

I.1 Introduction

Une surface est faite pour satisfaire des propriétés d'emploi donné. C'est la raison pour laquelle on est souvent amené à pratiquer un (ou des) « traitements » pour « anoblir » la surface et lui conférer une **fonctionnalité spécifique**.

Les traitements de surface ont des applications dans de très nombreux domaines, tels que l'automobile, l'aéronautique, l'ingénierie industrielle ou électrique, le sport, l'électronique, l'armement, etc., permettant l'amélioration de la qualité et des performances des pièces

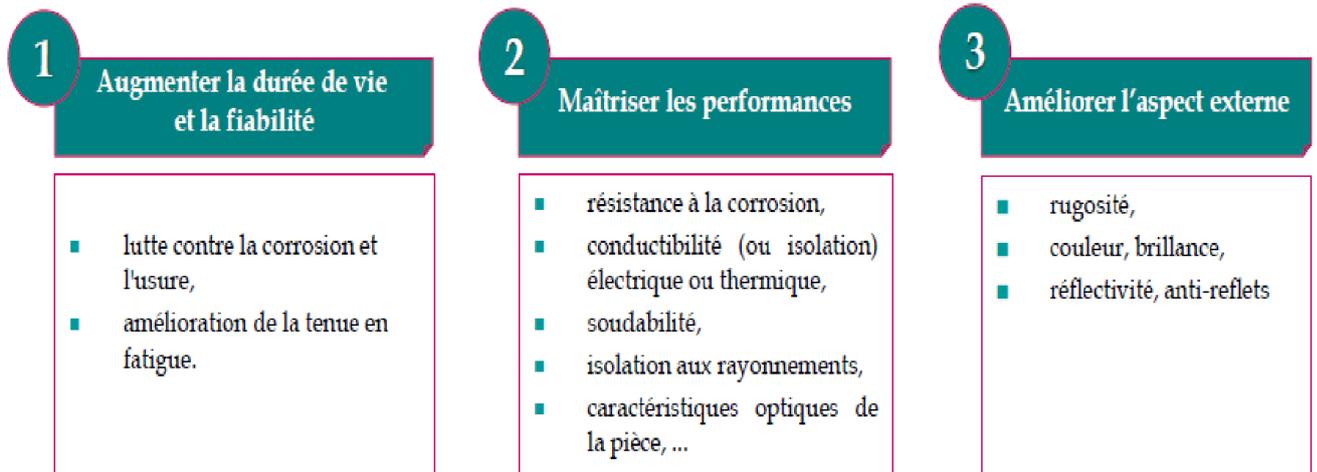
Les traitements et revêtements de surface des matériaux ont un rôle fondamental dans la maintenance préventive et curative des pièces mécaniques ou non.

Leur aspect économique, tant au niveau des pertes directes qu'indirectes, sans oublier le gaspillage en travail et en moyens financiers, est considérable dans la mesure où les deux principales fonctions auxquelles ils répondent : la prévention de la corrosion et celle de l'usure, correspondent dans le monde à un coût annuel de 800 milliards de francs, dont 500 pour la seule corrosion, c'est-à-dire 3 % du revenu national brut.

À ces deux fonctions essentielles, il faut en ajouter un certain nombre d'autres qui conditionnent l'utilisation des pièces dans l'environnement où elles vont travailler :

- l'amélioration de l'aspect ;
- la conductibilité électrique ;
- l'isolation électrique ;
- la conductibilité thermique ;
- l'isolation thermique ;
- l'amélioration des caractéristiques de glissement ;
- la soudabilité ;
- la modification des propriétés optiques ;
- l'isolation aux rayonnements ;
- l'anti oxydation à haute température,

et qui doivent être résolues si l'on veut atteindre les objectifs de fiabilité et de rentabilité exigés par l'industrie.



