrées. Donc en faisant des tests sur les deux matériaux, on va pouvoir vérifier la conséquence de chaque structure sur la manière dont l'hydrogène va diffuser dans chaque réseau métallique. Ayant ainsi une influence sur la concentration d'hydrogène absorbé par le matériau.

### **4.2 Résultats électrochimiques**

#### **4.2.1 Solution : 3.5% NaCl + 8 g/l de $\text{KH}_2\text{AsO}_4$**

La figure 4.1 montre les courbes de voltamétrie cyclique de l'AI 410 dans la solution alcaline.

Acier inox 410 - solution 3.5% NaCl + 8g/l de  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$

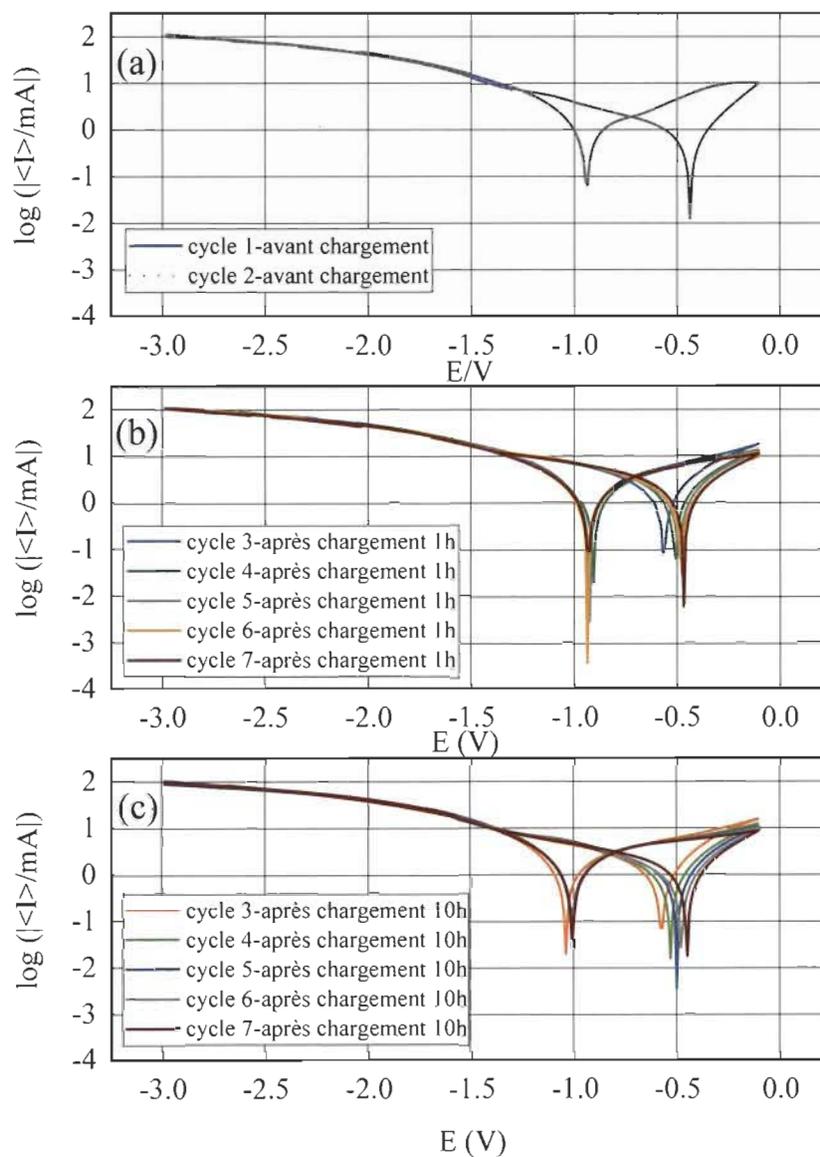


Figure 4.1: Courbes de voltamétrie cyclique de l'AI 410 dans la solution 3.5% NaCl + 8 g/l de  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  : (a) avant chargement en hydrogène ; (b) après chargement 1 h ; (c) après chargement 10 h

(i) Avant chargement

Dans le NaCl, on constate deux pics de corrosion dont les coordonnées sont indiquées dans le tableau ci-après :

Tableau 4-1 : potentiels et intensités des pics avant le chargement en hydrogène de l'Al 410 dans le NaCl

		cycle 1	cycle 2
premier pic	intensité (mA)	0.057	0.093
	potentiel (V)	-0.24	-0.23
deuxième pic	intensité (mA)	0.083	0.183
	potentiel (V)	-0.6	-0.6

Les courants de corrosion augmentent au deuxième cycle. Le taux de corrosion de l'Al 410 augmente donc avec l'augmentation du temps d'immersion.

(ii) Après chargement 1 h

Après le chargement en hydrogène durant 1 h, on voit que les courbes gardent la même allure, mais les potentiels et intensités changent comme suit :

Tableau 4-2 : Courants et intensités des pics après chargement en hydrogène de 1h dans le NaCl

		cycle 3	cycle 4	cycle 5	cycle 6	cycle 7
premier pic	intensité (mA)	0.091	0.063	0.072	0.065	0.036
	potentiel (V)	-0.38	-0.38	-0.37	-0.38	-0.37
deuxième pic	intensité (mA)	0.053	0.081	0.065	0.054	0.038
	potentiel (V)	-0.62	-0.6	-0.6	-0.6	-0.59

Si on regarde les intensités de corrosion, il n'y a pas clairement une tendance par rapport aux cycles. Par contre, on voit que si on moyenne, l'intensité de corrosion obtenue après 1 h de chargement en hydrogène est inférieure à celle vue avant le chargement.

