

Table des matières

II	Frottement et usure	1
I.1	Contacts lisse et adhésion	3
	I.1.1 Contact élastique - modèle de Hertz	3
	I.1.2 Modèle JKR	5
I.2	Le frottement entre deux matériaux	5
I.3	Données sur les coefficients de frottement	8
I.4	Lubrification	10
I.5	L'usure des matériaux	11
	I.5.1 L'usure adhésive	11
	I.5.2 L'usure abrasive	12
I.6	Endommagement des surface	12
	I.6.1 Détachement de particules par abrasion	13
	I.6.2 Détachement de particules par adhésion	14
	I.6.3 Détachement de particules délamination	15
	I.6.4 Transformations des particules en lits de débris	15
I.7	Propriétés en surface et en volume	16
I.8	Etude de cas : conception d'un palier lisse	17
III	Fatigue	25
II.1	Rupture par fatigue	28
	II.1.1 Comportement en fatigue de pièces non fissurées	29
	II.1.1.1 Fatigue endurance ou grand nombre de cycle	30
	II.1.1.2 Fatigue oligocyclique	30
	II.1.1.3 Influence de σ_m	32
	II.1.1.4 Variation de $\Delta\sigma$	32
	II.1.2 Comportement en fatigue des pièces fissurées	33
	II.1.3 Les mécanismes de fatigue	36
II.2	La conception contre la fatigue	38
	II.2.1 Données de fatigue pour des pièces non fissurées	38
	II.2.2 Concentrations de contraintes	39
	II.2.3 Facteur de sensibilité aux entailles	40
	II.2.4 Données de fatigue pour des soudures	41
	II.2.5 Des méthodes pour améliorer l'endurance en fatigue	42
	II.2.6 La conception comme moyen de réduire l'amplitude des cycles	43

III	Fluage	51
III.1	Rupture par fluage	53
III.1.1	L'étude du fluage. Les courbes de fluage	58
III.1.2	La relaxation par fluage	60
III.1.3	Endommagement et rupture en fluage	61
III.2	Théorie cinétique de la diffusion	63
III.2.1	La diffusion et la loi de Fick	63
III.2.2	Valeurs numériques de coefficients de diffusion	67
III.2.3	Mécanisme de diffusion	69
III.2.3.1	Diffusion en volume : diffusion interstitielle et diffusion lacunaire	69
III.2.3.2	Chemins de diffusion rapide : diffusion aux joints de grains et dans le cœur des dislocations	70
III.3	Mécanismes de fluage	71
III.3.1	Fluage par les dislocations (loi puissance)	71
III.3.2	Fluage diffusionnel	73
III.3.3	Cartes de mécanismes de déformation	74
III.3.4	Rupture par fluage	75
III.4	Matériaux résistants au fluage	76
III.4.1	Concevoir des métaux ou des céramiques devant résister au fluage en loi puissance	76
III.4.2	Concevoir des métaux ou des céramiques devant résister au fluage diffusionnel	77
III.4.3	Sélection des matériaux pour résister au fluage	77
IV	Oxydation et Corrosion	83
IV.1	Rappels d'oxydoréduction	84
IV.1.1	Définitions	84
IV.1.1.1	Vocabulaires	84
IV.1.1.2	Nombre d'oxydation	85
IV.1.2	Aspects thermodynamiques	85
IV.1.2.1	Formule de Nernst	86
IV.1.2.2	Potentiel standard d'équilibre d'oxydo-réduction	87
IV.1.3	Aspects cinétiques	91
IV.1.3.1	Electrodes simples et électrodes mixtes	91
IV.1.3.2	Courbes de polarisation	92
IV.2	Oxydation des métaux	98
IV.2.1	Aspects thermodynamiques de l'oxydation	98
IV.2.2	Processus de formation d'une couche d'oxyde	100
IV.2.3	Analyse de la chaîne de processus	101
IV.2.4	Cinétique de l'oxydation	102
IV.2.4.1	Comment mesurer les vitesses d'oxydation en pratique ?	103
IV.2.4.2	Les deux types de cinétiques	103
IV.2.5	Mécanismes métallurgiques élémentaires liés à l'oxydation	106
IV.2.5.1	Dé-alliage ou enrichissement du substrat	106
IV.2.5.2	Oxydation intergranulaire	107
IV.2.5.3	Réactions d'interfaces	108

IV.3	Corrosion des métaux	110
IV.3.1	Diagrammes d'équilibre potentiel-pH (diagrammes de Pourbaix)	111
IV.3.1.1	Principales réactions de corrosion	111
IV.3.1.2	Principes	113
IV.3.1.3	Diagramme d'équilibre de l'eau	114
IV.3.1.4	Diagrammes de Pourbaix des métaux	114
IV.3.1.5	Potentiel de protection et domaine d'immunité	115
IV.3.1.6	Domaine de stabilité de l'eau	116
IV.3.1.7	Utilisation des diagrammes de Pourbaix	116
IV.3.2	Cinétique de corrosion	117
IV.3.2.1	Polarisation d'activation	118
IV.3.2.2	Polarisation de diffusion	118
IV.3.3	Passivation	119
IV.3.3.1	Description du phénomène	119
IV.3.3.2	Nature de la couche passive	120
IV.3.3.3	Corrosion des alliages passivables	120
IV.3.4	Mode de corrosion	122
IV.3.4.1	Corrosion galvanique	122
IV.3.4.2	Facteurs métallurgiques et facteurs de mise en œuvre .	127
IV.3.4.3	Effets du milieu de corrosion	132
IV.3.4.4	Conditions d'utilisation	140
IV.4	Protection des métaux	143
IV.4.1	Protection contre l'oxydation	143
IV.4.1.1	Les aciers inoxydables	143
IV.4.1.2	Protection des aubes de turbines	144
IV.4.2	Protection contre la corrosion	149
IV.4.2.1	Protection électrochimique	149
IV.4.2.2	Protection par revêtements et traitements des surfaces	152
IV.4.2.3	Action sur le milieu de corrosion	156
IV.4.2.4	Choix des matériaux	158
IV.4.2.5	Conception et tracé des assemblages	158

Chapitre -I-

Frottement et usure

Table des Matières

I.1	Contacts lisse et adhésion	3
	I.1.1 Contact élastique - modèle de Hertz	3
	I.1.2 Modèle JKR	5
I.2	Le frottement entre deux matériaux	5
I.3	Données sur les coefficients de frottement	8
I.4	Lubrification	10
I.5	L'usure des matériaux	11
	I.5.1 L'usure adhésive	11
	I.5.2 L'usure abrasive	12
I.6	Endommagement des surface	12
	I.6.1 Détachement de particules par abrasion	13
	I.6.2 Détachement de particules par adhésion	14
	I.6.3 Détachement de particules délamination	15
	I.6.4 Transformations des particules en lits de débris	15
I.7	Propriétés en surface et en volume	16
I.8	Etude de cas : conception d'un palier lisse	17

Objectifs

- Connaître les origines physiques du frottement
- Connaître les différents modes d'usure
- Connaître le rôle de la lubrification
- Connaître les moyens pour lutter contre l'usure par frottement

Exercice type

Question 1 *Quelle est la différence entre le modèle de Hertz et le modèle JKR.*

Question 2 *Expliquez l'origine du frottement entre deux surfaces solides en contact.*

Question 3 *Donnez des exemples, d'après votre propre expérience, de situations où le frottement est a) souhaitable b) indésirable.*

Question 4 *Donnez des exemples, d'après votre propre expérience, de situations où l'usure est a) souhaitable b) indésirable.*

Question 5 *Comment la lubrification réduit-elle le frottement ?*

Question 6 *Expliquez le principe de la lubrification hydrodynamique. Dans quelles conditions la lubrification hydrodynamique peut-elle se trouver en défaut ? Qu'est-ce qui peut permettre de sauvegarder le palier dans de telles conditions ?*

Question 7 *Pourquoi les paliers lisses sont-ils en général constitués d'un arbre durci tournant sur une garniture tendre ?*

Les propriétés de frottement entre matériaux en contact, et l'usure qui en résulte revêtent une importance considérable dans la plupart des conceptions d'ensembles mécaniques. Dans le cas des paliers, les forces de frottement sont indésirables en raison de la puissance qu'elles gaspillent ; et l'usure est néfaste parce qu'elle fait apparaître des jeux en service et conduit progressivement à la panne. D'un autre côté, lorsqu'on choisit des matériaux pour des garnitures d'embrayage ou de freins - ou même simplement pour la semelle de vos chaussures - on s'efforce d'obtenir le maximum de frottement ; mais là encore, l'usure est indésirable pour des raisons évidentes. Mais l'usure n'a pas que des mauvais côtés : dans les opérations d'usinage comme le meulage ou la rectification, on s'efforce d'obtenir un maximum d'usure tout en dépensant un minimum d'énergie en frottements ; et sans l'usure, on ne pourrait pas écrire à la craie sur un tableau noir, ni au crayon sur un papier. Dans ce chapitre et le suivant nous examinerons les origines du frottement et de l'usure, et nous passerons ensuite en revue quelques études de cas qui illustrent l'influence du frottement et de l'usure sur la conception des pièces.

I.1 Contacts lisse et adhésion

I.1.1 Contact élastique - modèle de Hertz

On appelle contact hertzien (Hertz, 1882) tout contact entre des surfaces non planes et provoquant une petite déformation élastique des matériaux. Lorsque deux sphères, de rayons R_1 ; et R_2 , sont en contact, le point de contact se transforme en un disque de contact. Si l'on a deux cylindres, de rayons R_1 et R_2 en contact on obtient une bande de contact. Les matériaux en contact, 1 et 2, sont caractérisés par leurs modules d'élasticité, E_1 et E_2 , et par leurs coefficients de Poisson, ν_1 et ν_2 . Au lieu d'étudier la déformation des deux matériaux, on se limite à l'étude de contact entre un matériau plan infiniment rigide et un matériau possédant un module d'élasticité composite E^* défini par :

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

En ce qui concerne la géométrie, on utilise un rayon composite R^* défini

$$R^* = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (\text{I.2})$$

Pour un contact sphérique, le rayon a_H du disque de contact est donné par :

$$a_H = \left(\frac{FR^*}{K} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad \text{avec} \quad K = \frac{4E^*}{3} \quad (\text{I.3})$$

La pression de contact est nulle sur les bords, elle est maximale (p_m) au centre du disque (Figure I.1) et vaut :

$$p_m = \frac{3F}{2\pi a_H^2} \quad (\text{I.4})$$

Le modèle de Hertz est très utile pour déterminer les contraintes principales dans les éléments mécaniques, au voisinage des contacts (Figure I.1) et convient bien pour

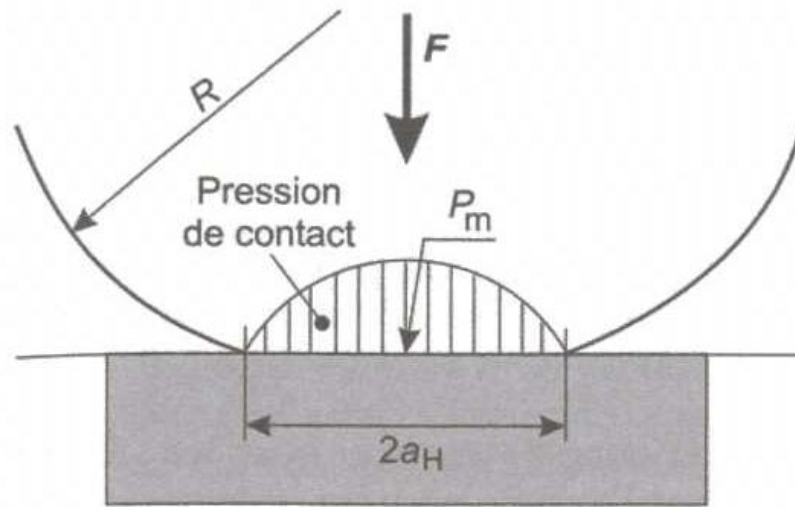


Figure I.1 – Déformation et pression dans un contact hertzien en représentant la déformation reportée sur un seul des solides.

interpréter les dégradations des roulements et des engrenages. Toutefois, ce modèle fait intervenir la déformation élastique et ne prend pas en compte les forces d'adhésion (identifiées une quarantaine d'années après les travaux de Hertz). Le modèle JKR prend en compte ces forces d'adhésion.

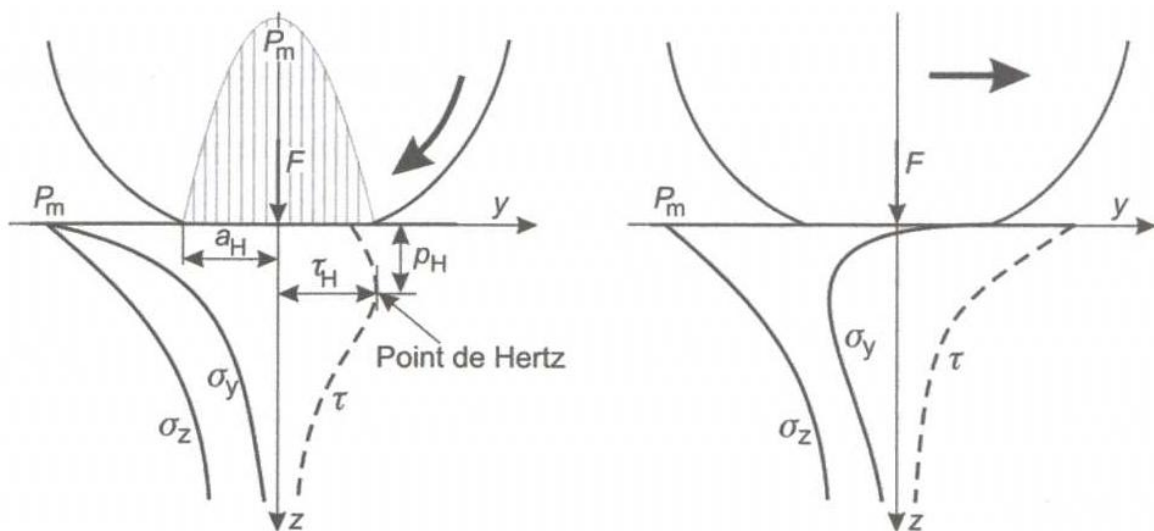


Figure I.2 – Distribution des contraintes principales sous un contact hertzien entre sphères ou cylindres. A gauche : en régime statique ou en roulement pur. La contrainte de cisaillement est maximale sous la surface en un point appelé “point de Hertz”. Ce point se situe à la profondeur $p_H = 0.78a_H$ pour un contact cylindrique et $0.6a_H$ pour un contact sphérique et la contrainte τ_H est égale à environ $0.3p_m$. A droite : régime de glissement : la contrainte maximale de cisaillement se situe alors en surface. La déformation plastique apparaît lorsque τ_H est égale à la moitié de la limite élastique d'où la nécessité de traiter aussi les sous-couches des contacts.