I.2 Analyse par type de traitement

Le traitement de surface représente en tout une bonne trentaine de techniques qui correspondent à quatre grandes familles :

Les revêtements que l'on divisera eux-mêmes en deux sous classes :

— la voie humide (dépôts électrolytiques, chimiques, par immersion en métal fondu ; peintures industrielles) ;

— la voie sèche :

- placage,
- projection thermique (flamme et plasma),
- rechargement par soudure (flamme, arc transfer, étincelage, bombardement électronique),
- dépôts chimiques en phase vapeur (pyrolyse, réduction d'halogénures),
- dépôts physiques en phase vapeur (évaporation, dépôt ionique, pulvérisation cathodique).

Les traitements de conversion :

- oxydation anodique ;
- sulfuration ;
- phosphatation.

Les traitements thermochimiques de diffusion :

- diffusion des métaux (aluminisation, chromisation, implantation ionique) ;
- diffusion des métalloïdes (cémentation, nitruration, carbonitruration, boruration).

I.3 Propriétés Spécifiques des Surfaces :

I.3.1 Structure des Surfaces :

La surface d'un corps correspond à une discontinuité dans l'aménagement périodique des atomes de ce dernier; en surface, le nombre des plus proches voisins d'un atome est plus faible qu'en volume, comme le montre la figure 1, relative à une structure cubique centrée. Dans cet exemple en effet, si l'on coupe le cristal par un plan $\{100\}$ passant par le sommet commun à huit cubes adjacents, le nombre de plus proches voisins qui sont au centre des cubes passe de huit à quatre. Pour rétablir l'équilibre des champs de force auxquels ils sont soumis, les atomes de la surface vont avoir tendance à échanger des liaisons nouvelles avec les plus proches voisins, soit en surface, soit dans le volume sous jacent, soit avec des atomes

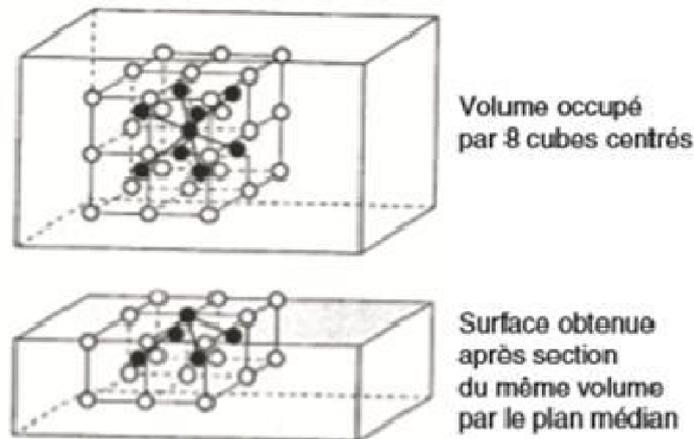


Figure 1 : structure cubique centrée

I.3.2 Propriétés électronique :

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

marches, crans, lacunes que l'on rencontre sur les surfaces vicinales ou même complexes constituent des sites réactifs pour des éléments comme l'oxygène ou le soufre. Cette adsorption d'atomes en surface va se traduire par une forte réduction du niveau du travail d'extraction des électrons.

I.3.3 Énergie de surface et tension superficielle

L'énergie de surface est la grandeur la plus importante qui est utilisée dans la thermodynamique des surfaces. Il s'agit de l'excès d'énergie libre qu'il faut fournir à une surface pour augmenter l'aire de celle-ci d'un incrément dA , en tenant compte de la nécessité de rééquilibrer les liaisons atomiques superficielles et en supposant que la température, le volume du solide et le nombre de constituants (au sens de la règle des phases) reste constant. L'unité d'énergie de surface est le joule par mètre carré. Dans le cas des solides et des liquides, il est souvent fait appel à la notion de tension superficielle γ , grandeur caractéristique de la surface et reliée au potentiel thermodynamique. L'énergie de surface apparaît comme le travail réversible nécessaire pour augmenter la surface d'une unité d'aire, à S , V et N_i constants, ce qui correspond bien à la définition donnée précédemment.