(iii) Après chargement 10h

Après le chargement d'hydrogène durant 10 h, les voltamogrammes de l'Al 410 gardent toujours la même allure, mais avec des coordonnées qui changent, comme le montre le tableau suivant :

Tableau 4-3: Courants et intensités des pics après chargement en hydrogène de 10h dans le NaCl

		cycle 3	cycle 4	cycle 5	cycle 6	cycle 7
premier pic	intensité (mA)	0.018	0.049	0.082	0.047	0.018
	potentiel (V)	-0.59	-0.8	-0.75	-0.67	-0.49
deuxième pic	intensité (mA)	0.032	0.038	0.036	0.082	0.032
	potentiel (V)	-0.67	-1.22	-1.17	-0.87	-0.97

Après 10 h de chargement, on voit que le courant de corrosion augmente aux trois premiers cycles lorsque le temps de chargement augmente. Ensuite, il a tendance à baisser pour les deux derniers cycles.

#### 4.2.2 Solution : 0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5 g/l de KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>

Sur la Figure 4.2 ci-après, nous allons voir les courbes de voltamétrie cyclique de l'Al 410 dans la solution 0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5 g/l de KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> : (a) avant chargement en hydrogène ; (b) après chargement 1 h ; (c) après chargement 10 h.

Acier inox 410- solution 0.5M de  $H_2SO_4$  + 5g/l de  $KH_2AsO_4$

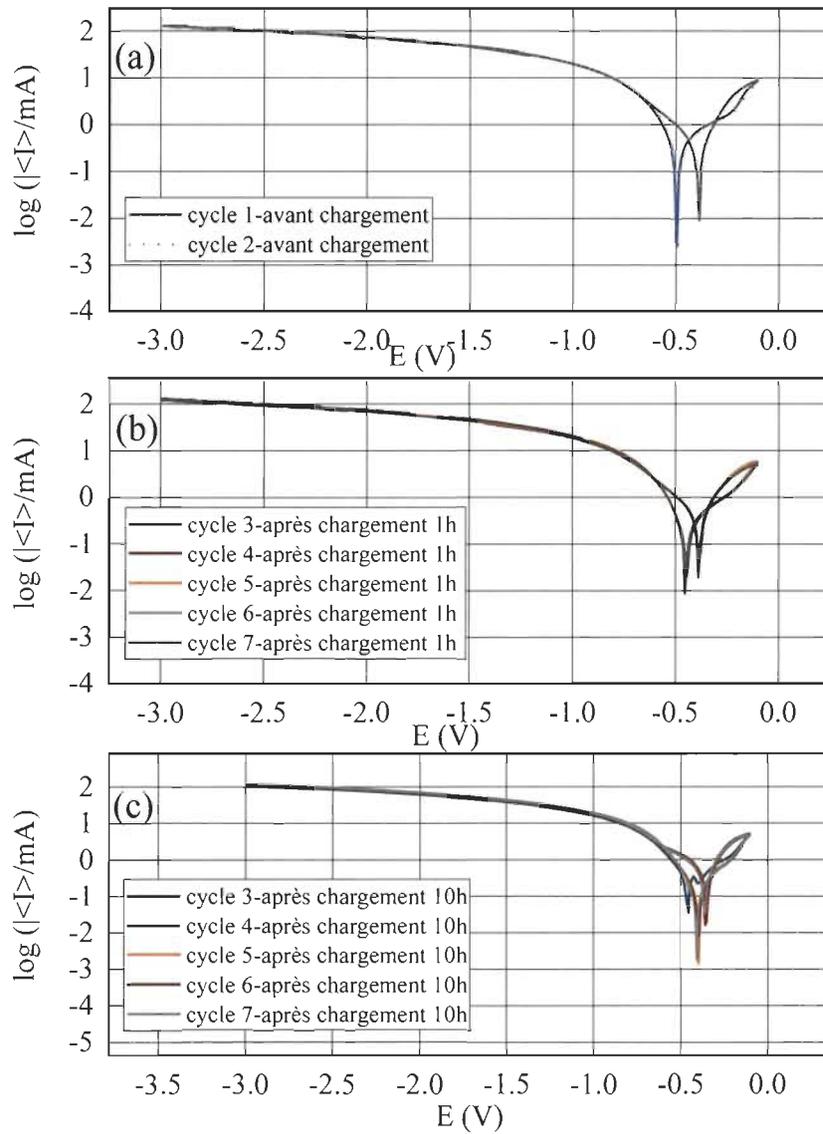


Figure 4.2: Courbes de voltamétrie cyclique de l'Al 410 dans la solution 0.5 M de  $H_2SO_4$  + 5 g/l de  $KH_2AsO_4$  : (a) avant chargement en hydrogène ; (b) après chargement 1 h ; (c) après chargement 10 h

(i) Avant chargement

Avant le chargement en hydrogène, le changement des courants et potentiels est donné ci-après :

Tableau 4-4 : Potentiels et intensités des pics avant chargement en hydrogène dans le  $H_2SO_4$

		cycle 1	cycle 2
premier pic	intensité (mA)	0.132	0.121
	potentiel (V)	-0.39	-0.38
deuxième pic	intensité (mA)	0.075	0.278
	potentiel (V)	-0.49	-0.48

Le courant de corrosion augmente avec le cyclage.

(ii) Après chargement 1 h

Après 1 h de chargement, on a toujours un changement des courants de corrosion, comme rapporté ci-après :

Tableau 4-5: Potentiels et intensités des pics après chargement en hydrogène 1 h dans le  $H_2SO_4$

		cycle 3	cycle 4	cycle 5	cycle 6	cycle 7
premier pic	intensité (mA)	0.275	0.197	0.197	0.203	0.183
	potentiel (V)	-0.39	-0.39	-0.39	-0.39	-0.38
deuxième pic	intensité (mA)	0.198	0.165	0.203	0.174	0.129
	potentiel (V)	-0.45	-0.47	-0.45	-0.49	-0.45

On voit que les courants de corrosion fluctuent, mais il semble y avoir une tendance à la baisse. Par ailleurs, le potentiel reste constant pour chaque cycle.

