

SOURCES HYDROGENANTES & COUCHES BARRIERES

Alexandre FLEURENTIN – METALLO CORNER Conseils

Lorsqu'un matériau métallique se trouve dans une ambiance hydrogénée (stockage, transport hydrogène, moteur à combustion interne, immersion dans du thiocyanate de sodium, chargement électrolytique, décapage acide, ...), celui se charge au cours du temps en fonction de la capacité intrinsèque du milieu à fournir de l'hydrogène.

Avant d'aborder la question de la protection des aciers en environnement hydrogéné par le biais de couches protectrices, cette question concernant la source d'hydrogène de l'environnement doit être posée pour évaluer les dangers du système et réfléchir à réduire les risques associés à la source. D'une façon plus imagée, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance de la zone de rétention d'eau, de la météo et de la topologie environnante afin de dimensionner au mieux l'enceinte d'un barrage. Pour illustrer ce propos centré sur la source en hydrogène, prenons deux exemples industriels : l'utilisation d'inhibiteurs dans les opérations de décapage acide et la composition des gaz dans des enceintes sous pression.

I. Caractérisation de la source hydrogénante, un impératif...

- On utilise des inhibiteurs d'attaque dans les solutions de décapage dans le but de créer une couche protectrice pendant l'attaque (Cf. figure 1).

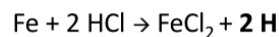
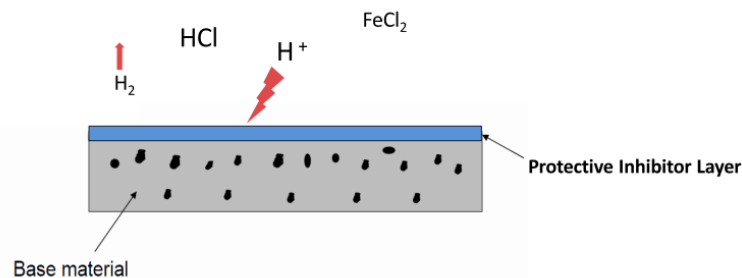


Figure 1 : Mécanisme d'un inhibiteur ajouté dans un bain de décapage acide. [BAUD 2021]

Cette astuce permet d'éviter une dissolution trop importante du métal et de limiter le risque de fragilisation par l'hydrogène sur des pièces métalliques en acier trempé revenu comme le montre les résultats après 5 min d'immersion dans un bain de décapage avec et sans inhibiteur (Cf. figure 2). On s'aperçoit qu'un acier trempé, revenu à 510HV immergé dans une solution d'acide chlorhydrique à 18%, est fortement fragilisé, ce qui n'est pas le cas si l'on ajoute un inhibiteur.

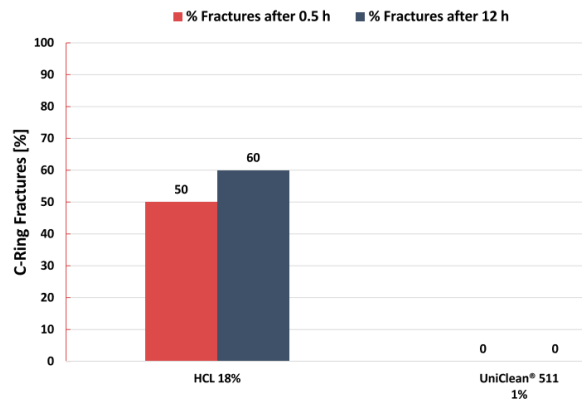


Figure 2 : Résultats d'essais de mise sous contrainte type C-ring pour un acier de visserie à 510HV

- Lorsque l'on veut travailler en dihydrogène pur, il existe toujours quelques gaz résiduels (O_2 , SO_2 , H_2O , CO_2 , H_2S , CH_4 , N_2 , ...). Ces impuretés n'ont pas toutes le même effet sur la propagation d'une fissure en milieu hydrogéné (Cf. figure 3) et plus particulièrement au niveau des réactions chimiques à la surface du matériau métallique.