Tableau 1 : Energie superficielle de quelques matériaux caractéristiques

Classe de matériaux	Nature du matériau	Energie superficielle γ (erg · cm ⁻²)
Métaux	Plomb	450
	Magnésium	560
	Zinc	790
	Aluminium	900
	Cuivre	1 100
	Titane	1 200
	Chrome	1 400
	Zirconium	1 400
	Fer	1 700
	Nickel	1 700
	Cobalt	1 800
Oxydes, carbures	Molybdène	2 300
	Tungstène	2 300
	ZrO ₂	530
	Al ₂ O ₃	740
Polymères	TiC	900
	V ₄ C ₃	1 250
	PTFE	20
	PEHD	35
	polyamide	50

Définition de la mouillabilité :

La tension superficielle concerne toutes les interfaces : liquide-gaz, solide-gaz et solide-liquide. L'interface solide-liquide est celle qui est la plus importante sur le plan pratique car elle concerne beaucoup d'applications métallurgiques. Quand une goutte de liquide est déposée sur la surface d'un solide, elle va s'étaler et adopter une configuration d'équilibre. Le système est représenté traditionnellement par le schéma en coupe sur la figure 2 suivante. L'angle de contact θ résulte de l'équilibre des tensions des trois interfaces solide-liquide γ_{SL} , liquide-vapeur γ_{LV} et solide-vapeur γ_{SV} . Ces grandeurs sont liées entre elles par la relation de Young :

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



Figure2: représentation de l'angle de contact entre un liquide déposé sur la surface d'un substrat.

Quatre cas de figure3 doivent être considérés :

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

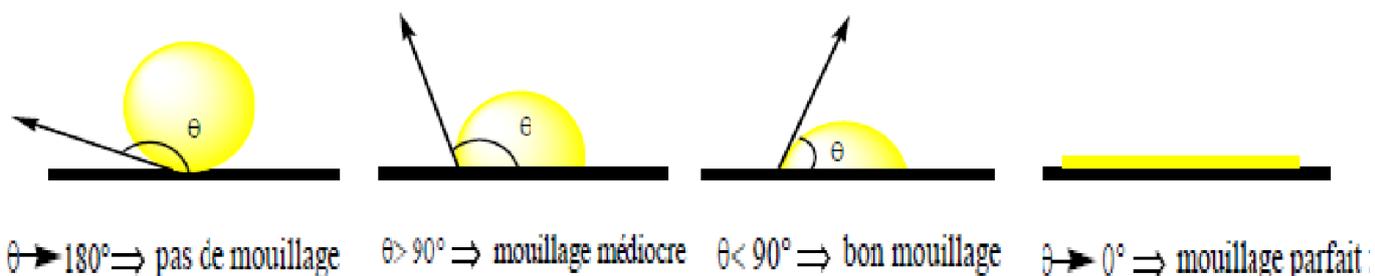


Figure3 : différentes classes du mouillage.

L'angle de contact θ traduit l'énergie fournie lors de l'étalement de la goutte. Pour une unité d'aire de surface, le travail nécessaire pour séparer de façon réversible le solide du liquide s'écrit : $W_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$. En combinant cette relation avec celle de Young, on obtient celle de Dupré : $\cos\theta = W_{SL}/\gamma_{LV} - 1$

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

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

- Détermination de la mouillabilité :

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

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

L'expérience consiste à mesurer directement l'angle de contact d'une goutte de liquide déposée à la surface du métal, par une méthode de visée optique. Les mesures doivent être répétées en raison de la dispersion due par exemple à la rugosité et à des hétérogénéités, soit de structure, soit de composition chimique. Cette méthode, utilisée industriellement, permet

D'avoir des informations pratiques quant à la propreté de surface. Elle permet aussi, en élaboration, de caractériser le comportement de matériaux réfractaires au contact de métaux liquides et de prévoir les risques de réactivité entre le solide et le liquide.