(iii) Après chargement 10 h

Après le chargement en hydrogène durant 10h dans le  $H_2SO_4$ , on obtient les changements suivants :

Tableau 4-6: Potentiels et intensités des pics après chargement en hydrogène 10 h dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

		cycle 3	cycle 4	cycle 5	cycle 6	cycle 7
premier pic	intensité (mA)	0.192	0.235	0.192	0.173	0.235
	potentiel (V)	-0.34	-0.33	-0.39	-0.35	-0.35
deuxième pic	intensité (mA)	0.244	0.148	0.068	0.142	0.065
	potentiel (V)	-0.45	-0.39	-0.39	-0.4	-0.41

Le courant de corrosion obtenu après un chargement de 10 h est plus grand par rapport à ceux mesurés avant le chargement et après 1 h.

### 4.3 Concentration d'hydrogène absorbé par le AI 410

Sur la figure 4.3, on voit le changement de la concentration d'hydrogène en fonction du temps de chargement.

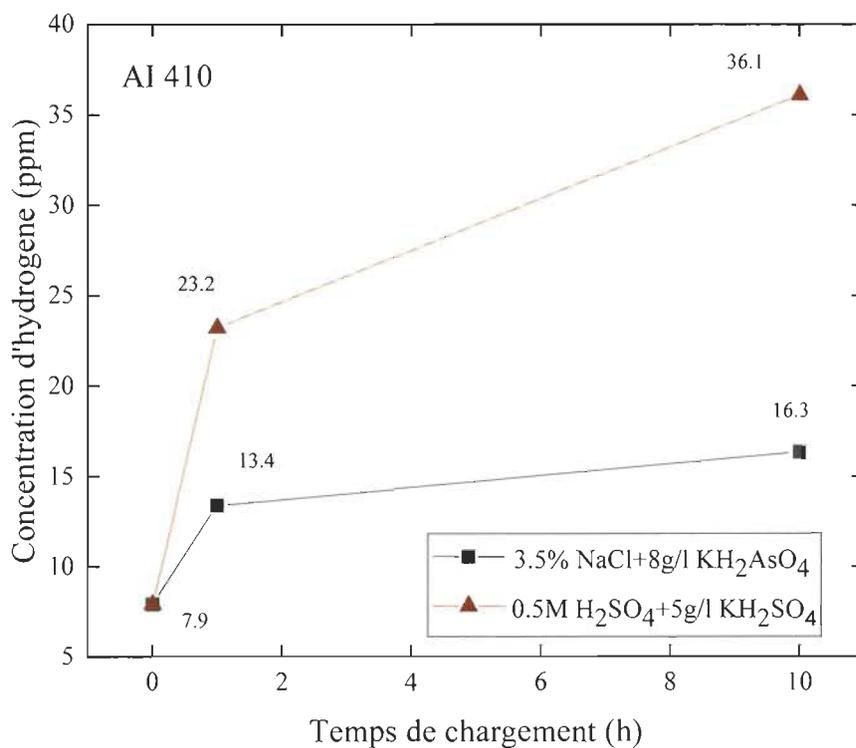


Figure 4.3: Concentration d'hydrogène absorbé par l'AI 410 en fonction du temps de chargement

Dans le NaCl, on voit une augmentation de 5.5 ppm d'hydrogène après une heure de chargement. L'augmentation est beaucoup plus faible par la suite avec une concentration de 2.9 ppm après 10 heures de chargement.

Dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, on a une augmentation de 15.3 ppm entre 0 et 1 h, suivie d'une augmentation de 12.9 ppm entre 1 et 10 h.

Si on compare les concentrations obtenues pour les deux différents électrolytes, on voit que la quantité absorbée lors de la réaction en milieu acide est plus grande. Comme pour le cas de l'AI 444.

#### 4.4 Changement de la dureté dû à l'hydrogène

Sur la figure 4.4, on voit le changement de la dureté en fonction de la concentration d'hydrogène.

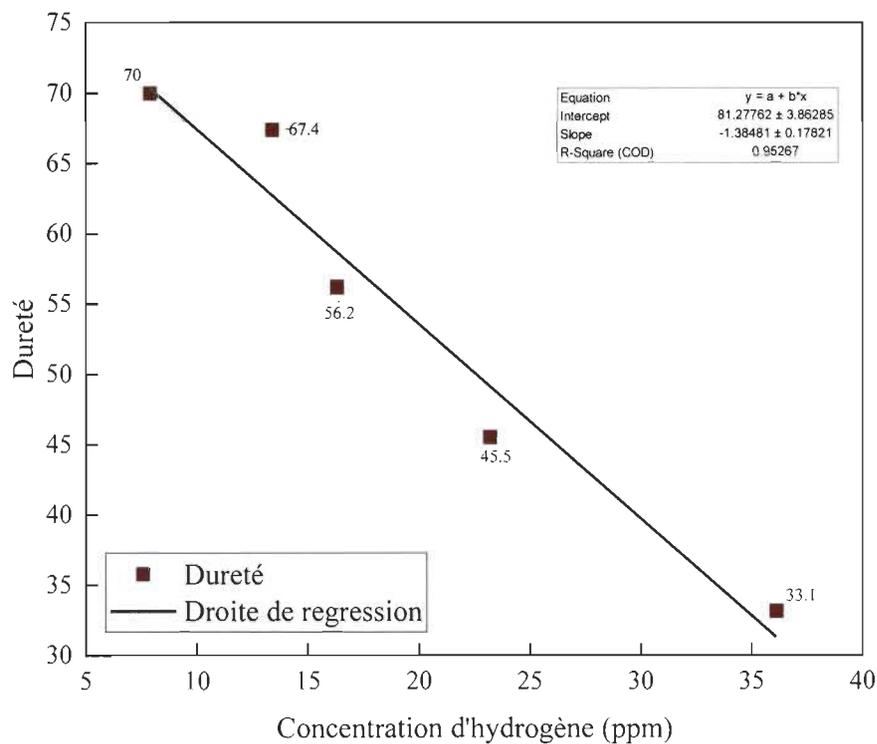


Figure 4.4: Dureté en fonction de la concentration en hydrogène (AI 410)