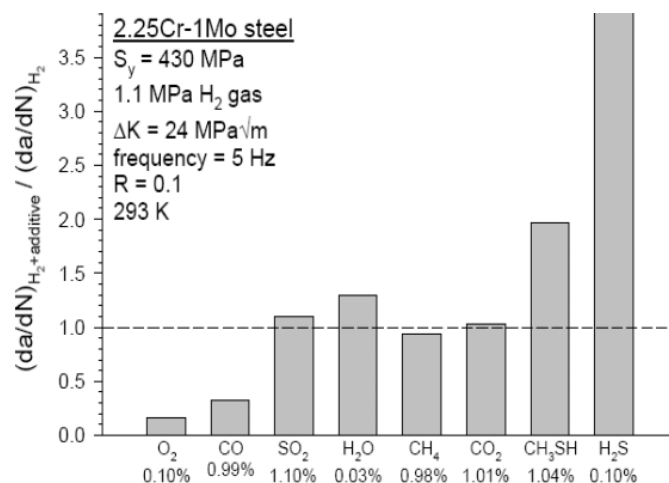


Figure 3 : Effet de la teneur en impureté sur la propagation de fissure d'un acier CrMo. [Barthélémy 2009]

Des impuretés oxydante telles que O_2 et CO semblent réduire la sensibilité de à la FPH. On peut expliquer ce phénomène puisque ces gaz résiduelles vont induire la formation d'une couche d'oxyde qui a tendance à limiter l'absorption des atomes d'hydrogène dans le substrat. A l'inverse, il existe des promoteurs à la FPH : H_2S , CH_3SH . Concernant l'eau sous forme gazeux, les résultats de la littérature diffèrent et demandent à être consolidés. En revanche, le méthane et le diazote semblent n'avoir aucun effet. [Barthélémy 2009].

Une fois que l'on a étudié correctement la source à l'origine de la production d'hydrogène (électrolyse, attaque acide, ambiance hydrogéné sous pression, processus de corrosion, ...), on peut maintenant apporter quelques éclaircissement sur les couches « protectrices ».

II. Les couches dites « barrière à l'hydrogène ».

Le tableau 1 nous rappelle les facteurs physico-chimiques associés à la mobilité de l'hydrogène dans les deux principaux réseaux cristallins qui nous intéressent. A la lecture de ces informations, on confirme que l'hydrogène peut s'accumuler en grande quantité dans le revêtement CFC.

Tableau 1 : Evolution de la mobilité de l'hydrogène lacunaire en fonction du réseau cristallin.

Réseau cristallin	Ordre de grandeur Limite de solubilité	Ordre de grandeur Coefficient de diffusion
Cubique Centré (ex : martensite revenue)	~ 3 ppm Fonction de la densité de défauts	$10^{-8} - 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Cubique Face Centré (ex Zn)	~ 15 ppm voir plus...	$10^{-12} - 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ Fonction de la taille des grains

On peut en conclure qu'en fonction du réseau cristallin du revêtement, il est possible de piéger l'hydrogène ou du moins le ralentir. On parlera de ce dernier cas de barrières plus ou moins efficace qui piégeront autant que possible l'hydrogène absorbé tout en limitant autant que possible le coefficient de diffusion de l'élément interstitiel dans cette phase « protectrice ».

Il est donc nécessaire de rechercher des matériaux métalliques ou céramiques qui ne cristallisent pas dans le mode cubique centré. On recherche un facteur d'efficacité de l'effet barrière nommé PRF (Performance Reduction Facteur) défini par le professeur Nemanic de l'institut Jozef Stefan de Ljubljana) 1000 au niveau du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la couche par rapport au matériau nu afin de considérer un effet « protecteur » digne de ce nom.

$$PRF = \frac{j_{uncoated}}{j_{coated}}, \quad \text{ou} \quad PRF = 1 + df \frac{Ps}{(ds Pf)}$$

avec :

j : taux de perméabilité avec ou sans revêtement

ds : épaisseur du substrat

Ps : perméation du substrat

df : épaisseur couche mince

Pf : perméation du dépôt

Plusieurs systèmes on déjà été étudiés : les revêtements électrolytiques, les couches nitrurées, les revêtements couches minces (PVD – dépôts physiques en phase vapeur, PaCVD – dépôts chimiques en phase vapeur assistée plasma), les couches épaisses (obtenues par projection ou rechargement), ...

Quel que soit le système étudié, il est important de souligner que les paramètres intrinsèques de la couche barrière tels que l'épaisseur, le réseau cristallin, la microstructure, l'architecture du dépôt, la présence de défauts in-situ ont un impact direct sur « l'étanchéité de la couche » en plus de la nature de la protection déposée.

Généralement, les résultats expérimentaux aboutissent à des coefficients de diffusion lors d'essais de perméation plus importants que ceux prévus par la théorie. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence de défauts dans le dépôt. Il est donc important de caractériser finement les couches minces développées et de veiller à la reproduction du dépôt efficace lorsqu'il s'agit d'une production série et non réalisée en laboratoire.