I.1.2 Modèle JKR

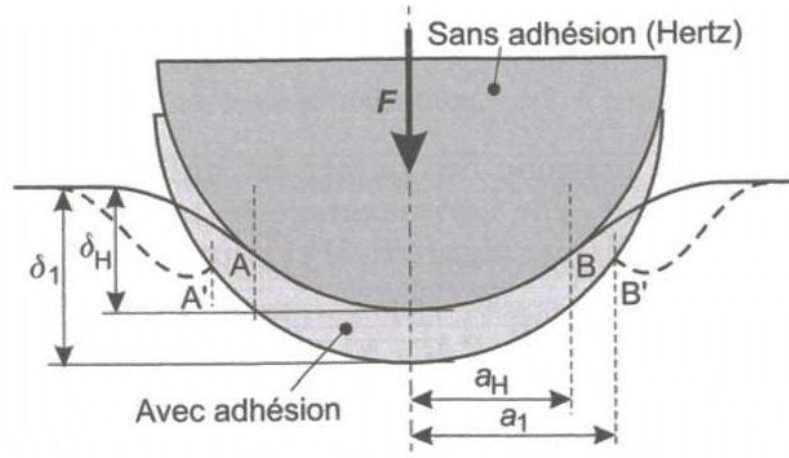


Figure I.3 – Indentation d’un massif élastique par un poinçon sphérique rigide dans le cas du modèle de Hertz (contact tangent selon AB) ou en prenant en compte les forces d’adhésion (contact selon A’B’). A force appliquée, F , constante, les forces d’adhésion augmentent la pénétration du poinçon et l’aire de contact. Le contact n’est plus tangent.

La figure I.3 montre un poinçon sphérique rigide indentant un massif élastique. Par rapport au modèle de Hertz, l’expérience montre que les forces d’adhésion “aspirent” le poinçon en augmentant l’aire de contact, comme si l’on avait appliqué une force plus importante. Le contact poinçon-massif n’est plus tangent comme le prévoit la théorie de Hertz mais il apparaît un angle de contact (lignes en pointillés sur la figure I.3).

I.2 Le frottement entre deux matériaux

Comme vous le savez, lorsque deux matériaux sont placés en contact, toute tentative pour faire glisser l’un sur l’autre se heurte à l’opposition d’une force de frottement (Figure I.4). La force F_s , qui est juste suffisante pour provoquer le début du glissement relatif est liée à la force P normale à la surface de contact par :

$$F_s = \mu_s P \quad (\text{I.5})$$

où μ_s est le coefficient de frottement statique. Une fois le glissement démarré, la force limite de frottement décroît légèrement, et on peut écrire :

$$F_k = \mu_k P \quad (\text{I.6})$$

où $\mu_k (< \mu_s)$ est le coefficient de frottement dynamique (Figure I.4). Le travail dépensé pour vaincre le frottement dynamique est dissipé sous forme de chaleur.

Au premier abord, ces résultats vont à l’encontre de notre intuition : comment se peut-il que le frottement entre deux matériaux en contact dépende seulement de la force qui les presse l’un sur l’autre - et apparemment pas de l’aire de la surface de contact ? Pour comprendre ce comportement dans le cas des métaux, nous devons tout d’abord examiner la géométrie d’une surface métallique typique.

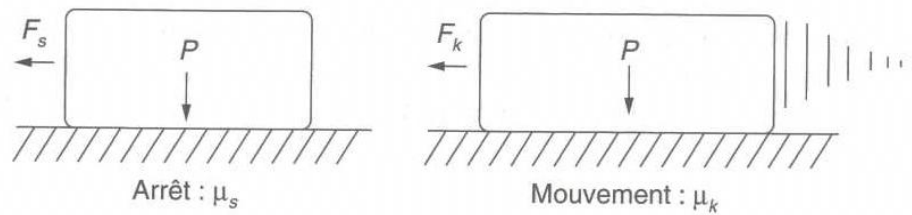


Figure I.4 – Coefficients de frottement statique et dynamique.

Si on examine la surface d'un barreau de cuivre issu d'un usinage soigné au tour, en en faisant une coupe oblique (une section en "biseau", qui amplifie la hauteur de toutes les aspérités), ou si on mesure son profil à l'aide d'un rugosimètre à palpeur (un dispositif analogue à la tête de lecture d'une platine tourne-disque, qui, lorsqu'on le déplace le long de la surface, en dessine les creux et les bosses), on s'aperçoit que la surface ressemble à la figure I.5.

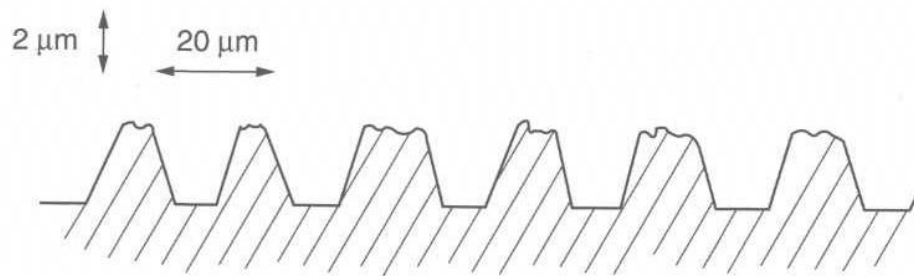


Figure I.5 – Aspect d'une surface métallique après usinage soigné, vue à fort grossissement (la hauteur des aspérités est exagérée par rapport à leur écartement).

On peut voir clairement que la surface consiste en un grand nombre de protubérances ou aspérités - elle ressemble assez à une coupe transversale du relief de la Suisse! Si on polit le métal avec le plus fin des papiers abrasifs, l'échelle des aspérités est divisée par dix, mais ces aspérités, simplement plus petites, sont toujours bien formées. Même si le métal est longuement poli avec la plus fine des pâtes à polir pour métaux, les aspérités subsistent encore.

Lorsque deux surfaces théoriquement planes sont mises en contact, quel que soit le soin avec lequel elles auront été usinées et polies, elles ne viendront en contact qu'aux endroits où une des séries d'aspérités touchera l'autre - un peu comme si on empilait l'Autriche à l'envers par-dessus la Suisse. Quelle que soit la charge qui s'applique sur les surfaces, elle est transmise uniquement par les endroits où les aspérités sont en contact. L'aire de contact réelle a est très petite, de sorte que la contrainte P/a (rapport force/surface) sur chaque aspérité est très grande.

Initialement, pour les charges très faibles, les aspérités se déforment élastiquement lorsqu'elles entrent en contact. Néanmoins, pour les charges usuelles, une déformation plastique intense se produit aux sommets des aspérités. Si chaque aspérité s'écrase, formant une jonction à travers la surface de contact, alors la charge totale transmise par la surface (Figure I.6) vaut :

$$P \approx a\sigma_e \quad (\text{I.7})$$

où σ_e est la contrainte d'écoulement en compression. En d'autres termes, la surface de contact réelle est donnée par l'expression :

$$a = \frac{P}{\sigma_e} \quad (\text{I.8})$$

De toute évidence, si on double P , on double également a , l'aire réelle de contact.

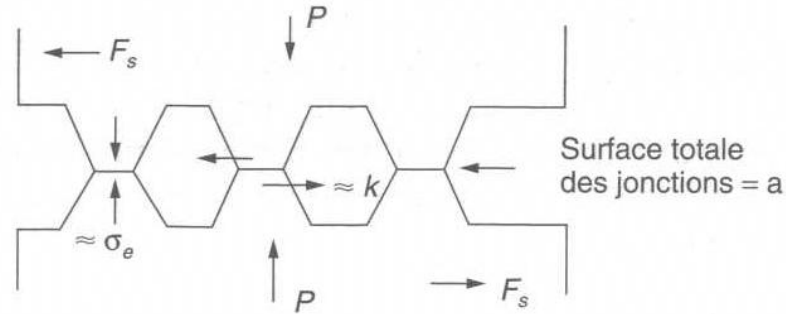


Figure I.6 – L'aire de contact réelle entre deux surfaces est beaucoup plus faible qu'il ne paraît, car les surfaces sont en contact uniquement à travers leurs aspérités.

Examinons maintenant comment la géométrie de ce contact influe sur le frottement entre les deux surfaces métalliques en contact. Si l'on tente de faire glisser l'une des surfaces par rapport à l'autre, ce glissement rencontre la résistance d'une contrainte de cission F_s/a qui apparaît au niveau des aspérités. Cette contrainte de cission est maximum là où la section des aspérités est minimum, c'est-à-dire dans les régions où ces aspérités sont en contact. Or, dans ces régions, la déformation plastique intense a si bien comprimé les unes sur les autres les extrémités des aspérités qu'elle a produit un contact à l'échelle atomique à travers cet assemblage. L'assemblage peut donc résister à une cission de l'ordre de τ , résistance au cisaillement du matériau.

Les jonctions des aspérités céderont, permettant le glissement relatif, quand :

$$\frac{F_s}{a} \geq \tau \quad (\text{I.9})$$

ou bien, puisque $k \approx \sigma_e/2$:

$$F_s \approx a \cdot \tau = a \frac{\sigma_e}{2} \quad (\text{I.10})$$

En combinant ce résultat avec l'équation (I.7), nous avons :

$$F_s \approx \frac{P}{2} \quad (\text{I.11})$$

Or, ceci n'est rien d'autre que l'équation empirique de départ avec $\mu_s \approx 1/2$, mais cette fois elle n'est plus empirique : nous l'avons déduite d'un modèle du processus de glissement. La valeur $\mu_s = 1/2$ est l'ordre de grandeur réel des coefficients de frottement statiques entre deux surfaces métalliques non lubrifiées, ou bien deux surfaces de céramique ou de verre, ce qui est également très satisfaisant.

Comment expliquer les valeurs plus faibles de μ_s ? Une fois que les surfaces sont en mouvement relatif, le temps disponible pour réaliser le contact atomique à travers les surfaces de jonction des aspérités est réduit par rapport au cas du contact statique, et l'étendue de la surface à cisailier est réduite en proportion. Dès que le glissement s'arrête, la surface de contact augmente un peu par fluage, la diffusion permet aux liaisons de s'établir plus fortement à travers ces contacts, et μ s'accroît à nouveau jusqu'à μ_s .

I.3 Données sur les coefficients de frottement

Il est pratiquement impossible de faire glisser l'une sur l'autre deux surfaces métalliques soigneusement nettoyées sous vide. Toute force de cisaillement produit un accroissement de la plasticité aux jonctions, qui s'étendent rapidement, aboutissant à un grippage complet ($\mu > 5$). Ceci constitue un problème en ambiance spatiale, de même que dans les atmosphères (comme H_2) qui enlèvent tout film superficiel sur le métal. La moindre trace d'oxygène ou de H_2O réduit énormément μ par apparition d'une couche d'oxyde qui empêche la formation de ces jonctions métalliques très étendues.

Or nous savons que tous les métaux sauf l'or ont une couche d'oxyde métallique, d'épaisseur variable, sur leur surface. Expérimentalement, on s'aperçoit que pour certains métaux la jonction entre les couches d'oxyde formées au sommet des aspérités est plus faible en cisaillement que ne l'est le métal sous-jacent (Figure I.7). Dans ce cas, le glissement des surfaces se produira dans la mince couche d'oxyde plutôt que dans le métal lui-même, ce qui conduit à une réduction de μ jusqu'à environ 0.5 à 1.5.

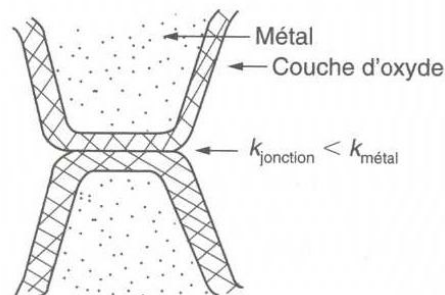


Figure I.7 – Des jonctions entre deux aspérités revêtues d'oxyde peuvent souvent glisser plus facilement que des jonctions nues.