La dureté de l'Al 410 sans hydrogène est entre 82 et 93 [33]. Ici, l'équation de la droite de régression montre qu'à 0 ppm, la dureté est de  $82 \pm 4$ , ce qui concorde avec les valeurs de référence.

La valeur mesurée de 70 avant chargement est due au fait que l'hydrogène est déjà présent dans l'Al 410 en concentration de 7.9 ppm dans la plaque telle que reçue. Cet hydrogène provient probablement de la méthode de synthèse de l'alliage. La pente de la droite de régression est 1.38/ ppm ce qui est plus important que pour l'acier 444. Il semble donc que l'incorporation de l'hydrogène dans l'acier 410 soit plus facile que dans l'acier 444.

## **5 Effet de l'hydrogène sur la dureté de l'acier au carbone 1008 (C1008)**

### **5.1 Introduction**

L'acier au carbone est un alliage qui peut contenir jusqu'à 2.1% de carbone. La teneur en carbone de cet acier détermine sa résistance électrique et sa ductilité : plus la teneur en carbone est élevée, plus la résistance est élevée et plus faible est la ductilité.

Les aciers au carbone peuvent être classifiés en trois catégories : acier à faible teneur en carbone (<0.25%), acier à teneur en carbone moyenne (0.23%-0.60%), acier à haute teneur en carbone (0.60%-1.25%) [33]. L'acier C1008 est un acier à faible proportion de carbone (0.10%). Par ailleurs, ce type d'acier ne contient pas de chrome. On a choisi de faire une étude de ce type d'acier pour essayer de voir les éventuelles différences par rapport aux deux autres types qui ont des compositions chimiques totalement différentes.

### **5.2 Résultats électrochimiques**

#### **5.2.1 Solution : 3.5% NaCl + 8 g/l de KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>**

La figure 5.1 montre les courbes de voltamétrie cyclique de l'acier C1008 dans les solutions 3.5% NaCl + 8 g/l de KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>

Acier C1008 - solution 3.5% NaCl + 8g/l de  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$

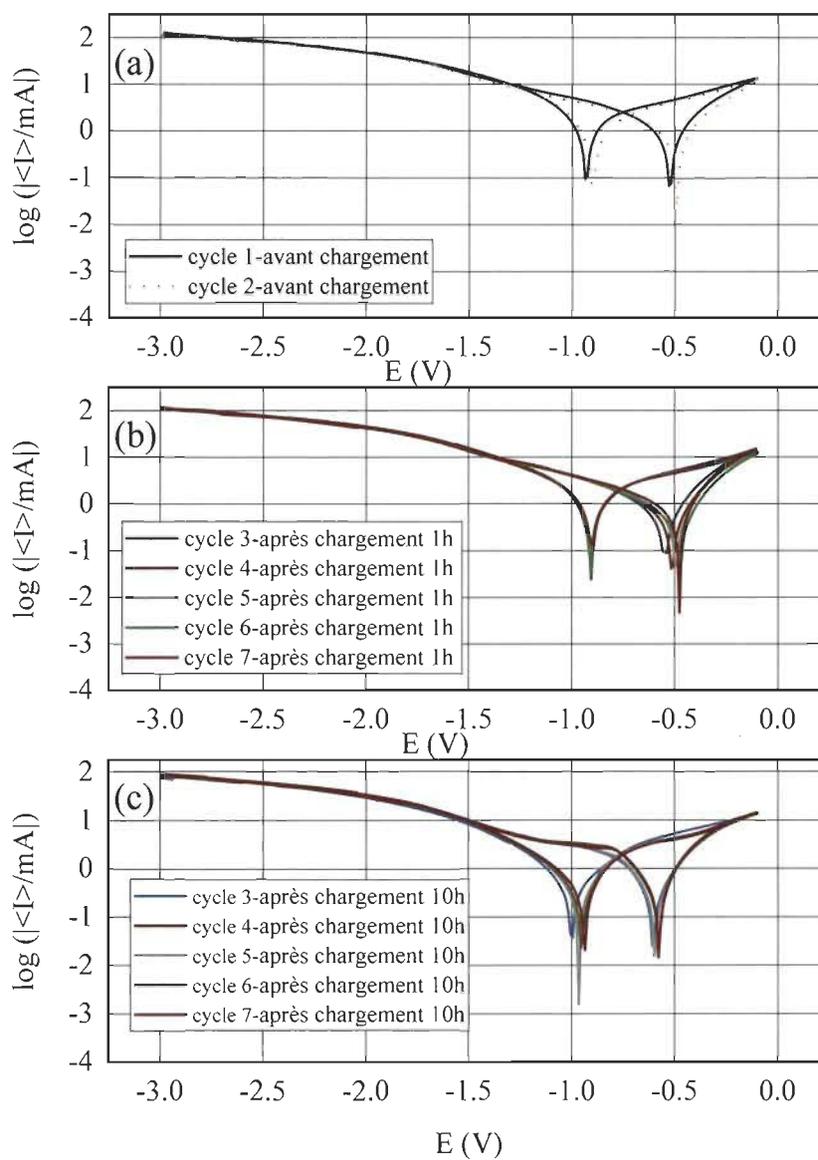


Figure 5.1 : Courbes de voltamétrie cyclique du C1008 dans la solution 3.5% NaCl + 8 g/l de  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  : (a) avant chargement en hydrogène ; (b) après chargement 1 h ; (c) après chargement 10 h