A titre d'exemple, vous trouverez quelques résultats d'essais de perméation obtenus via des revêtements électrolytiques ou un dépôt SiC obtenu par C.V.D (Cf. figures 4 et 5)

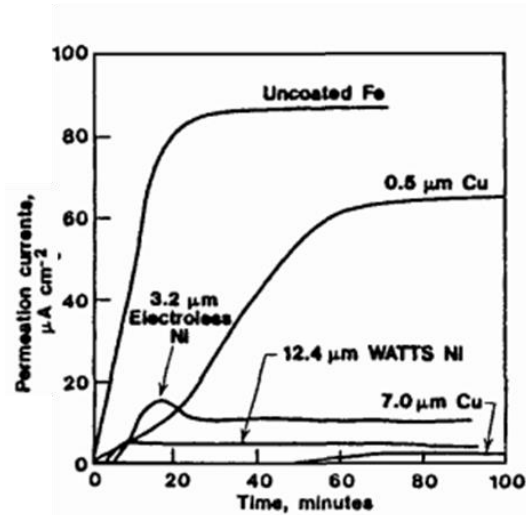


Figure 4 : Mise en évidence d'effet plus ou moins barrière de revêtement électrolytiques à base de Cu, Ni et Pt. [Chalaftris 2005]

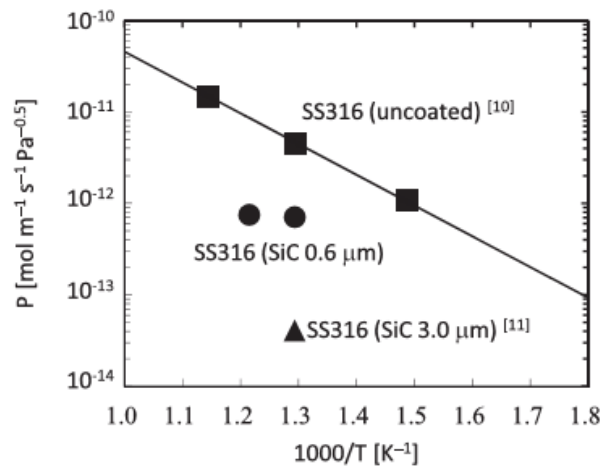


Figure 5 : Comparaison de la perméabilité de l'H dans une couche SiC déposé sur du 316. [Usui 2015]

Le professeur Nemanic a fourni un classement à titre indicatif des P.R.F. pour différentes couches minces (Cf. tableaux 2).

Tableau 2 : Etat de l'art des revêtements céramiques à effet barrière (à 400°C). [Nemanic 2019]

	PRF	d_t mm	d_f μm	P_1 $\times 10^{-11}$ molH ₂ / s/m/Pa ^{0.5}	P_2 $\times 10^{-18}$ molH ₂ / s/m/Pa ^{0.5}	Ref
Al ₂ O ₃	1000	0.5	1	1.30	25.9	29
Cr ₂ O ₃	1000	1.6	10*	0.017	0.72*	31
Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	3500	0.5	1	1.30	7.41	34
Er ₂ O ₃	1000	0.5	1	1.30	25.9	35
Er ₂ O ₃	1000	0.5	1.3	1.30	33.7	36
SiO ₂	1	0.15	0.2	0.13	1711	40
BN	100	0.1	1.5	0.13	193	42
TiN	100	0.1	1.5	0.13	193	42
TiN	1100	0.35	1.7	0.13	5.7	43
TiN	1000	0.1	1.7	0.13	21.8	43
TiAlN	6800	0.35	1.7	0.13	0.92	44
TiAlN	20,000	0.5	5	1.30	6.5	45
SiN	2000	0.5	0.5	1.30	6.5	25
WN	38	0.5	2.3	1.30	1570	48
CrWN	100	0.5	4.4	1.30	1140	48
CrN	117	0.5	2.6	1.30	576	48
Cr ₂ N	236	0.5	2.2	1.30	241	48
AlCrN	350	0.5	4.5	1.30	333	48
ZrN	4600	0.5	1.4	1.30	7.9	48
TiC	10	0.1	1	0.27	2750	52
TiN+TiC	100	0.5	1 + 0.25	1.30	324	53

Remarques : La valeur de PRF ~ 20000 est « à prendre avec des pincettes », car l'auteur nous informe que ce résultat a chuté à 6500 une semaine après l'obtention du dépôt, lors d'une seconde mesure. Cette observation nous montre qu'il va être intéressant d'étudier dans le temps l'effet protectrice d'une couche identifiée comme « barrière ».