Lorsque des métaux mous glissent l'un sur l'autre (par exemple plomb sur plomb, Figure I.8), les jonctions sont faibles mais leur surface est grande, de sorte que μ est grand. Dans le cas de deux métaux durs (par exemple acier sur acier) les jonctions sont petites mais fortes, ce qui produit aussi un frottement important (Figure I.8). De nombreux coussinets de paliers sont faits d'une couche mince de métal mou entre deux métaux durs, pour obtenir des jonctions faibles de surface réduite. Les coussinets de métal blanc, par exemple, sont constitués d'alliages mous de plomb ou d'étain maintenus dans une matrice de phase plus dure; les coussinets en bronze comportent des particules molles de plomb (qui s'étalent pour former un film lubrifiant) renforcées par une matrice de bronze; et les paliers poreux imprégnés de polymères sont faits de

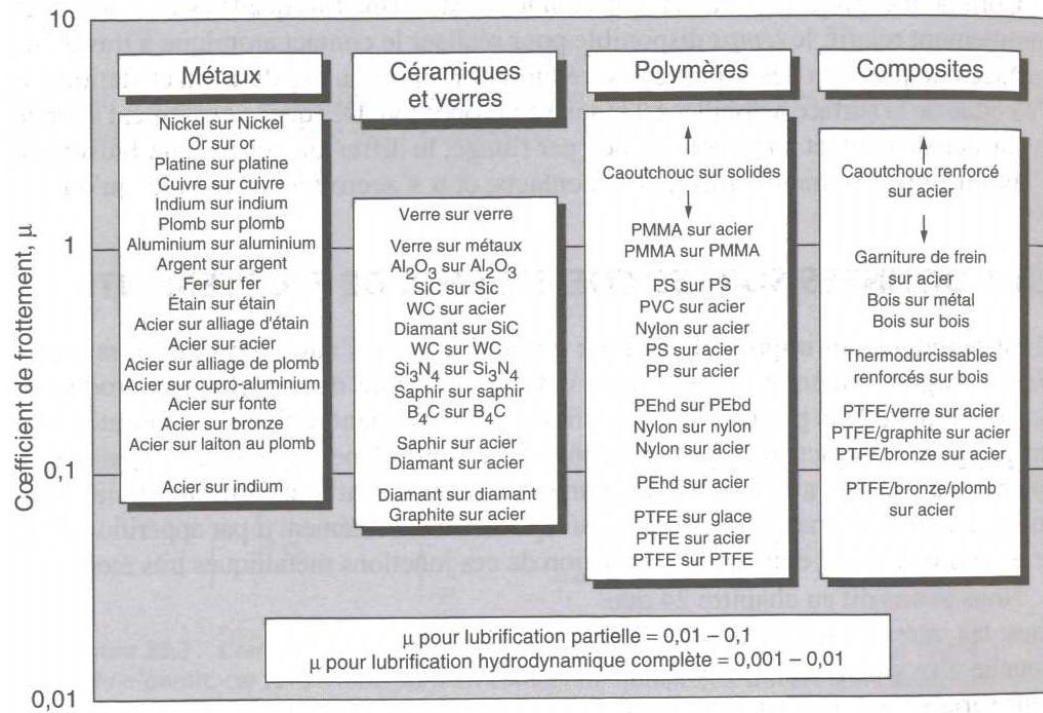


Figure I.8 – Diagramme présentant les valeurs des coefficients de frottement statiques pour différents couples de matériaux en contact.

cuivre incomplètement fritté dont les pores sont remplis sous pression d'un polymère (habituellement du PTFE).

Ces types de coussinets ne sont pas conçus pour fonctionner à sec mais en cas de panne de lubrification, le constituant mou produit un coefficient de frottement de 0.1 à 0.2 qui peut être assez faible pour éviter un échauffement catastrophique et un grippage.

Quand une céramique glisse sur une autre céramique (Figure I.8), le frottement est faible. La plupart des céramiques sont très dures - d'où une bonne résistance à l'usure et parce qu'elles sont stables dans l'air et dans l'eau (les métaux, exceptés l'or, ne sont pas réellement stables, même s'ils le paraissent), elles ont moins tendance à se souder et se cisailent plus facilement.

Quand un métal glisse sur un polymère massif, le frottement est là encore causé par des jonctions adhésives, qui étalent un film de polymère sur la surface du métal. Mais toute déformation plastique tend à orienter les chaînes polymériques parallèlement à la surface de glissement, et, dans cette orientation, elles se cisailent aisément et μ est faible (0.05 à 0.5, Figure I.8). Les polymères permettent de fabriquer des coussinets de palier à faible frottement très intéressants, malgré quelques inconvénients : les molécules de polymères sont facilement arrachées de la surface de contact, d'où une usure importante; et du fait que, à l'arrêt, le fluage provoque un important accroissement de la surface des jonctions, le coefficient de frottement statique μ est parfois beaucoup plus grand que le coefficient dynamique, μ_k .

Les composites peuvent être conçus pour avoir un fort coefficient de frottement (comme les garnitures de freins) ou un très faible (comme les paliers en bronze au plomb chargés de PTFE), comme le montre la figure I.8.

I.4 Lubrification

Comme nous l'avons dit en introduction, le frottement consomme beaucoup d'énergie dans les ensembles mécaniques et - en même temps que ce gaspillage de puissance - cette énergie est essentiellement transformée en chaleur sur les surfaces frottantes, ce qui peut endommager et même faire fondre les paliers. Pour minimiser les forces de frottement, il est nécessaire de rendre aussi facile que possible le glissement des surfaces l'une sur l'autre. La manière la plus évidente d'essayer d'y arriver consiste à contaminer les sommets des aspérités avec quelque chose qui :

- soit capable de supporter la pression à la surface du coussinet et empêche ainsi le contact d'atome à atome entre les aspérités ;
- soit lui-même facile à cisailer.

En général, cependant, on souhaite une réduction de μ beaucoup plus grande que celle que permettent les couches de métal mou ou de polymères, et on doit pour cela utiliser des lubrifiants. Les lubrifiants habituels sont les huiles, les graisses et autres substances grasses comme le savon et les graisses animales. Ils "contaminent" les surfaces, et empêchent le contact adhésif ; la fine couche d'huile ou de graisse se cisaille aisément lorsqu'une force tangentielle F_s est appliquée, et le coefficient de frottement se trouve ainsi évidemment réduit. Ce qui n'est pas aussi évident, c'est la raison pour laquelle l'huile, très fluide, n'est pas éjectée des surfaces de contact entre aspérités par les pressions énormes qui y prennent naissance. En fait, les huiles actuelles contiennent de faibles additions ($\approx 1\%$) de molécules organiques actives. L'une des extrémités de chaque molécule réagit avec l'oxyde métallique en surface et s'y fixe, tandis que les autres extrémités s'attirent mutuellement pour former une "forêt" de molécules orientées (Figure I.9), un peu comme les moisissures sur le fromage. Ces forêts peuvent résister à des forces normales à la surface très intenses, et séparent donc très efficacement les sommets des aspérités ; malgré tout, les deux couches de molécules peuvent glisser l'une sur l'autre très facilement. Ce type de lubrification est appelé lubrification limite ou lubrification partielle et permet de réduire μ d'un facteur 10 (Figure I.8). La lubrification hydrodynamique est encore plus efficace ; nous en parlerons prochainement.

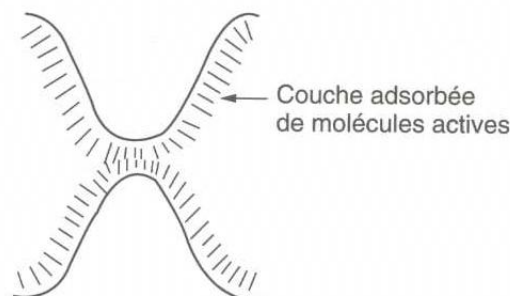


Figure I.9 – Lubrification limite.

Même les meilleurs lubrifiants de surface cessent d'être efficaces au-dessus d'environ 200°C . Les paliers à couche de métal mou comme ceux décrits ci-dessus peuvent supporter des échauffements locaux : le métal mou fond et forme une couche de lubrification locale. Mais lorsque la totalité du palier s'échauffe, des lubrifiants spéciaux

deviennent nécessaires. Les meilleurs sont :

- les suspensions de PTFE dans l'huile (valable jusqu'à 320°C) ;
- le graphite (jusqu'à 600°C) ;
- le disulfure de molybdène (jusqu'à 800°C).

I.5 L'usure des matériaux

Même lorsque les surfaces solides sont protégées par un film d'oxyde ou de lubrifiant, quelques contacts solides se produisent dans les endroits où la couche d'oxyde se brise sous l'effet des contraintes mécaniques, ou bien là où l'adsorption des lubrifiants de surface est médiocre. Ce contact intime conduit généralement à une usure. Deux types d'usure sont généralement envisagés : l'usure adhésive et l'usure abrasive.

I.5.1 L'usure adhésive

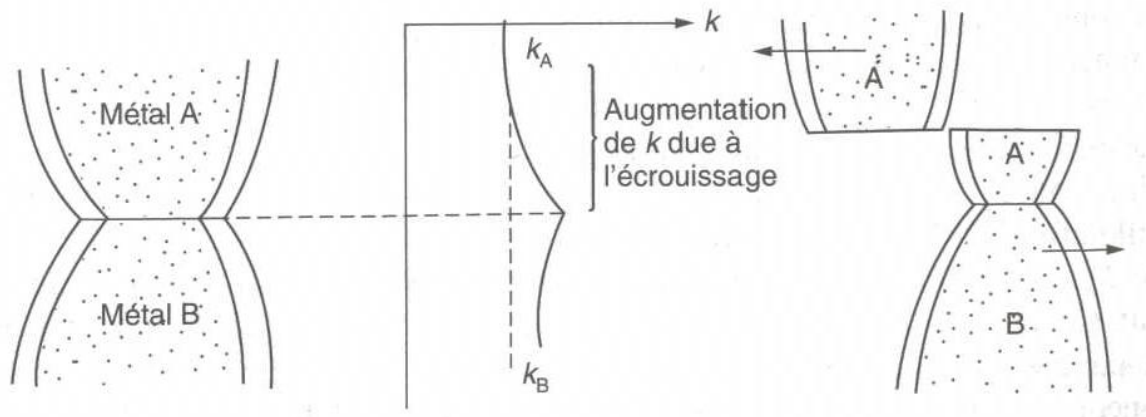


Figure I.10 – Usure adhésive.

Dans le cas où l'adhésion entre les atomes A et les atomes B est assez bonne, la figure I.10 montre comment des fragments d'usure sont arrachés du métal A le plus tendre. Si les matériaux A et B sont les mêmes, l'usure se produit des deux côtés : les fragments d'usure tombent et sont perdus ou bien restent emprisonnés entre les deux surfaces, causant d'autres ennuis (voir plus loin). La taille du fragment métallique arraché d'une aspérité donnée dépend de la distance entre la jonction et l'endroit où le cisaillement se produit. Si la zone durcie par écroûissage s'étend loin dans l'aspérité, on aura tendance à arracher de grosses particules. Pour minimiser la vitesse d'usure, il nous faut à l'évidence minimiser la taille de chaque particule arrachée. La manière la plus simple d'y parvenir consiste à minimiser l'aire de contact a . Comme $a = P/\sigma_e$, une réduction de la charge appliquée sur les surfaces permet de réduire l'usure, conformément à l'intuition. Essayez avec la craie sur le tableau noir : plus on appuie, plus le trait (qui n'est autre qu'une trace d'usure) est marqué. La seconde façon de réduire a consiste à augmenter σ_e : c'est pourquoi un crayon dur laisse un trait plus léger qu'un crayon "gras", plus tendre.

I.5.2 L'usure abrasive

Les particules d'usure produites par l'usure adhésive se détachent fréquemment de leurs aspérités pendant la poursuite du glissement des deux surfaces. La présence d'oxygène étant souvent souhaitée dans les lubrifiants (pour contribuer à entretenir la couche d'oxyde entre les deux métaux en frottement), ces fragments détachés peuvent s'oxyder et devenir de petites particules dures d'oxyde, qui abrasent les surfaces comme le ferait du papier de verre.

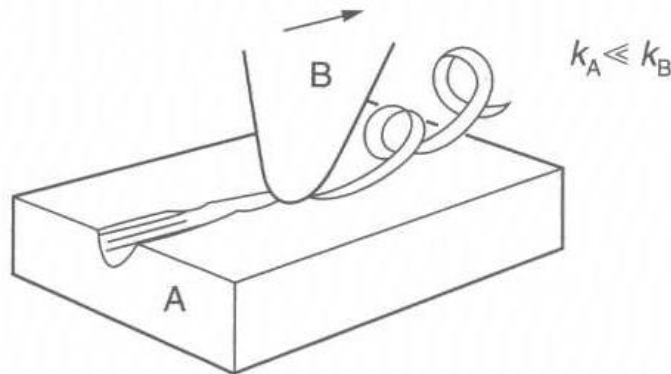


Figure I.11 – Usure abrasive.

La figure I.11 montre comment un matériau dur peut “labourer” des copeaux d'usure dans un matériau tendre, produisant ainsi une usure abrasive intense. Bien sûr, l'usure abrasive n'est pas le seul fait des particules d'origine interne, mais peut aussi être produite par des salissures (par exemple du sable) ayant pénétré dans le système, ou bien, dans un moteur, par les produits de combustion : c'est la raison pour laquelle il est important de filtrer l'huile.

Évidemment, la vitesse de l'usure abrasive peut être réduite en réduisant la charge tout comme lors d'un essai de dureté. La particule creusera moins profondément dans le métal, et labourera un sillon moins profond. Un accroissement de la dureté du matériau aura le même effet. Une fois de plus, bien que l'usure abrasive soit généralement néfaste, comme dans les systèmes mécaniques, sans elle, nous aurions de la peine à affûter les outils de tournage, ou à polir les décorations en laiton, ou à forer les roches.

I.6 Endommagement des surface

Toutes les formes macroscopiques d'usure présentées plus loin (adhérence, abrasion, fatigue superficielle...) commencent par des détachements de particules. C'est la première étape de l'usure l'endommagement pendant le frottement à trois origines principales :

- Les déformations plastiques liées à la pression de contact entre les surfaces amènent un fort écrouissage des aspérités et libération de particules par rupture selon la ténacité des matériaux.
- L'adhésion entre les surfaces frottantes qui commence par des transferts de matière entre les surfaces frottantes, après destruction de la couche d'oxydes naturels, et peut conduire à des défaillances par grippage.