(i) Avant chargement

Pour le C1008, on a aussi effectué deux tests de voltamétrie cyclique avant le chargement en hydrogène. On a obtenu les paramètres suivants (Tableau 5-1) :

Tableau 5-1: Potentiels et courants avant chargement en hydrogène

		cycle 1	cycle 2
premier pic	intensité (mA)	0.317	0.208
	potentiel (V)	-0.52	-0.50
deuxième pic	intensité (mA)	0.375	0.375
	potentiel (V)	-0.92	-0.89

Sur la Figure 5.1 (a), on observe deux pics de corrosion dont les intensités changent légèrement au deuxième voltamogramme.

(ii) Après chargement 1 h

Le tableau 5-2 représente les intensités et potentiels de corrosion de chaque voltamogramme enregistré après 1h de chargement dans le NaCl.

Tableau 5-2 : Potentiels et courants après chargement 1 h dans le NaCl

		cycle 3	cycle 4	cycle 5	cycle 6	cycle 7
premier pic	intensité (mA)	0.364	0.192	0.264	0.208	0.110
	potentiel (V)	-0.55	-0.51	-0.49	-0.47	-0.47
deuxième pic	intensité (mA)	0.326	0.198	0.336	0.225	0.436
	potentiel (V)	-0.90	-0.91	-0.90	-0.90	-0.90

On constate une fluctuation des courants de corrosion et on voit qu'après chargement 1 h dans le NaCl, le courant de corrosion diminue.

(iii) Après chargement 10 h

Après avoir chargé en hydrogène pendant 10 h, on a obtenu les courants et potentiels de corrosion suivants :

Tableau 5-3: Potentiels et courants après chargement 10 h dans le NaCl

		cycle 3	cycle 4	cycle 5	cycle 6	cycle 7
premier pic	intensité (mA)	0.206	0.169	0.160	0.169	0.164
	potentiel (V)	-0.61	-0.59	-0.60	-0.57	-0.57
deuxième pic	intensité (mA)	0.273	0.061	0.061	0.206	0.196
	potentiel (V)	-1.00	-0.97	-0.96	-0.95	-0.94

Le courant de corrosion régresse par rapport à ceux mesurés avant chargement et après 1 h.

### 5.2.2 Solution : 0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5 g/l de KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>

Sur la figure 5.2, on a les courbes de voltamétrie cyclique du C1008 dans la solution 0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5 g/l de KH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> : (a) avant chargement en hydrogène ; (b) après chargement 1 h ; (c) après chargement 10 h

Acier C1008 - solution 0.5M de  $H_2SO_4$  + 5g/l de  $KH_2AsO_4$

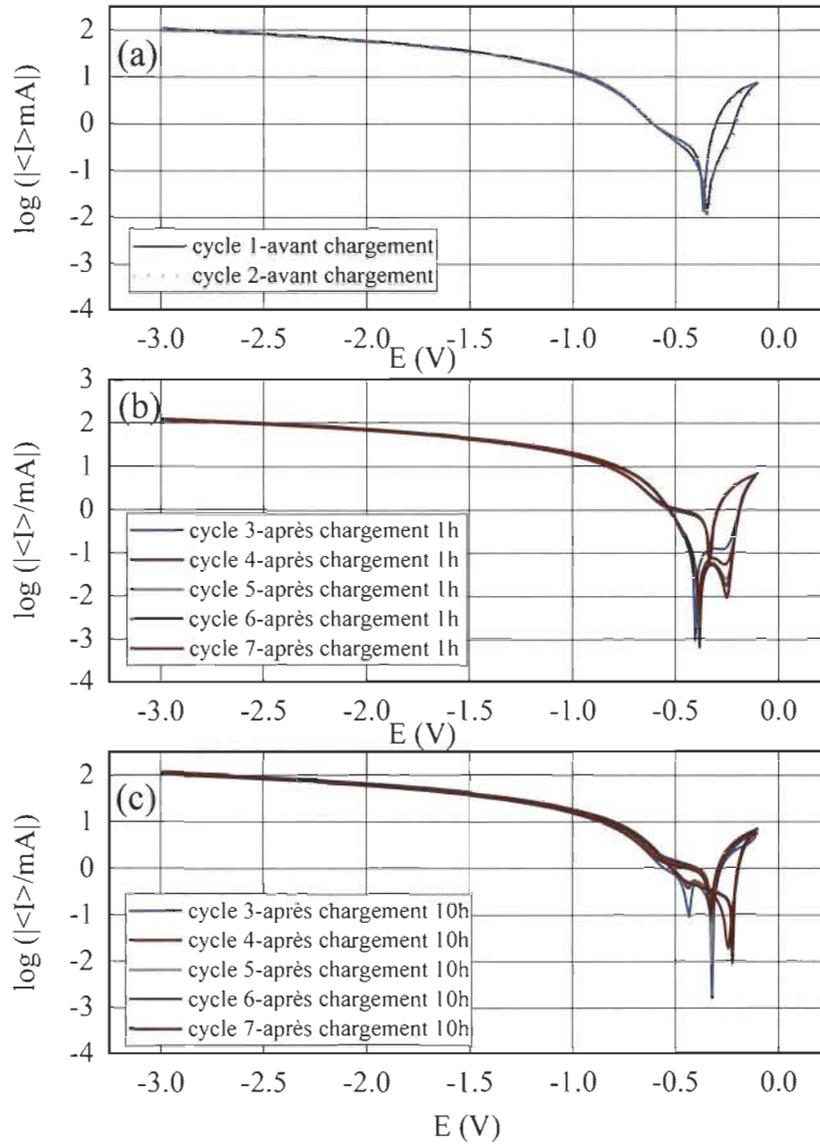


Figure 5.3: Courbes de voltamétrie cyclique du C1008 dans la solution 0.5 M de  $H_2SO_4$  + 5 g/l de  $KH_2AsO_4$  : (a) avant chargement en hydrogène ; (b) après chargement 1 h ; (c) après chargement 10 h