La majeure partie des résultats issus de la littérature représente des mesures de perméabilité obtenues en faisant varier la température et la pression du système hydrogéné mais nous n'avons pas trouvé d'article qui impose un champ de contrainte à la pièce revêtue pour étudier l'impact de ce paramètre sur un acier revêtu. Or nous savons que sous un champ de contrainte élastique, l'hydrogène sera plus mobile dans le substrat mais également dans la couche « protectrice » [Fleurentin 2019].

On ne retrouve pas dans la liste du professeur Nemanic des revêtements à base de carbone amorphe (plus généralement appelé DLC pour Diamond Like Carbon), cependant cette famille de couches minces, qui plus est hydrogénés, n'est pas à négliger comme semble le prouver une équipe autrichienne qui s'est intéressée au ta-C:H (DLC les plus tenaces) [Lackner 2014], comme le montre les résultats de perméation de la figure 6.

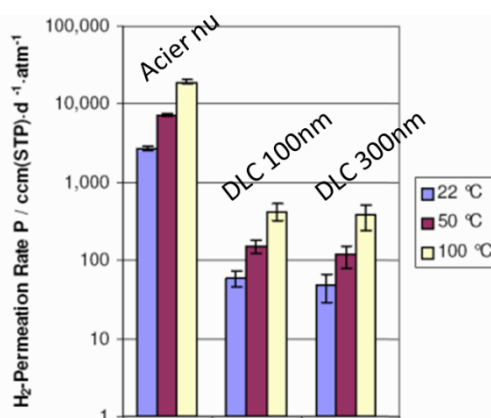


Figure 6 : Perméation de l'hydrogène suivant différentes configurations de dépôts ta-H:C à 3 températures. [Lackner 2014]

Si l'on parle de couches minces DLC, on ne peut pas occulter leurs forts intérêts tribologiques (usure et frottement). Cependant, comment ce comportement va-t-il évoluer en milieu hydrogéné. La réponse à cette vaste question passe par des essais sur des tribomètres. Il existe peu de laboratoires capables de mener ces essais de frottement sous hydrogène. Nous en avons identifié 5 qui publient régulièrement des études sur la tribologie des systèmes sous H_2 : les universités de Kyushu et Tokyo (au Japon), le BAM Institute (en Allemagne), le Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), le Sandia National Laboratory (aux Etats Unis). En 2022, le Centre Technique des Industries de la Mécanique va acquérir un tribomètre qui fonctionnera sous hydrogène à une pression max de 80 bar. Il sera donc possible de caractériser le frottement dans un milieu hydrogéné en France.

Pour conclure, afin d'isoler un matériau métallique d'une source à hydrogène, il est nécessaire de bien connaître le « potentiel hydrogène » de l'environnement et les interactions du milieu avec la surface du produit que l'on souhaite protéger. C'est ensuite, que l'on pourra sélectionner une couche

« barrière » la plus efficace possible, en tenant compte des autres aptitudes, que devra conserver le produit dans son utilisation de tous les jours (frottement, tenue à la corrosion, usures, ...)

Nous vous proposons d'étudier ensemble les systèmes hydrogénés qui vous intéressent et les remèdes envisageables face aux problématiques technologiques rencontrés sur vos produits et procédés. N'hésitez pas à nous contacter !

Bibliographie

- [Barthélémy 2009] H. Barthélémy, « the effects of purity and pressure on hydrogen embrittlement of metallic materials », 3rd international conférence on hydrogen safety, Ajaccio 16-18th septembre 2009.
- [Baud 2021] Baudoin, B. Stroh, "Uni Clean 511, Hydrogen embrittlement et pickling Inhibition », conference Atotech, A3TS 2021 Marseille.
- [Chalaftris 2005] G.. Chalaftris, M.J. Robinson : Hydrogen re-embrittlement of high strength steel by corrosion of cadmium and aluminum based sacrificed coatings. Corrosion engineering, Science and Technology, Vol 40, n°1, 2005, pp 28-32
- [Fleurentin 2019] A. Fleurentin, « FPH, vers une meilleure compréhension du « dégazage » pour une efficacité améliorée », Traitements & Matériaux N°458, Juin 2019.
- [Lackner 2014] JM Lackner, W. Waldhauser, M. Kahn, "Study of gas permeation through Thin ta-C:H films", proceedings of the 4th international Congress APMAS 2014, Turquie.
- [Nemanic 2019] V. Nemanic, « Hydrogen permeation barriers : basic, requirments, materials selection, deposition methods and quality evaluation ", Nuclear Materials and Energy 19 (2019), 451-457.
- [Usui 2015] T. Usui, A. Sawada and all, « SiC coating as h permeation reduction and oxydation resistance for nuclear fuel cladding », Journal of Nuclear Science and Technology », vol 52, N°10, P1318 – 1322, (2015)