- Les surfaces frottantes peuvent subir des modifications individuelles (transformations structurales), peuvent réagir entre elles par diffusion et/ou réagir avec l'environnement en formant des particules dures d'oxydes.

I.6.1 Détachement de particules par abrasion

Une surface est rayée par un corps de dureté supérieure qui peut être la surface opposée ou des particules dures étrangères. On observe la formation de rayures et de griffures, parfois un polissage des surfaces mais surtout l'arrachement de nouvelles particules ou d'écailles de matière. Les particules étrangères initiales ou les nouvelles particules (qui s'oxydent immédiatement et deviennent plus dures) peuvent s'incruster dans la surface la plus tendre (abrasion à deux corps) ou bien "rouler" entre les surfaces (abrasion à trois corps).

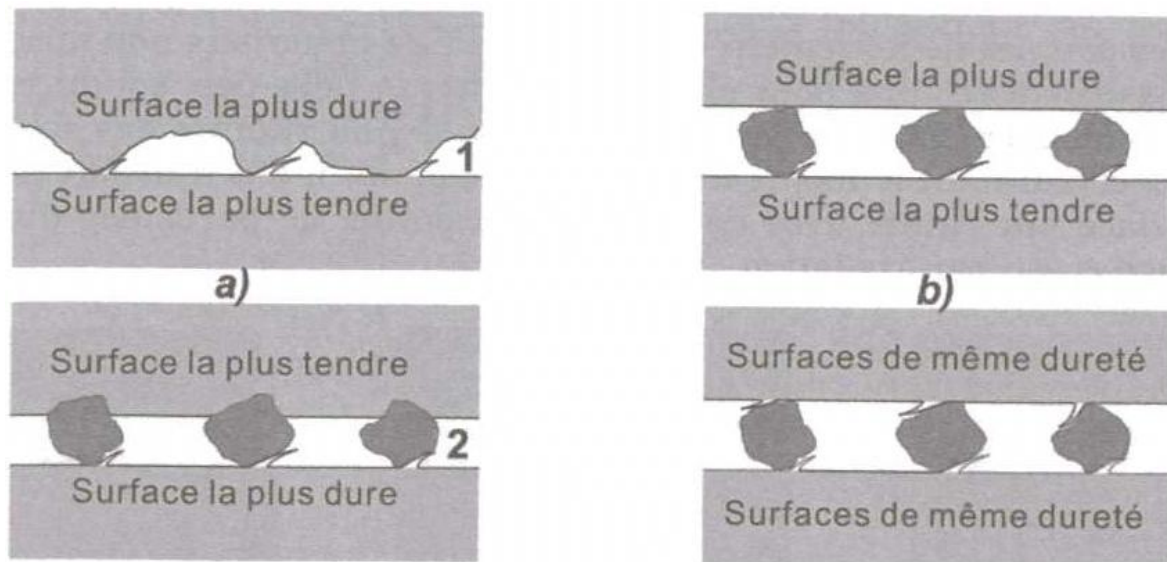


Figure I.12 – Mécanismes de détachement de particules par abrasion. a) Abrasion à deux corps : 1) abrasion d'une surface "tendre" par une surface "dure" et rugueuse; 2) incrustation de particules dures étrangères dans la surface "tendre" et usure de la surface antagoniste pourtant "dure". b) Abrasion à trois corps, le troisième corps étant constitué de particules étrangères qui ne s'incrusteront pas mais roulent entre les surfaces. Selon les duretés relatives de ces surfaces, l'une ou les deux sont dégradées. Une fois le mécanisme amorcé les particules étrangères sont remplacées par les particules arrachées aux surfaces et oxydées.

L'usure abrasive à deux corps provoque plus de dégâts que l'usure abrasive à trois corps. L'action des aspérités des grains abrasifs se fait par déformation plastique et par coupe. Si le grain abrasif est en contact avec une surface ductile observe la formation d'un sillon plastique avec enlèvement de matière sous forme de particules primaires. La formation de ce sillon est accompagnée par la formation de deux rives ou bourrelets latéraux dont le détachement peut former des particules secondaires. Quand le matériau est ductile il y a prédominance de la déformation, quand le matériau est dur il y a prédominance de la coupe.

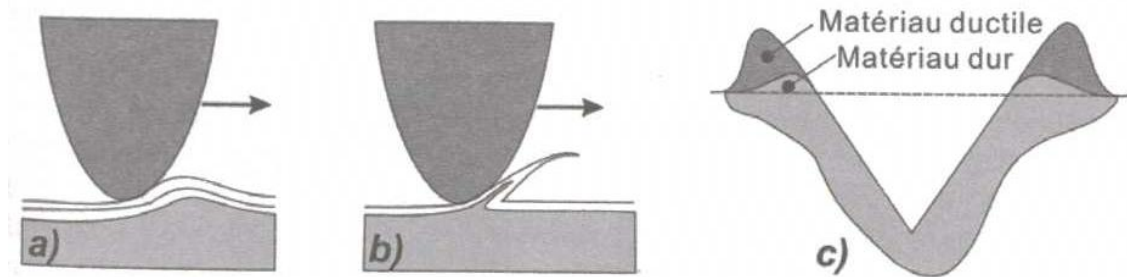


Figure I.13 – Action d'une particule abrasive par a) déformation, b) coupe, c) formation de bourrelets latéraux.

I.6.2 Détachement de particules par adhésion

Lors de la déformation plastique des aspérités, la couche d'oxydes est détruite et l'on obtient des zones très réactives, qui peuvent soit s'oxyder, soit adhérer avec des zones de même nature sur la surface antagoniste. Cette adhésion, favorisée par la pression de contact, correspond à la formation de soudures locales, appelées soudures froides.

Lors du frottement sur les aspérités, on peut atteindre des températures très élevées en raison des surfaces très faibles de contact et obtenir également des soudures locales, appelées soudures chaudes. La formation de ces dernières peut être facilitée par des phénomènes de solubilité et de diffusion. Il faut donc utiliser des couples de frottement formés à partir de matériaux non miscibles.

Le glissement relatif a pour effet d'augmenter la taille des soudures locales. Afin que le mouvement reste possible il faut qu'il y ait rupture des soudures au niveau du constituant le moins dur. Par conséquent, il y a transfert de matière d'une surface sur l'autre avec détachement éventuel de particules durcies par écrouissage et/ ou par oxydation.

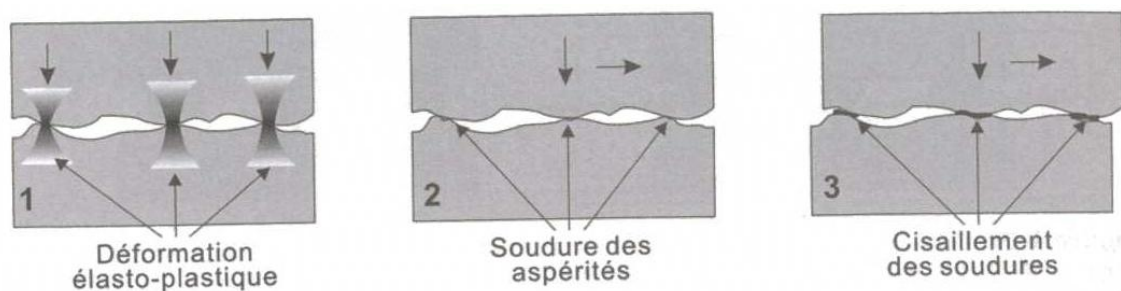


Figure I.14 – Formation-cisaillement de soudures locales.

Si les surfaces réussissent à se protéger par une couche d'oxydes, le système évolue vers un régime d'usure adhésive douce. Si les fragments sont détachés et expulsés sous forme de particules oxydées et écrouies, susceptibles de générer une usure par abrasion, le système évolue vers un régime d'usure adhésive sévère.

Dans une situation extrême il pourra y avoir formation d'un trop grand nombre de soudures locales qui ne pourront plus être cisillées : c'est le grippage.

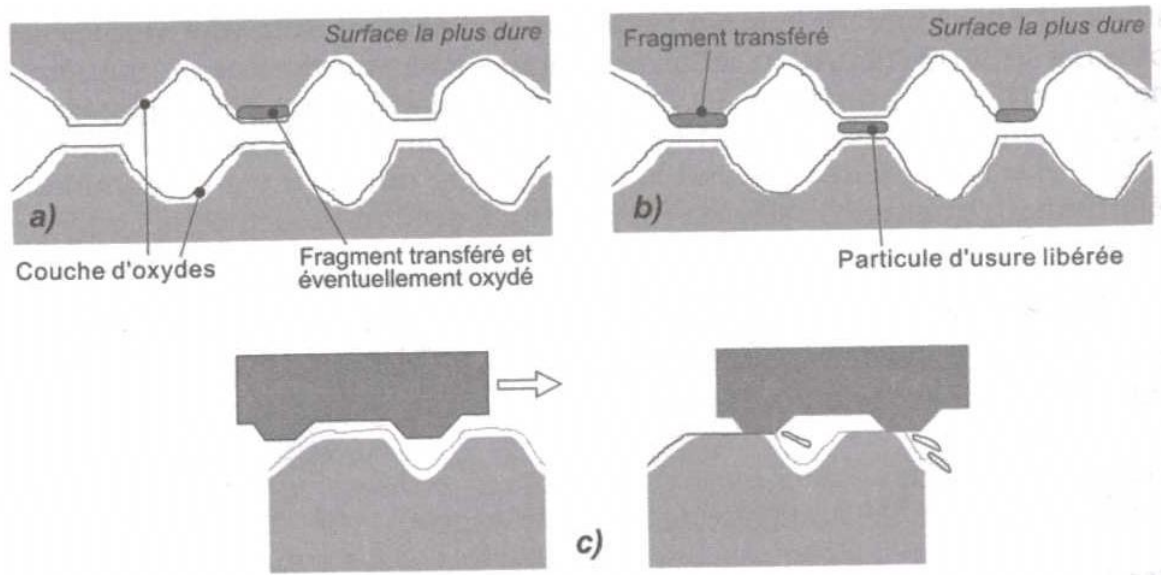


Figure I.15 – a) usure adhésive douce, b) usure adhésive sévère, c) mécanisme d'arrachement de particules d'oxydes par cisaillement.

I.6.3 Détachement de particules délamination

Suh a proposé un mécanisme de détachement de particules par fatigue superficielle. Sous l'effet du labourage par les aspérités de la surface antagoniste les contraintes induites en sous-couche génèrent des fissures de fatigue au bout de multiples passages. Les inclusions présentes dans le matériau facilitent le départ de particules (ABCD).

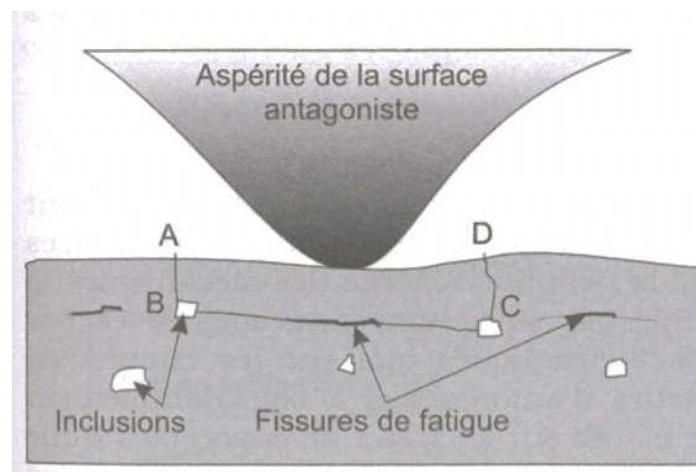


Figure I.16 – Usure par délamination.

I.6.4 Transformations des particules en lits de débris

Les particules détachées peuvent être éjectées (contact ouvert) ou peuvent rester dans le contact pendant un certain temps pour réaliser le troisième corps (contact fermé). Dans le troisième corps, les particules se transforment en un lit de débris. Le

cas le plus favorable est obtenu lorsque les particules sont nombreuses et sphériques et qu'il existe des sites de piégeage-dépiégeage qui augmentent leur durée de vie dans le contact (Figure I.17a et b). Le cas le plus défavorable est celui où le lit de débris est formé de petits éléments très réactifs car les forces d'adhésion sont maximales. Les particules ne peuvent plus rouler et le lit adhère localement aux contacts, au point d'arracher des particules (Figure I.17c). Enfin, lorsque des contacts fermés sont soumis à des mouvements alternés de très faible amplitude, les particules sont peu renouvelées et sont broyées finement. Le lit se transforme progressivement en oxydes très agressifs (voir plus loin : usure en petits débattements).

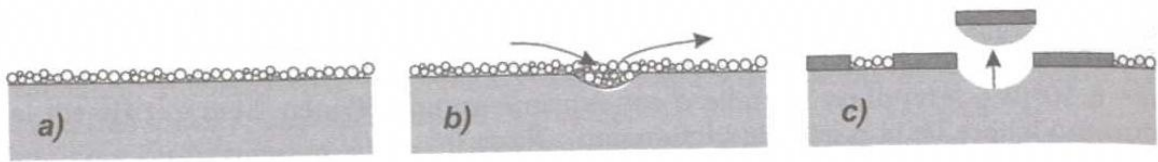


Figure I.17 – Evolution des particules dans le contact : a) formation d'un lit de particules sphériques individualisées, b) même cas avec sites de piégeage-dépiégeage augmentant la durée de vie des particules dans le contact, c) formation d'un lit compact et adhérent avec arrachement de nouvelles particules.