(i) Avant chargement

Avant le chargement en hydrogène, on a mesuré les courants et potentiels suivants :

Tableau 5-4: Potentiels et courants avant chargement en hydrogène

		cycle 1	cycle 2
premier pic	intensité (mA)	0.156	0.156
	potentiel (V)	-0.37	-0.37
deuxième pic	intensité (mA)	0.156	0.156
	potentiel (V)	-0.37	-0.37

Les deux pics de corrosion sont confondus et le courant de corrosion n'a pas changé au deuxième balayage.

(ii) Après chargement 1 h

Après chargement en hydrogène pendant 1 h, on a obtenu les potentiels et courants de corrosion suivants :

Tableau 5-5: Potentiels et courants après chargement 1 h dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

		cycle 3	cycle 4	cycle 5	cycle 6	cycle 7
premier pic	intensité (mA)	0.343	0.407	0.364	0.298	0.317
	potentiel (V)	-0.32	-0.33	-0.32	-0.34	-0.33
deuxième pic	intensité (mA)	0.049	0.142	0.074	0.046	0.089
	potentiel (V)	-0.40	-0.40	-0.38	-0.39	-0.38

Le courant de corrosion a augmenté après le chargement en hydrogène pendant 1 h.

(iii) Après chargement 10 h

Après 10 h, les potentiels et intensités de corrosion sont donnés ci-après :

Tableau 5-6 : Potentiels et courants après chargement 10 h dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

		cycle 3	cycle 4	cycle 5	cycle 6	cycle 7
premier pic	intensité (mA)	0.733	0.786	0.811	0.803	0.811
	potentiel (V)	-0.31	-0.24	-0.21	-0.22	-0.21
deuxième pic	intensité (mA)	0.440	0.418	0.145	0.340	0.440
	potentiel (V)	-0.44	-0.31	-0.34	-0.33	-0.32

Après chargement en hydrogène durant 10 h, le courant de corrosion augmente encore par rapport à après 1 h et avant chargement.

### 5.3 Concentration d'hydrogène absorbé par le C1008

Sur la figure 5.3, on a l'évolution de la concentration d'hydrogène absorbée en fonction du temps de chargement.

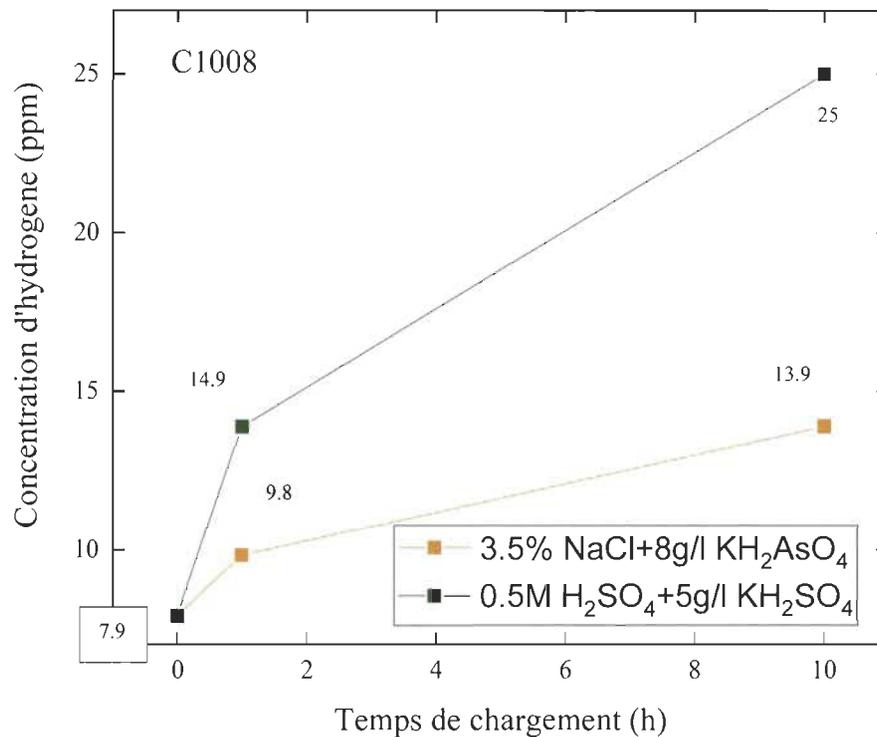


Figure 5.4: Concentration d'hydrogène absorbé par le C1008 en fonction du temps de chargement

La quantité d'hydrogène mesurée avant le chargement est la même que celle pour l'Al 410 étant donné qu'il s'agit de la même plaque.

Dans le NaCl, on voit une augmentation de 1.9 ppm d'hydrogène après une heure de chargement. L'augmentation est beaucoup plus faible par la suite avec une augmentation de concentration de 4.1 ppm après 10 heures de chargement.