- **Mesure dynamique** : méthode tensiométrique :

Cette méthode consiste à immerger un solide dans un liquide, puis à l'émerger et à mesurer la force F exercée sur le bras d'une balance pendant la phase d'émergence (voir figure 4). Cette force s'exprime par la relation : $(F = \gamma_{LV} \cdot L \cdot \cos\theta)$ avec : L = périmètre de l'échantillon, γ_{LV} = tension de surface du liquide dans l'air. Comme la vitesse relative solide-liquide est très faible (< 1 mm/min), il est possible de considérer que le système est à l'équilibre. La force mesurée doit être diminuée du

poids apparent p de l'échantillon dans l'air. Elle vaut alors : $\gamma_{LV} \cdot L \cdot \cos\theta - \rho \cdot g \cdot S \cdot L$ (ρ , masse spécifique du solide, g , accélération de la pesanteur, S , aire de contact).

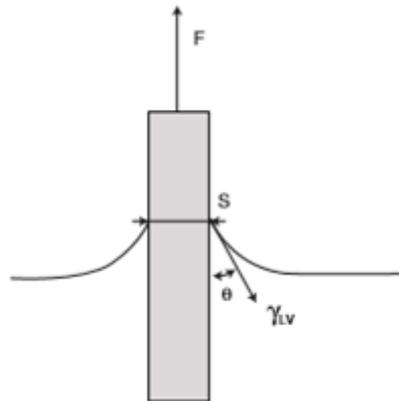


Figure 4: Schéma de principe d'une mesure de tension superficielle par la méthode tensiométrique

I.3.4 Adsorption :

l'**adsorption** est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (**adsorbats**) se fixent sur une surface **solide** (**adsorbant**) depuis une phase **gazeuse**, **liquide** ou une **solution solide**¹. Dans le cas d'un atome adsorbé, on parle d'**adatome**. Ce phénomène ne doit pas être confondu avec l'absorption dans lequel un fluide ou le composant d'une solution solide est absorbé dans le volume d'une autre phase liquide ou solide². Un exemple usuel typique est la fixation de vapeur d'eau sur une vitre. Industriellement, l'adsorption s'effectue à l'intérieur de grains d'adsorbant, sur la surface développée par les pores afin d'obtenir une grande quantité fixée dans un minimum de volume.

I.4 États des surfaces à traiter

La surface dont nous parlons est en fait un volume, avec des éléments étrangers sur le métal, dans la « peau » du métal et dans les imperfections de continuité du métal (joints de grains, fissures, porosité, jonctions et assemblage de pièces). Ces éléments étrangers dépendent de l'origine de la pièce, ce sont :

- des oxydes et des scories de traitement ou d'usage à hautes températures (fonderie, laminage, brasure, reprise après traitement thermique) ;
- des « calamines » et des graisses brûlées (réhabilitation de pièces) ;
- des oxydes « naturels » et des couches de passivation (réhabilitation de pièces, reprise après stockage) ;

- des huiles et des graisses de lubrification ou de protection (usinage, estampage, reprise après stockage) ;
- des produits adsorbés (inhibiteur de corrosion par exemple) ;
- des poussières et des copeaux (polissage, usinage) ;
- des traces d'eau (réhabilitation de pièces) ;
- des sels minéraux (réhabilitation de pièces) ;
- quelquefois des micro-organismes (réhabilitation de pièces) ;
- des gaz dissous ou occlus (fonderie, traitement de surface) ;
- des revêtements provenant d'un traitement précédent (masque, pellicule de protection temporaire, métal, etc.) ;
- des éléments de la couche superficielle du métal écrouie ou non ;
- des bavures (traitement de surface, usinage).

I.5 Principales opérations de préparation de surface

I.5.1 Dégraissage

C'est une opération qui consiste à éliminer les graisses animales, végétales ou minérales ainsi que leurs produits de dégradation et toutes les souillures qu'elles retiennent. Le dégraissage s'effectue soit par dissolution en milieu de solvants organiques, soit par saponification (donc en milieu alcalin), soit par émulsification à l'aide d'un tensioactif. Dans la plupart des cas, on aura recours à une élévation de température suffisante pour ramollir la souillure grasse. De même un effet mécanique (jets, brosses, ultrasons, bulles de gaz émis par électrolyse) est souvent nécessaire. Suivant les besoins, le dégraissage sera plus ou moins profond. Pour un dégraissage très poussé, il convient de faire suivre le dégraissage chimique d'un dégraissage électrolytique (dont l'action ne saurait se résumer à l'action des bulles, cf. article spécifique dans la présente rubrique).