I.7 Propriétés en surface et en volume

Des considérations multiples entrent en jeu dans le choix d'un matériau pour un palier. Il doit posséder des propriétés en volume qui lui permettent de supporter la charge appliquée et d'évacuer le flux de chaleur. Il doit se prêter à la mise en IJuvre : c'est-à-dire pouvoir être mis en forme, parachevé et assemblé. Il doit remplir certains critères économiques : être disponible, avoir un coût limité et ainsi de suite. S'il satisfait à tous ces impératifs, il doit en plus avoir en surface les qualités nécessaires pour minimiser l'usure et, quand c'est nécessaire, résister à la corrosion.

Ainsi, les matériaux pour les paliers ne sont pas choisis uniquement pour leurs propriétés de frottement ou d'usure (propriétés dites "tribologiques"); ils doivent s'intégrer à l'ensemble de la conception. Une démarche possible consiste à choisir un matériau avec de bonnes propriétés en volume, puis à en adapter la surface à l'aide de traitements ou de revêtements supplémentaires. Pour la majeure partie, ce sont les propriétés de surface qui conditionnent la réponse tribologique, bien que la région immédiatement sous la surface soit évidemment importante puisqu'elle supporte directement la surface elle-même.

Il existe deux grandes classes de possibilités pour adapter la surface. L'objectif des deux est d'accroître la dureté en surface, ou bien de réduire le frottement, ou les deux à la fois.

- La première est un traitement de surface, qui n'implique que de faibles changements dans la chimie de la surface. Ces traitements exploitent l'accroissement de dureté produit par l'incorporation d'atomes étrangers dans une fine couche superficielle : dans la cémentation (carbone), la nitruration (azote), la boruration (bore), la couche superficielle est durcie en y faisant

diffuser ces éléments à partir d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide en poudre à haute température. Les aciers, qui contiennent déjà du carbone, peuvent être durcis en surface par un chauffage rapide par une flamme, un faisceau d'électrons ou un faisceau laser, suivi d'un refroidissement rapide. En dépit de leur aspect compliqué, ces procédés sont très courants et largement utilisés avec une bonne efficacité.

- La deuxième approche, celle des revêtements de surface, est plus difficile, ce qui veut dire aussi plus coûteuse. Mais elle en vaut souvent la peine. Des couches dures, résistantes à la corrosion, d'alliages riches en tungstène, cobalt, chrome ou nickel peuvent être déposés sur les surfaces, mais une étape supplémentaire est souvent nécessaire pour rétablir les tolérances dimensionnelles des cotes de la pièce. Des revêtements céramiques durs tels que Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiC ou TiN peuvent être déposés par plasmas et ils apportent non seulement une bonne résistance à l'usure, mais aussi à l'oxydation et à toutes sortes d'agressions chimiques. Et mieux - le plus exotique de tous - il est maintenant possible de déposer du diamant (ou quelque chose qui lui ressemble beaucoup) sur les surfaces pour les protéger pratiquement contre tout.

I.8 Etude de cas : conception d'un palier lisse

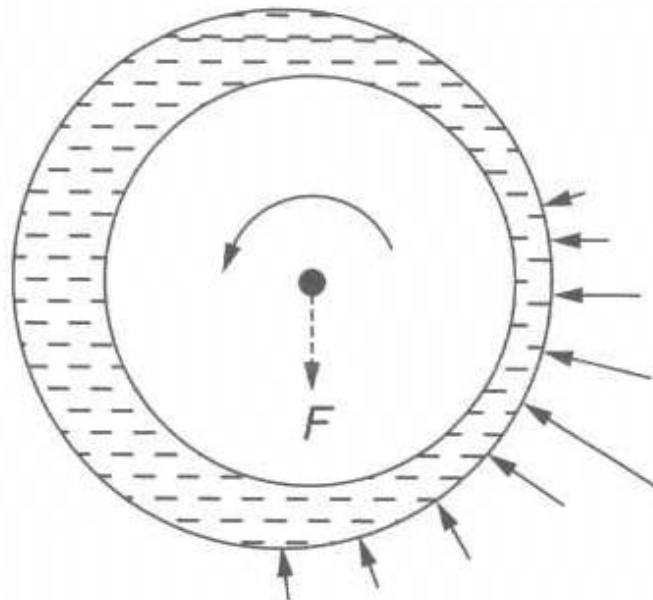


Figure I.18 – Lubrification hydrodynamique.

Pour le fonctionnement correct d'un palier lisse bien lubrifié, les propriétés de frottement et d'usure des matériaux sont, paradoxalement, sans influence. Ceci parce que les surfaces en regard sont maintenues séparées par un mince film d'huile sous pression formé dans des conditions de lubrification hydrodynamique. La figure I.18 montre une coupe d'un palier fonctionnant en conditions de lubrification hydrodynamique. La charge sur le tourillon pousse l'arbre d'un côté du palier, de sorte que le jeu se trouve pratiquement entièrement localisé du côté opposé. En raison de

la viscosité de l'huile, l'arbre en rotation entraîne cette huile dans son mouvement. La convergence des flux d'huile vers la zone où les deux surfaces complémentaires sont les plus proches provoque une augmentation de la pression du film d'huile, et cette pression soulève littéralement l'arbre, en réaction contre la pression appliquée. Des pressions de 10 à 100 atmosphères sont couramment atteintes dans de telles conditions de fonctionnement. Si l'huile est assez visqueuse, même dans sa partie la plus mince le film est encore assez épais pour assurer une séparation complète des surfaces frottantes : dans des conditions hydrodynamiques idéales, il ne devrait y avoir ni contact des aspérités, ni usure. Le glissement des surfaces en regard s'effectue par cisaillement de la couche d'huile elle-même, conduisant à des coefficients de frottement de l'ordre de 0.001 à 0.005.

La lubrification hydrodynamique est parfaite lorsqu'elle fonctionne idéalement. Mais les paliers réels contiennent des salissures - habituellement, des particules de silice très dures - et il est connu que les moteurs d'automobile neufs contiennent de la poussière de fonte dure issue des opérations d'usinage du bloc-moteur. Alors, si les particules sont plus grosses que l'épaisseur minimale du film d'huile, on aura de l'usure abrasive. Il y a deux manières de résoudre ce problème.

- L'une consiste à rendre les surfaces en contact plus dures que les particules étrangères. Les paliers de vilebrequin sont "cémentés" (durcis superficiellement) par des traitements thermiques et chimiques spéciaux qui accroissent la dureté de la surface des tourillons jusqu'à un niveau où les salissures sont abrasées par le tourillon (il est important de ne pas durcir la totalité du vilebrequin, car cela le rendrait fragile et il pourrait se briser sous l'effet des chocs).
- L'autre consiste à utiliser un matériau mou. C'est pourquoi les surfaces des coussinets ne sont pas durcies ; en effet, il est utile d'avoir un coussinet en matériau mou. Tout d'abord, si le métal du coussinet est assez tendre, les particules de salissure seront fichées dans la surface du coussinet, et seront ainsi mises largement hors d'état de nuire. Cette propriété du matériau du coussinet porte le nom d'aptitude à l'encroûtement.

En second lieu, un coussinet ne travaille en conditions de lubrification hydrodynamique que lorsque la vitesse de rotation du tourillon est assez grande. Au démarrage d'un moteur, ou à bas régime sous forte charge, la lubrification hydrodynamique est absente, et on doit se contenter de lubrification limite. Dans de telles conditions, les surfaces en regard vont subir quelques contacts et de l'usure (c'est la raison pour laquelle les moteurs de voiture durent moins longtemps lorsqu'on les utilise pour des trajets courts plutôt que longs).

De plus, le remplacement d'un vilebrequin usé est difficile et coûteux, tandis que les paliers peuvent être conçus pour être bon marché et faciles à remplacer comme le montre la figure I.19. Il est donc commode de concentrer autant que possible l'usure sur le palier. Et, comme nous l'avons vu dans le paragraphe sur l'usure adhésive, ceci s'obtient en utilisant pour le palier un matériau mou : plomb, étain, zinc, ou un alliage de ces métaux.

Et que dire de l'inconvénient propre à un matériau tendre dans une telle utilisation : ne va-t-il pas céder sous l'effort normal que lui impose le vilebrequin au cours du fonctionnement ? Tous les matériaux pour paliers ont un certain domaine dans des coordonnées $p \times v$ à l'intérieur duquel ils fonctionnent correctement (Figure I.20). La pression maximale p que le palier peut accepter est déterminée par la dureté

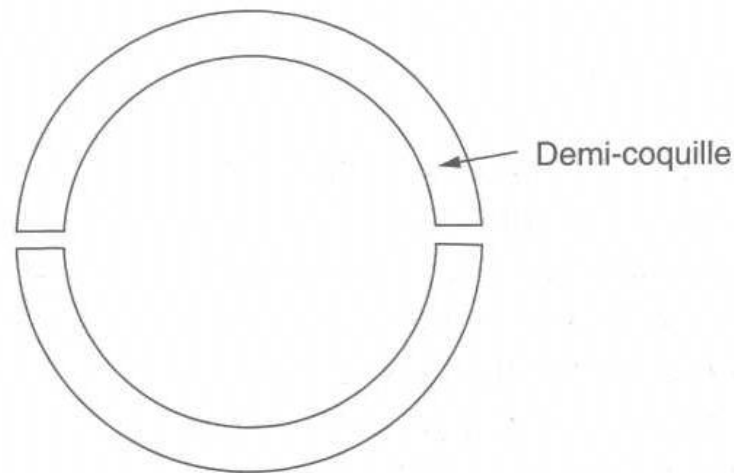


Figure I.19 – Schéma d'un palier en deux parties, conçu pour un remplacement facile.

superficielle; la vitesse maximale v est conditionnée par l'échauffement, et donc par la conductivité thermique du matériau constituant le palier. Si rien de spécial n'était fait, le matériau se déformerait comme de la cire sous les forces imposées. En pratique, on utilise le matériau tendre en couche mince déposée sur un support beaucoup plus dur.

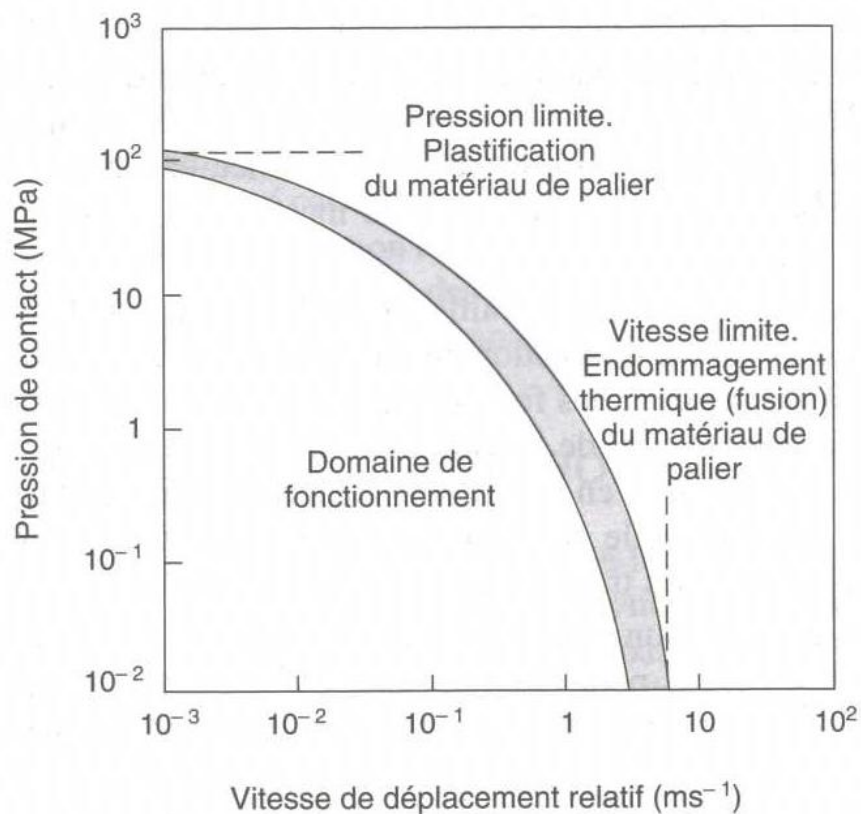


Figure I.20 – Diagramme pression vs. vitesse pour un matériau de palier.

Voici la manière dont cela fonctionne : si vous écrasez une boule de pâte à modeler

entre deux morceaux de bois, la boule se déforme facilement tout d'abord, mais à mesure que la couche de pâte devient de plus en plus mince, le déplacement latéral nécessaire pour la faire s'étaler devient de plus en plus grand, et la pression pour obtenir cet écoulement devient aussi de plus en plus intense. La pâte à modeler est emprisonnée entre les planches de telle sorte qu'elle ne puisse jamais être totalement éjectée - cela nécessiterait une pression infinie. Ce principe du maintien par confinement plastique est utilisé dans la conception des paliers lorsqu'on dépose une couche très fine (environ 0.03 mm d'épaisseur) d'un alliage tendre sur la coquille du coussinet. Cette couche est assez épaisse pour enrober la plupart des particules étrangères, mais assez fine pour supporter les efforts du tourillon.

Le matériau tendre du coussinet a aussi un rôle important à jouer en cas de défaillance de la lubrification. Dans ce cas, l'échauffement par frottement élève rapidement la température du palier, et conduirait normalement à un contact métal-métal accentué, à une généralisation des liaisons atomiques entre arbre et palier, et au grippage. Une garniture de coussinet en matériau tendre et à bas point de fusion sera capable de se cisailer sous l'effet des efforts appliqués et pourra même fondre localement. Ceci contribue à protéger le tourillon d'un sérieux endommagement en surface, et prévient les ruptures de pièces qui pourraient résulter d'un blocage brutal des surfaces en contact.