Dans le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, on a une augmentation de 7 ppm entre 0 et 1 h, suivie d'une augmentation de 10.1 ppm entre 1 et 10 h.

#### 5.4 Changement de la dureté dû à l'hydrogène

La figure 5.4 montre le changement de la dureté du C1008 en fonction de la concentration en hydrogène.

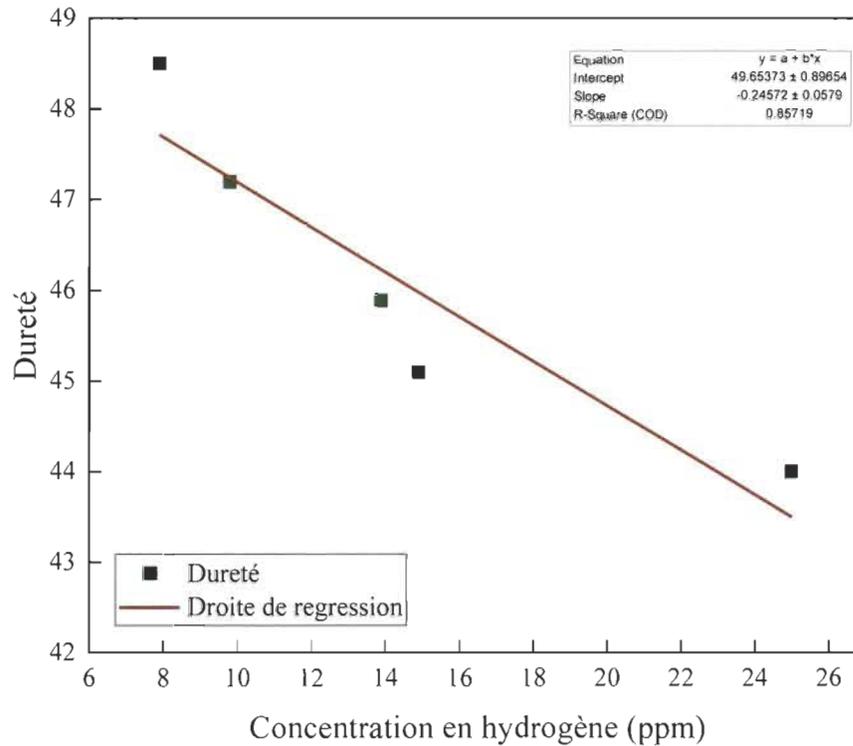


Figure 5.5: Dureté en fonction de la concentration en hydrogène (C1008)

Dans le cas du C1008, la valeur de référence de la dureté est 87 [34]. Cependant, d'après la droite de régression, la dureté à concentration d'hydrogène nulle est de  $50 \pm 1$ . C'est la moitié de la valeur indiquée dans la littérature. Cependant, puisque le 410 a été plaqué sur le C1008, peut-être les conditions de plaquage ont réduit la dureté de cet acier au carbone ou qu'au cours de l'usinage, la composition a changé à cause de certains paramètres de conception.

La pente de la droite de régression est de seulement 0.2/ ppm. C'est la plus faible valeur parmi les trois aciers étudiés. Il semble donc que la dureté de l'acier au carbone est moins sensible à la concentration d'hydrogène que les deux autres types d'acier.

## 6 Conclusion

### (i) Résultats électrochimiques

Lors des tests électrochimiques, il a été observé que :

- Pour les 3 matériaux, on a vu la même tendance pour les trois matériaux, en termes de courant de corrosion. On a pu confirmer que l'acide sulfurique est plus agressif que le chlorure de sodium.
- Avec le NaCl, l'acier C1008 est le plus susceptible à la corrosion, avec un courant de corrosion pouvant atteindre 0.436 mA. Les aciers AI 444 et 410 ont les mêmes courants de corrosion pour chaque étape de chargement.
- Avec le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, l'acier C1008 a encore le courant de corrosion le plus élevé : un maximum de 0.407 mA. Ensuite vient l'AI 444, qui a un courant de corrosion maximum de 0.387 mA et enfin, l'AI 410 avec un courant de corrosion de 0.278 mA.

### (ii) Concentration d'hydrogène absorbé

Après les chargements en hydrogène de 1 h et 10 h respectivement :

- L'AI 444 est le moins perméable à l'hydrogène : la concentration absorbée mesurée varie entre 0.8 ppm et 5.4 ppm dans les deux solutions. Ensuite, on a le C1008 qui a une concentration variant de 7.9 ppm à 25 ppm. Enfin, l'AI 410, le plus perméable a une concentration allant de 7.9 ppm jusqu'à 36.1 ppm.
- La quantité d'hydrogène mesurée après le chargement en milieu alcalin est moins élevée que celle mesurée après le chargement en milieu acide. Il est confirmé que la conductivité du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> étant plus élevée, la quantité d'hydrogène produite pendant chaque réaction avec cet électrolyte est beaucoup plus élevée. Par conséquent, la quantité d'hydrogène absorbée par le réseau métallique est aussi élevée.

(iii) *Changement de la dureté dû à l'hydrogène*

En mesurant la dureté, il a été observé que :

- La dureté de l'AI 444 et celle de l'AI 410 mesurées avant le chargement de l'hydrogène est proche des valeurs rapportées dans la littérature. Par contre, la dureté du C1008 mesurée est presque réduite de moitié : cela peut être dû aux conditions de conception.
- La dureté de l'AI 410 est la plus susceptible à l'hydrogène. Elle diminue d'une pente de 1.38/ppm. Ensuite vient l'AI 444 dont la dureté diminue d'une pente de 0.8/ppm et enfin, le C1008 qui est la dureté la plus résistante, avec une régression d'une pente de seulement 0.2/ppm.