I.5.2 Décapage (décalaminage, dérouillage, dérochage)

Opération ayant pour objet de nettoyer une surface métallique en la débarrassant des oxydes et autres impuretés adhérents au métal. Pour le fer et l'acier, le décalaminage élimine les couches d'oxydes anhydres formées à hautes températures. Les méthodes de décapage sont chimiques, électrochimiques, mécaniques ou thermiques. Les méthodes chimiques et électrochimiques utilisent des solutions agressives acides ou alcalines, ou encore des oxydants forts.

I.5.3 Ébavurage, polissage, brillantage, satinage. Démétallisation

Ces opérations sont destinées à éliminer les imperfections géométriques et à maîtriser l'aspect de la surface. Celle-ci sera aplanie par abrasion, par écrasement des parties saillantes, par dissolution chimique ou électrochimique. La démétallisation s'applique soit à des pièces « refusées », soit à du métal provenant d'une opération intermédiaire (masquage, traçage...). Cette opération, le plus souvent chimique, est spécifique du métal à éliminer.

I.5.4 Dégazage

Les métaux peuvent retenir des gaz aussi bien par adsorption superficielle que par dissolution dans leur masse. Ces gaz sont susceptibles de se dégager lors d'un traitement sous vide ou à tout autre moment entraînant le décollement d'un revêtement. Par ailleurs, l'hydrogène détériore les propriétés mécaniques des aciers. Les dégazages se font par étuvage, la température et la durée dépendant du matériau.

I.5.5 Lavage, rinçage, égouttage, séchage

Les lavages éliminent les éléments solubles ou les particules peu adhérentes de la surface. Après un traitement en phase liquide, les rinçages arrêtent la réaction et évitent le transfert de matière dans les étapes suivantes. La concentration résiduelle du produit à diluer dans l'eau de rinçage est insuffisante pour évaluer la qualité d'un rinçage du point de vue préparation de surface ; ce qui importe ici, c'est la quantité de sels restant piégés par capillarité (plis de soudage, trous borgnes), ceux-ci, après séchage atteindront localement la saturation et pourront provoquer beaucoup de dommages (ce qui implique que l'eau de rinçage elle-même ne soit pas un vecteur d'impuretés). Il importe que la dernière eau que reçoit une pièce à la sortie d'un rinçage soit l'eau propre de renouvellement. Les opérations de lavages des copeaux entre deux usinages et le

dépoussiérage par soufflage après un ponçage mécanique relèvent du même esprit.

Certaines opérations de revêtement exigent un support sec. Le séchage s'effectue le plus souvent à chaud. Nous remarquerons que les premières couches d'eau liées au métal ne sont pas facilement éliminables même à des températures bien supérieures à 100 °C et qu'elles influencent de nombreuses propriétés superficielles dont les tensions interfaciales.

I.6. Conclusions

Dans la plupart des cas, une mauvaise préparation de surface est l'origine d'un traitement de surface défaillant, mais sa situation très en amont dans la chronologie de la gamme de traitement rend parfois difficile l'identification de la culpabilité. La qualité d'une préparation est une notion relative. Selon les utilisations, ni les éléments gênants ni leur teneur limite ne sont les mêmes. Comme par ailleurs, une préparation de qualité « excessive » entraînera des surcoûts inutiles, la gamme de préparation de surfaces devra donc être adaptée au problème et le suivi (composition, température, durée, etc.) assuré avec autant de soins qu'il est nécessaire. Enfin, un bon état de surface est une qualité transitoire. On veillera tout particulièrement aux conditions de stockage des pièces préparées si on ne peut éviter celui-ci.