Le troisième avantage d'un coussinet en matériau mou est sa conformabilité. De légers défauts d'alignement des paliers peuvent être automatiquement absorbés si un minimum d'écoulement plastique peut se produire au niveau du métal des coussinets (Figure I.21). Il y a évidemment un compromis à trouver entre la capacité de supporter les efforts et la conformabilité du coussinet.

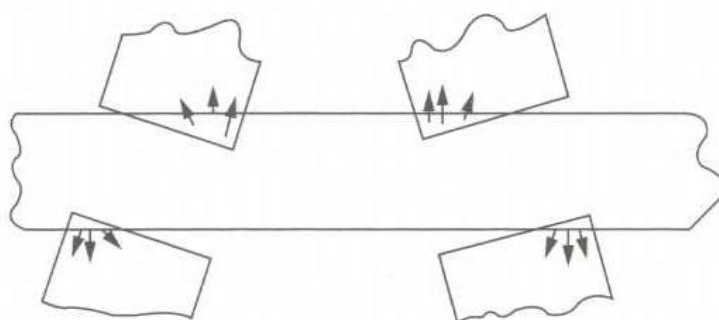


Figure I.21 – Conformabilité des paliers : le matériau peut se déformer pour absorber de légers défauts d'alignement.

Puisque notre fine couche superficielle de plomb-étain peut être usée par des conditions de fonctionnement sévères avant la fin de la vie normale du palier, il est d'usage d'interposer une deuxième couche plus épaisse, et donc plus dure, entre la couche superficielle et la coquille en acier (Figure I.22). Les alliages communément utilisés pour cela sont basés sur cuivre-plomb ou aluminium-étain. En cas d'usure complète de la couche superficielle, ils sont encore assez tendres pour jouer le rôle de matériau de coussinet sans dommage immédiat pour le tourillon.

Finalement, c'est autant à travers l'expérience que grâce à la science que les matériaux pour paliers ont évolué. Le tableau I.1 en donne une courte liste.

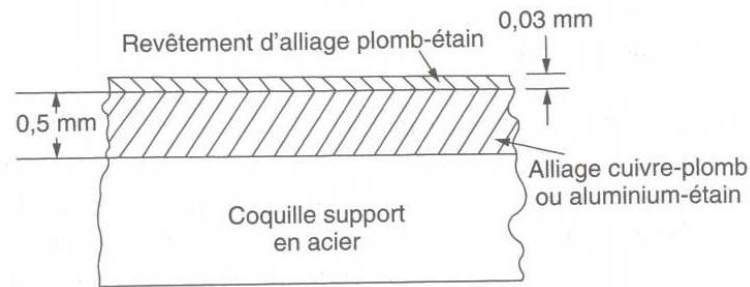


Figure I.22 – Coupe schématique à travers l'épaisseur d'un palier comportant plusieurs couches.

Table I.1 – Matériaux pour les paliers lubrifiés.

Matériau	Application
Métal blanc à base d'étain 88 % Sn – 8 % Sb – 4 % Cu	Arbres à cames, têtes de bielles de moteurs à combustion interne.
Métal blanc à base de plomb 75 % Pb – 12 % Sn – 13 % Sb – 1 % Cu	Dispositifs mécaniques divers opérant avec des paliers à faible pression de contact.
Cuivre – Plomb 70 % Cu – 30 % Pb	Paliers de vilebrequins et d'arbres à cames de moteurs à combustion interne; paliers de turbocompresseurs.
Bronze au plomb 75 % Cu – 20 % Pb – 5 % Sn	Moteurs à combustion interne à hautes performances, arbres à cames, boîtes de vitesses.
Bronze au phosphore 88 % Cu – 11 % Sn – 1 % P	Paliers à forte charge pour boîtes de vitesses, laminoirs, coussinets d'axes de pieds de bielles. Souvent utilisés avec un revêtement de matériau plus tendre.
Aluminium – étain 60 % Al – 40 % Sn	Paliers fortement chargés pour vilebrequins de moteurs diesel. Peut être utilisé avec un revêtement de matériau plus tendre.
Acetal – acier	Appareillage mécanique où un faible frottement au démarrage est nécessaire.

Pour en savoir plus

Pour en savoir plus, sur la corrosion et l'oxydation des métaux, vous pouvez consulter l'ouvrage de référence :

- M. F. Ashby & D. R. H. Jones (2008). *Matériaux. 1. Propriétés, applications et conception* Dunod (620.11 ASH)
- F. Hlawka & A. Cornet (2008). *Cycle de vie des surfaces industrielles* Ellipses (620.112 HLA)
- B. Lamy (2012). *Endommagements de masse et de surface* Ellipses (620.112 LAM)
- D. François, A. Pineau, & A. Zaoui (1991) *Mécanique des Matériaux* Hermès (620.112 FRA)

Vocabulaire anglais

Pour le vocabulaire anglais technique, il est conseillé de consulter le site du Grand Dictionnaire Terminologique (<http://gdt.oqlf.gouv.qc.ca/>)

Vocabulaire anglais technique

Français	Anglais
adhésion	adhesion
aspérité	nib
coefficient de frottement dynamique	coefficient of friction
coefficient de frottement statique	coefficient of static friction
couche d'oxyde	oxide layer
frottement	friction
lubrification	lubrication
lubrification hydrodynamique	hydrodynamic lubrication
lubrification limite	boundary lubrication
palier lisse	plain bearing, journal bearing, eye bearing
palier lubrifié	lubricated bearing
traitement de surface	surface treatment
revêtement	coating
usure	wear, wearing

Exercices

Exercice 1 : Joint de cuivre

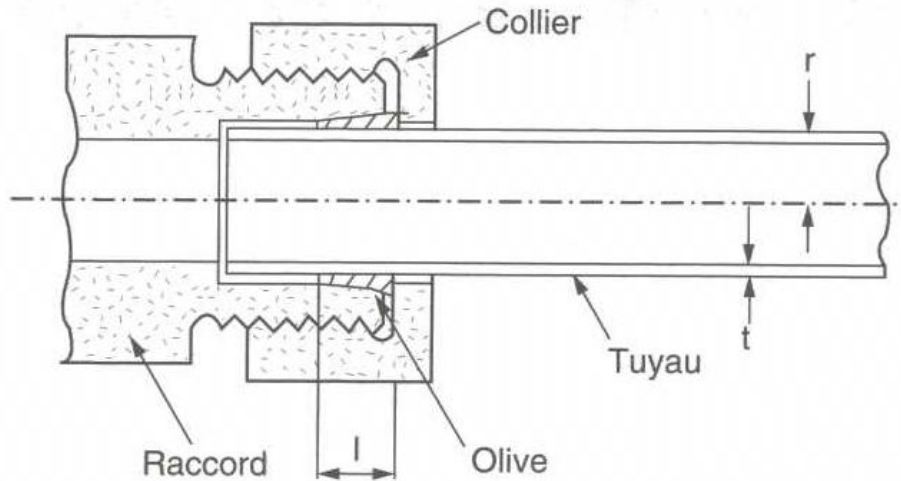


Figure I.23 – Schéma d'un joint comprimé.

Le schéma (Figure I.23) montre un joint comprimé destiné à assembler un tube de cuivre à un élément de plomberie. Au montage, le collier fileté est tout d'abord enfilé autour du tuyau, suivi d'une olive circulaire en cuivre doux. Le collier est ensuite vissé sur le raccord en ajustant la longueur de tuyau. Pour finir, on serre le collier jusqu'à un point défini pour comprimer l'olive sur la surface extérieure du tube. Ce serrage est choisi de manière à être juste suffisant pour déformer plastiquement le tube par compression sous la surface en contact avec l'olive.

Question 1 Montrez que la pression d'eau nécessaire pour éjecter le tube de l'assemblage est donnée approximativement par :

$$p_{eau} = 2\mu \cdot \sigma_e \cdot \left(\frac{t}{r}\right) \cdot \left(\frac{l}{r}\right) \quad (\text{I.12})$$

où μ est le coefficient de frottement entre l'olive et l'extérieur du tube.

Question 2 Calculez p_{eau} avec les données suivantes :

- $t = 0.65$ mm ;
- $l = 75$ mm ;
- $r = 7.5$ mm ;
- $\mu = 0.15$;
- $\sigma_e = 120$ MPa.

Question 3 Commentez votre résultat par rapport aux pressions habituelles dans les installations domestiques d'eau courante

Informations : la force axiale sur l'assemblage peut être prise égale à $p_{eau} \cdot \pi \cdot r^2$; la pression radiale exercée par l'olive sur le tube est $P = \sigma_e \cdot t/r$.

Exercice 2

Question 1 *On observe que la neige reste stable sur les toits dont la pente est inférieure à 24° , alors qu'elle glisse pour les toits dont la pente est plus forte. Les skieurs pour leur part, peuvent glisser sur un champ de neige dont la pente n'excède pas \mathcal{P} . Comment l'expliquez-vous ?*

Question 2 *Un individu de 100 kg debout sur des skis de longueur 2 m et de largeur 0.10 m glisse sur un champ de neige de pente \mathcal{P} , à 0°C . Calculez la diminution d'énergie potentielle lorsque les skis glissent sur une distance égale à leur propre longueur. Déduisez-en l'épaisseur moyenne du film d'eau liquide qui se forme sous chaque ski (la chaleur latente de fusion de l'eau vaut $330 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$).*

Exercice 3

Question 1 *Comment le frottement entre la route et un pneu peut-il être maintenu même en condition de lubrification notable ?*

Question 2 *Dans les pays aux hivers très froids (par ex. la Suède), il est d'usage de monter des pneus spéciaux pour l'hiver sur les véhicules routiers. Ces pneus ont des clous en métal dur implantés dans la bande de roulement. Pourquoi ceci est-il nécessaire ?*

Exercice 4

Une bille en acier ($E = 210\,000 \text{ MPa}$ et $\nu = 0.33$) vient au contact avec une surface plane en cuivre ($E = 124\,000 \text{ MPa}$ et $\nu = 0.33$). Une force verticale $F = 500 \text{ N}$ est appliquée sur la sphère. Le diamètre de la sphère en acier est $D = 50 \text{ mm}$.

Question 1 *Quelle est l'aire de contact.*

Question 2 *Déterminez la pression de contact maximale.*

Question 3 *Valeur maximale de la contrainte de cisaillement et la profondeur où elle se produit.*

Question 4 *Reprendre les deux dernières questions, en remplaçant la sphère par un cylindre.*

Chapitre -II-

Fatigue

Table des Matières

II.1	Rupture par fatigue	28
II.1.1	Comportement en fatigue de pièces non fissurées	29
II.1.2	Comportement en fatigue des pièces fissurées	33
II.1.3	Les mécanismes de fatigue	36
II.2	La conception contre la fatigue	38
II.2.1	Données de fatigue pour des pièces non fissurées	38
II.2.2	Concentrations de contraintes	39
II.2.3	Facteur de sensibilité aux entailles	40
II.2.4	Données de fatigue pour des soudures	41
II.2.5	Des méthodes pour améliorer l'endurance en fatigue	42
II.2.6	La conception comme moyen de réduire l'amplitude des cycles	43

Objectifs

- Estimer la durée de vie d'une pièce non-fissurée soumise à un chargement complexe.
- Estimer la durée de vie d'une pièce fissurée.
- Interpréter un faciès de rupture par fatigue.
- Connaître les facteurs nuisibles pour la tenue en fatigue des structures.
- Connaître des solutions de conception pour améliorer la durée de vie des structures.

Exercice type

Pièce non-fissurée

Un alliage d'aluminium pour application aéronautique a subi des essais de fatigue sous contrainte sinusoïdale de valeur moyenne nulle. Il a rompu pour $\Delta\sigma = 280$ MPa en 10^5 cycles ; pour $\Delta = 200$ MPa en 10^7 cycles. En supposant que le comportement en fatigue de l'alliage obéisse à la loi :

$$\Delta\sigma.N_f^\alpha = C \quad (\text{II.1})$$

où α et C sont des caractéristiques du matériau.

Question 1 *Quel le nom de cette loi ? Quel est le type de fatigue ?*

Question 2 *Déterminez le nombre de cycles à rupture N_f pour une amplitude de contrainte de 150 MPa.*

Question 3 *Si la contrainte σ_{max} dépasse la limite d'élasticité, quelle loi devra-t-on utiliser pour déterminer la durée de vie du matériau ?*

Influence de l'amplitude de chargement

On estime qu'un avion construit au moyen des composants de l'exercice précédent a subi $4 \cdot 10^8$ cycles sous une étendue de contrainte de 150 MPa. On veut augmenter la durée de vie de $4 \cdot 10^8$ cycles supplémentaires en réduisant l'étendue de contrainte vue par l'avion.

Question 1 *Rappelez la loi de cumul d'endommagement de Miner.*

Question 2 *Déterminez la décroissance de σ_{max} nécessaire. Vous pouvez supposer que la loi de cumul d'endommagement s'applique.*

Pièce fissurée

Un composant est réalisé dans une nuance d'acier de ténacité $K_c = 54 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$. La caractérisation non destructive par ultrasons révèle que la pièce contient des fissures de profondeur maximale $2a = 0.2$ mm. Des essais de laboratoire ont établi que la croissance cyclique de fissures dans cet acier obéissait à la loi :

$$\frac{da}{dN} = A(\Delta K)^4 \quad (\text{II.2})$$

avec $A = 4 \cdot 10^{-13}(\text{MPa})^{-4}\cdot\text{m}^{-1}$. Le composant est soumis à une contrainte alternée d'amplitude $\Delta\sigma = 180$ MPa autour de la valeur moyenne $\Delta\sigma/2$.

Question 1 *En supposant que $\alpha = 1$, calculez le nombre de cycles à rupture.*



Figure II.1 – Les essais de fatigue.