## **7 Perspectives**

Nous avons établi que la dureté est linéairement dépendante de la concentration d'hydrogène pour les trois aciers étudiés. La prochaine étape serait d'étudier le comportement tribologique de ces matériaux comme envisagé au début du projet.

Par ailleurs, en ce qui concerne le C1008, ce serait intéressant de refaire les tests sur des aciers C1008 purs, non plaqués afin de vérifier et ainsi résoudre le problème qu'on a rencontré au niveau de la dureté qui est très faible avant le chargement en hydrogène.

## Références

- [1] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Hydroélectricité\\_au\\_Canada](https://fr.wikipedia.org/wiki/Hydroélectricité_au_Canada).
- [2] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Hydro-Québec>
- [3] <https://www.hydroquebec.com/fournisseur-energie-propre>
- [4] Murakami, Y. (2019). Hydrogen embrittlement. In *Metal fatigue: Effects of small defects and non-metallic inclusions* (pp. 567-607). Japan.
- [5] Bellemare, J. (2019). *Fragilisation par hydrogène de l'acier 4340 électroplaque: tests non destructifs électromagnétiques et analyses avancées de mesures de spectroscopie à désorption thermique*. (PhD). Université de Montréal
- [6] Dutta, S. K. (2018). *Different types and new applications of stainless steel*. In *Iron and steel review*
- [7] NEALE, M. J. (1996). Hardness. In *Tribology Handbook* (Vol. 2): Butterworth Heinemann
- [8] Lenard, J. G. (2014). Tribology. In *Primer on flat rolling* (2 ed., pp. 193-266): Elsevier.
- [9] Singer, I. L. (1992). *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes* (I. L. Singer, Pollock, H. Ed.).
- [10] Bhushan, B. *Tribology and Mechanics of Magnetic Storage Devices* (2 ed.): Springer.
- [11] Ramsey Gohar, H. R. *Fundamentals of Tribology* (3 ed.): World Scientific.
- [12] Archard, J. F. (2004). Contact and Rubbing of Flat Surfaces. *Journal of Applied Physics*, 24, 981-988.
- [13] Brunetière, N. (2016). *Introduction à la Tribologie*. Poitiers: Institut Prime - Futuroscope.
- [14] R.J.K.Wood, P. R., L.Wang, T.J.Wang, K.Nelson, E.S.Yamaguchi, J.J.Harrison, H.E.G.Powrie, N.Otina. (2005). Electrostatic monitoring of the effects of carbon black on lubricated steel/steel sliding contacts. *Tribology and Interface Engineering Series*, 48, 109-121.
- [15] REZAKHANLOU, R. (1993). *The hardness test: a real mechanical test?* Retrieved from Service réacteurs nucléaires et échangeurs. <https://inis.iaea.org/>
- [16] Michael J. Schneider (2013). Introduction to surface hardening of steels. *Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*, 4A.

- [17] Ian M. Robertson, P. S., A. Nagao, M. L. Martin, S. Wang, D. W. Gross & K. E. Nygren (2014). Hydrogen Embrittlement Understood. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 46, 1085–1103.
- [18] Besson, J. *Manipulations d'électrochimie: introduction à la pratique de la cinétique électrochimique*. Masson&cie.
- [19] Helie, M. *Matériaux métalliques-phénomènes de corrosion*. Evry, Val d'Essonne.
- [20] Jessen, C. Q. (2011). *Stainless Steel and Corrosion: Damstahl*.
- [21] Bard, A. J. (2009). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (Vol. 2): Wiley.
- [22] Schweitzer, P. A. (2010). *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods* (Vol. 1): CRC Press.
- [23] Kadry, S. (2008). Corrosion analysis of stainless steel. *European Journal of Scientific Research*, 22, 508-516.
- [24] Branko N.Popov, J.-W., Milos B.Djukic. (2018). Hydrogen Permeation and Hydrogen-Induced Cracking. *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, 3, 133-162.
- [25] M. V. Sandeep Kumar Dwivedi. (2018) Hydrogen embrittlement in different materials: A review» *International journal of hydrogen energy*, vol. 43, pp. 2603-2616.
- [26] M. Bockris, Modern aspects of electrochemistry no.25. *Springer*
- [27] J. Chêne. (2009) L'hydrogène dans les matériaux métalliques en relations avec les interactions plasticité-environnement.
- [28] SMANIO-RENAUD, V. (2008). *Etude des mécanismes de fragilisation par l'hydrogène des aciers non alliés en milieu H<sub>2</sub>S humide : contribution de l'émission acoustique*. (PhD). IFP, Lyon.
- [29] B.J.Berkowitz, J. J. B., C.R.Helms, R.S.Polizzotti (1976). Hydrogen dissociation poisons and hydrogen embrittlement. *Scripta Metallurgica*, 10, 871-873.
- [30] W. Mastouri, L. P., A. Thomas, T. Paillat and S. Martemianov. (2018). Cyclic voltammetry study of solid (stainless steel 304L)/ liquid (NaCl 0.01 M) interface: effect of applied potential. *Current topics of electrochemistry*.

- [31] E.Malitskii, Y. Y., P.Lehto, H.Remes, J.Romu, H.Hänninen. (2017). Hydrogen effects on mechanical properties of 18%Cr ferritic stainless steel. *Materials Science and Engineering*, 700, 331-337.
- [32] Fei Kuang, J. Z., Changjun Zou, Taihe Shi, Yang Wang, Shihong Zhang and Haiying Xu. (2010). Electrochemical methods for corrosion monitoring: A survey of recent patents *Recent Patents on Corrosion Science*, 2, 34-39.
- [33] <https://www.ezlok.com/carbon-steel-properties>.
- [34] <https://www.upmet.com/datasheets/410.pdf>.