Mécanisme de rupture par fatigue

La photographie (Figure II.1) présente les surfaces de rupture de deux outils de marteau piqueur. Le contour circulaire fait 35 mm de diamètre et le contour "rectangulaire", 24mm × 39mm. La forme de la fissure de fatigue au cours du temps peut être suivie grâce aux stries concentriques (comme les marques en surface d'un coquillage) bien visibles dans la zone où une fissure de fatigue s'est propagée.

Question 1 *Indiquez sur la surface de rupture :*

- l'endroit où a eu lieu l'initiation de la fissure ;
- la position de la lèvres de fissure juste avant le déclenchement de la rupture brutale.

Question 2 *La fissure s'est propagée sur une section bien supérieure dans l'outil circulaire que dans l'outil rectangulaire. Que peut-on en conclure sur la contrainte maximale lors du cycle de fatigue ?*

Conception contre la fatigue

Question 1 *Indiquez brièvement comment l'endurance en fatigue sera modifiée par :*

1. un bon état de surface ;
2. la présence d'un trou pour rivetage ;
3. une contrainte moyenne significative ;
4. une atmosphère corrosive.

II.1 Rupture par fatigue

Dans le chapitre sur la rupture, nous avons cherché dans quelles conditions une fissure était stable et ne se propageait pas, et la condition :

$$K = K_c \quad (\text{II.3})$$

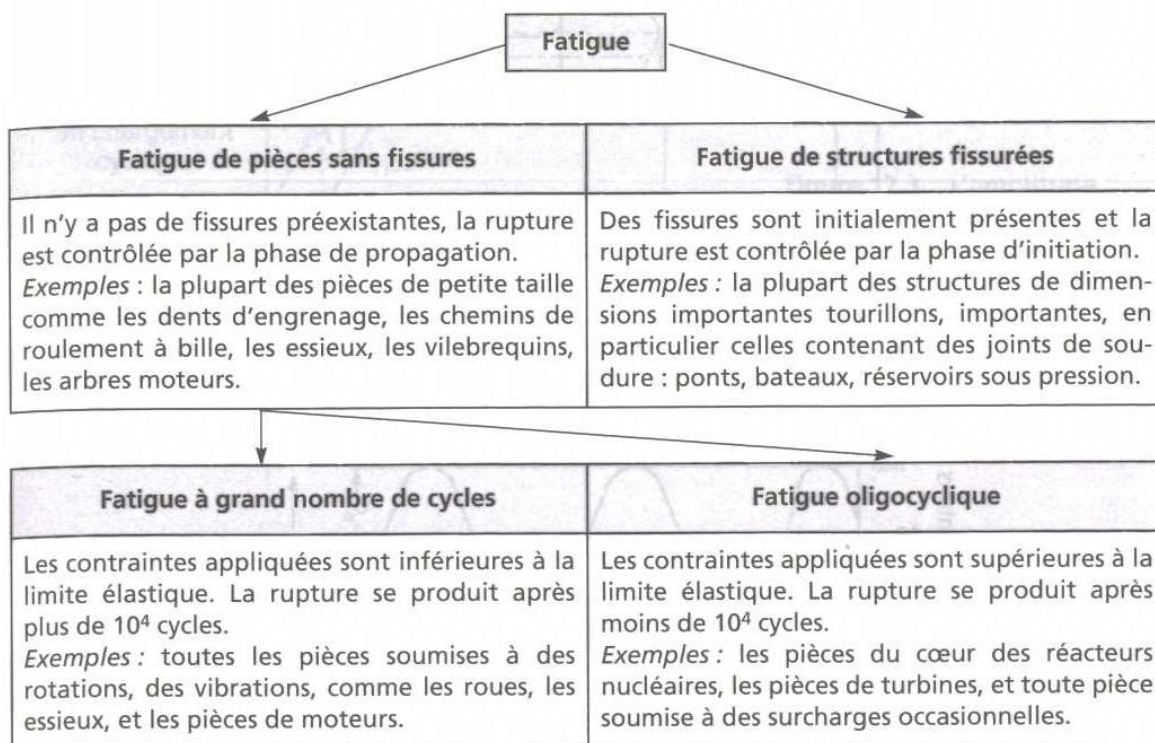
à partir de laquelle elle se propagerait de façon catastrophique, conduisant à une rupture rapide. Si nous connaissons la taille maximale des fissures dans la structure, nous pouvons choisir une charge de fonctionnement telle que la rupture rapide ne se produise pas.

Mais les fissures peuvent se former et croître lentement sous des contraintes plus faibles, soit que la contrainte soit appliquée de façon cyclique, soit que l'environnement de la structure soit corrosif (c'est le cas le plus fréquent). Le premier processus de croissance lente des fissures - la fatigue - est le propos de ce chapitre. Le second - la corrosion - a été abordé dans le chapitre précédent.

Plus précisément : si une pièce ou une structure est soumise à des contraintes cycliques de façon répétée, comme par exemple le chargement d'une bielle d'un moteur à essence ou d'une aile d'avion, elle peut rompre sous des contraintes bien inférieures à la contrainte de résistance à la traction R_m ou même souvent inférieures à la limite élastique de du matériau. Les processus causant cette rupture sont appelés "fatigue". Quand l'agrafe de votre stylo se casse, quand les pédales de votre vélo cèdent, ou quand la poignée de porte du réfrigérateur vous reste entre les mains, c'est généralement la fatigue qui en est cause.

Nous distinguerons trois types de fatigue (Tableau II.1).

Table II.1 – Les différents types de fatigue.



II.1.1 Comportement en fatigue de pièces non fissurées

Les essais consistent en un cyclage du matériau, soit en traction-compression, soit en torsion alternée, soit en flexion (Figure II.2). En général la contrainte varie sinusoïdalement au cours du temps, quoique les machines de traction servohydrauliques modernes autorisent une parfaite maîtrise de la forme du cycle de contrainte appliqué.

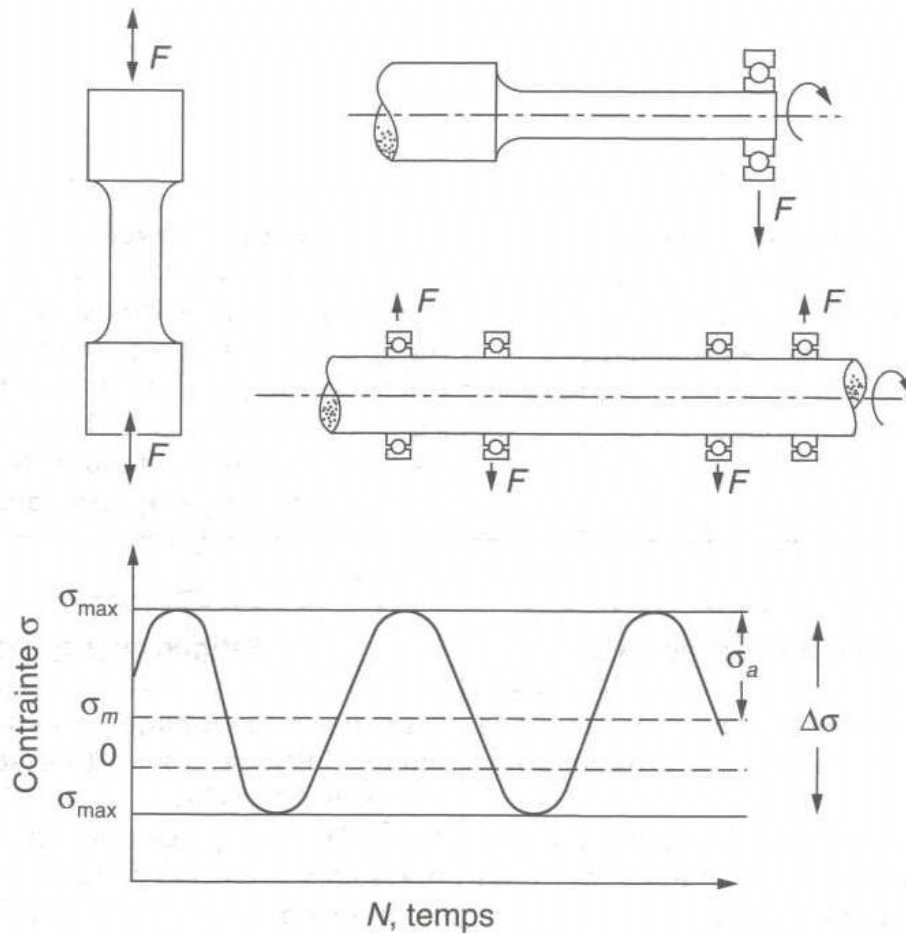


Figure II.2 – Les essais de fatigue.

Nous rappelons les définitions suivantes :

$$\Delta\sigma = \sigma_{max} - \sigma_{min} \quad (\text{II.4})$$

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{max} + \sigma_{min}}{2} \quad (\text{II.5})$$

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{max} - \sigma_{min}}{2} \quad (\text{II.6})$$

N est le nombre de cycles et N_f le nombre de cycles à rupture, ou durée de vie en fatigue. Nous examinerons tout d'abord le cas de la fatigue à contrainte moyenne nulle ($\sigma_m = 0$), nous généraliserons ensuite les résultats au cas où σ_m est non nulle.

II.1.1.1 Fatigue endurance ou grand nombre de cycle

Dans le cas de la fatigue à grand nombre de cycles de matériaux sans fissure pré-existante, c'est-à-dire quand ni σ_{max} ni $|\sigma_{min}|$ n'excèdent la limite élastique, on trouve empiriquement que les données expérimentales sont convenablement représentées par l'équation :

$$\Delta\sigma.N_f^\alpha = C_1 \quad (\text{II.7})$$

Cette relation est appelée loi de Basquin ; α est ici une constante (entre 1/8 et 1/15 pour la plupart des matériaux) et C_1 est une autre constante.

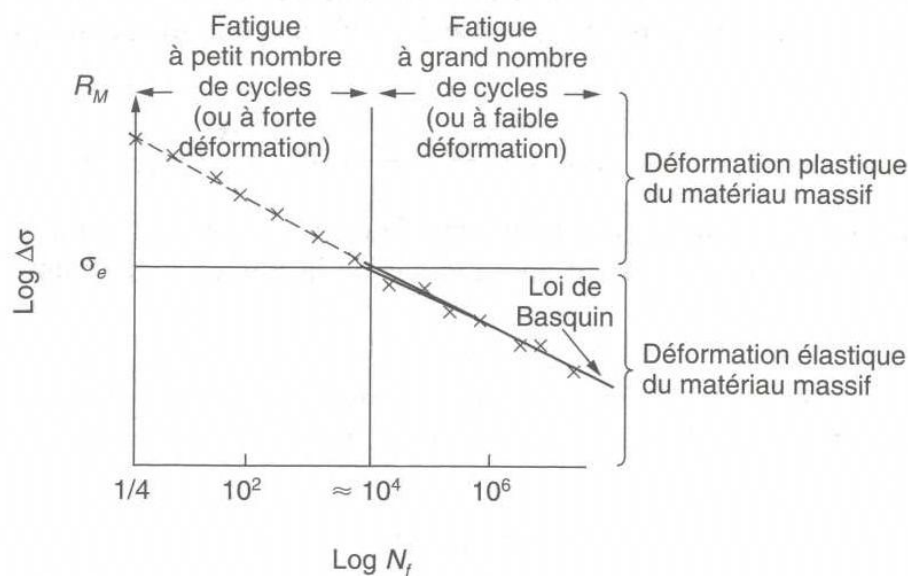


Figure II.3 – Fatigue à grand nombre de cycles : rupture contrôlée par l'initiation. Loi de Basquin.

II.1.1.2 Fatigue oligocyclique

Pour la fatigue à petit nombre de cycles ou oligocyclique, des pièces non fissurées, où σ_{max} ou bien $|\sigma_{min}|$ dépassent R_e , la loi de Basquin ne s'applique plus, comme le montre la figure II.3.

Mais si l'on porte en échelle logarithmique l'amplitude de déformation plastique $\Delta\varepsilon^p$ (définie Figure II.4) en fonction du nombre de cycles à rupture N_f , on obtient à nouveau une droite (Figure II.5).

Ce résultat est connu sous le nom de loi de Manson-Coffin :

$$\Delta\varepsilon^p N_f^\beta = C_2 \quad (\text{II.8})$$

où β (≈ 0.5 à 0.6) et C_2 sont des constantes.

Ces deux lois (pour des valeurs données de α , β , C_1 et C_2) décrivent correctement le nombre de cycles à rupture de pièces sans entaille cyclées à amplitude de contrainte constante autour d'une valeur moyenne nulle. Que se passe-t-il quand $\Delta\sigma$ et σ_m peuvent varier ?

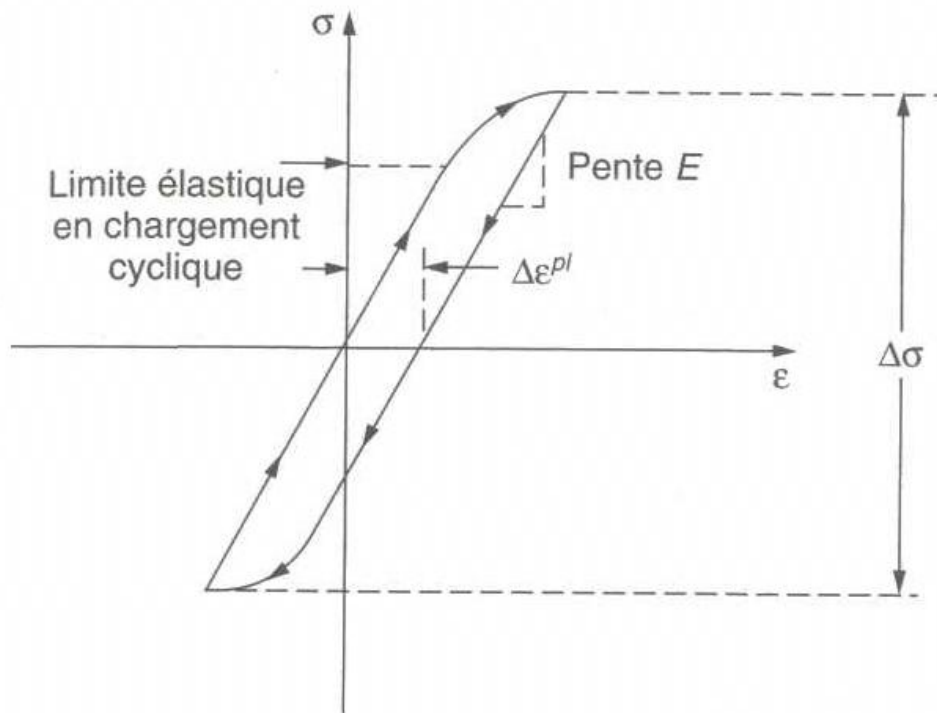


Figure II.4 – L'amplitude de déformation plastique $\Delta\varepsilon^p$ dans la fatigue oligocyclique.

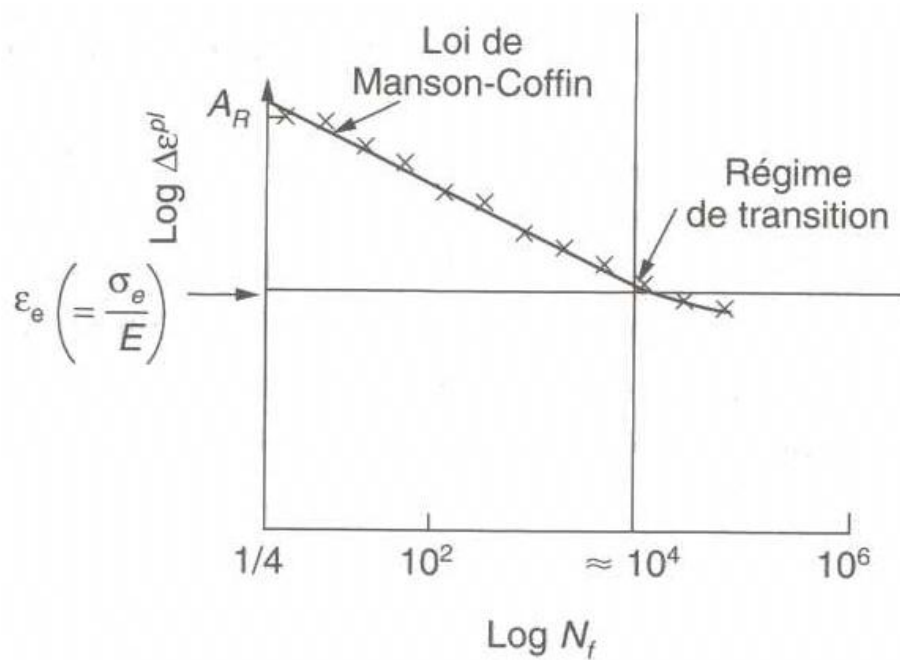


Figure II.5 – Fatigue oligocyclique, rupture contrôlée par l'initiation. Loi de Manson-Coffin.

II.1.1.3 Influence de σ_m

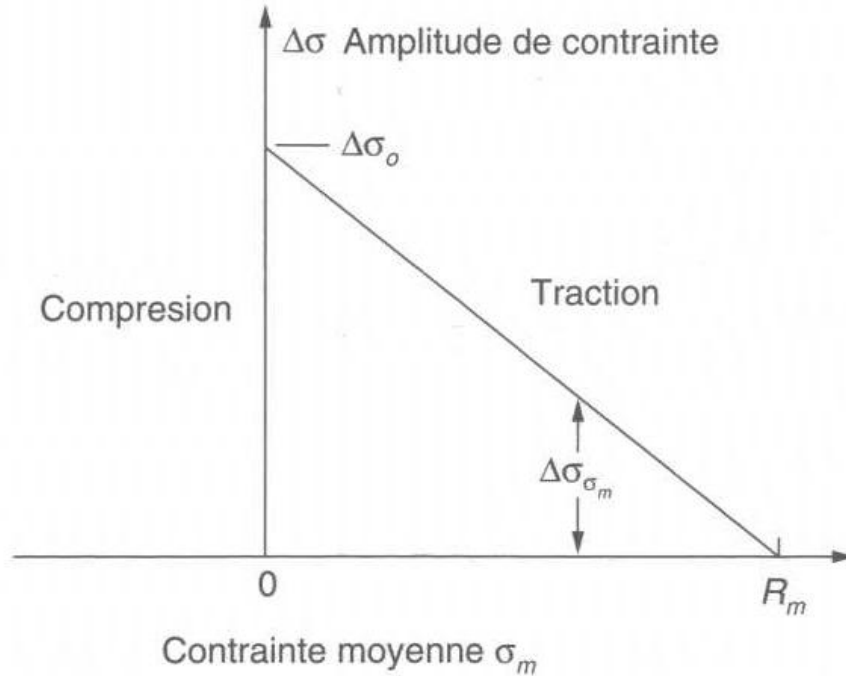


Figure II.6 – Règle de Goodman : effet d’une contrainte moyenne non nulle sur la durée de loi en fatigue contrôlée par l’initiation.

Quand un matériau est soumis à une contrainte moyenne de traction ou de compression (i.e. $\sigma_m \neq 0$) l’amplitude de contrainte doit être réduite pour conserver le même nombre de cycles à rupture, et ce suivant la règle de Goodman (Figure II.6) :

$$\Delta\sigma_m = \Delta\sigma_0 \left(1 - \frac{|\sigma_m|}{R_m} \right) \quad (\text{II.9})$$

où $\Delta\sigma_0$ désigne ici l’amplitude de contrainte autour d’une contrainte nulle conduisant à la rupture en N_f cycles ; $\Delta\sigma_m$, l’amplitude de contrainte autour d’une valeur moyenne σ_m conduisant à la même durée de vie). La règle de Goodman est empirique et ne marche pas toujours. Dans ce cas, il faut faire des essais mécaniques simulant les conditions d’usage de la pièce et utiliser les résultats obtenus pour la conception finale. Mais les projets préliminaires font généralement appel à cette règle.

II.1.1.4 Variation de $\Delta\sigma$

Quand de surcroît $\Delta\sigma$ varie au cours du temps, l’approche adoptée consiste à sommer l’endommagement suivant la règle de Miner de l’endommagement cumulé (Figure II.7) :

$$\sum_i \frac{N_i}{N_{fi}} = 1 \quad (\text{II.10})$$

où N_{fi} est le nombre de cycles à rupture sous les conditions de cyclage en contrainte de la région i et N_i/N_{fi} est la fraction du temps de vie “consommé” après N_i cycles dans cette $i^{\text{ème}}$ région.

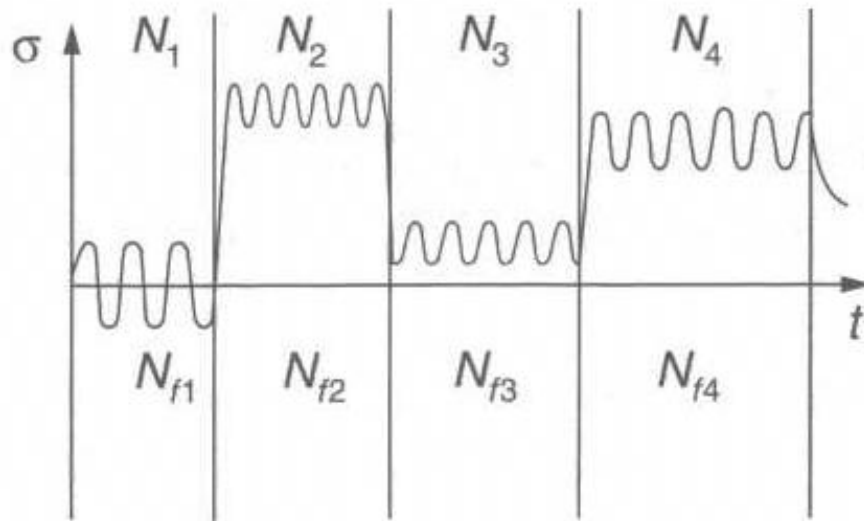


Figure II.7 – Cumul d'endommagement dû à une fatigue dominée par l'initiation.

La rupture se produit quand la somme de ces fractions de vie vaut 1 (Equation II.10). Cette règle est elle aussi empirique. Elle est largement utilisée pour la conception de pièces résistantes à la rupture par fatigue. Mais si la pièce en question est d'une importance cruciale, il est préférable de vérifier la règle de Miner par des essais simulant les conditions d'usage.

II.1.2 Comportement en fatigue des pièces fissurées

Les structures de grandes dimensions, en particulier les structures soudées comme les ponts, les bateaux, les derricks, les enceintes sous pression des réacteurs nucléaires contiennent toujours des fissures. Tout ce dont nous pouvons être certains, est que la taille initiale de ces fissures est plus petite qu'une longueur donnée - celle que nous pouvons raisonnablement détecter quand nous contrôlons la structure. Pour estimer la durée de vie certaine de la structure, nous devons savoir pendant combien de temps (combien de cycles) la structure peut être utilisée avant que l'une de ces fissures n'atteigne la taille à laquelle elle se propage de façon catastrophique.

Les données sur la propagation de fissures en fatigue sont obtenues par chargement cyclique des éprouvettes CT contenant une fissure pointue comme celle montrée figure II.8. Par définition :

$$\Delta K = K_{max} - K_{min} = \alpha \Delta \sigma \sqrt{\pi a} \quad (\text{II.11})$$

où α est une constante qui dépend de la géométrie.

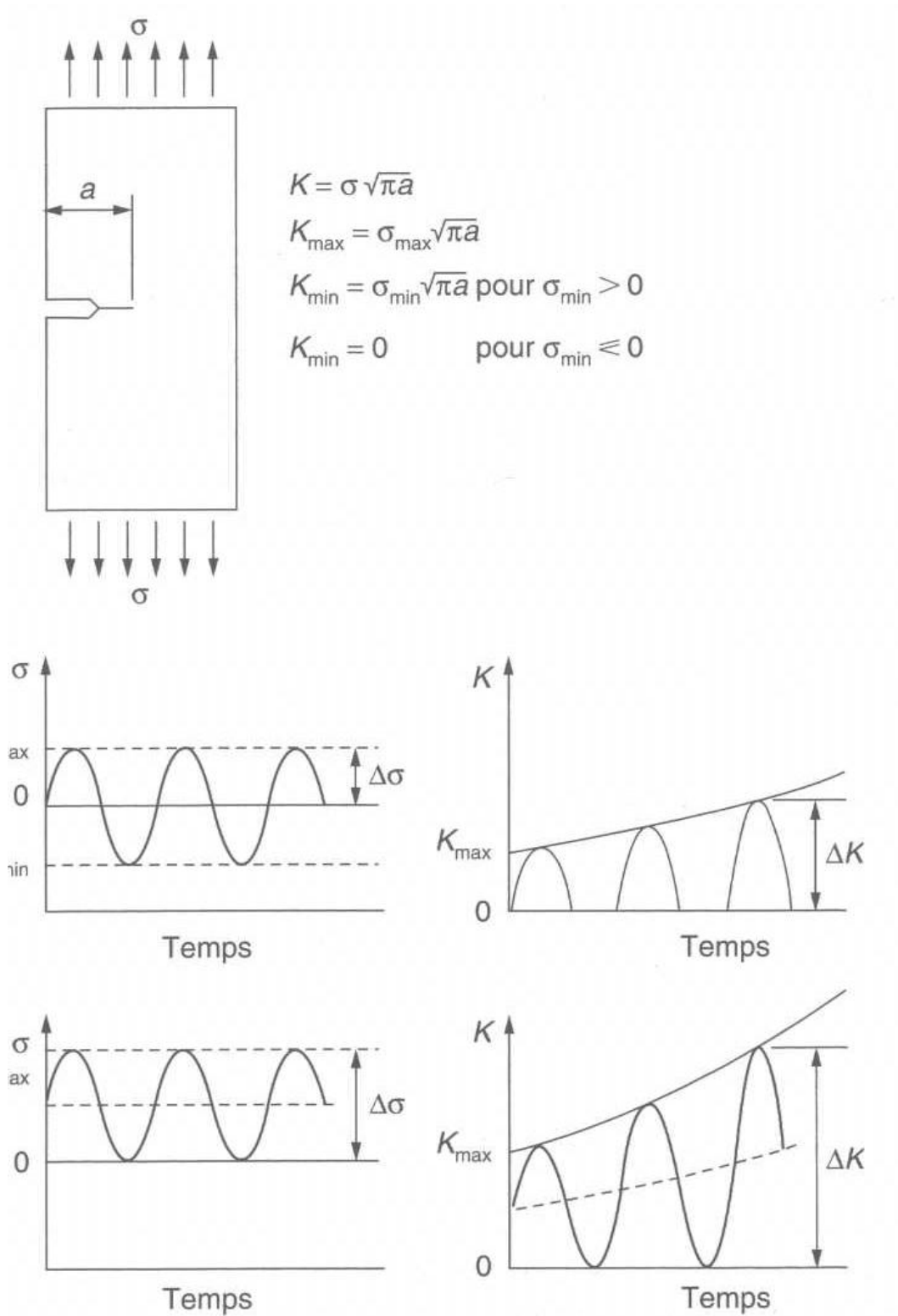


Figure II.8 – Propagation de fissure dans une pièce préfissurée.

La variation du facteur d'intensité de contrainte au cours d'un cycle ΔK augmente avec le temps (à charge imposée constante) car la fissure se propage. On trouve que le taux de croissance par cycle de la fissure da/dN augmente avec ΔK de la façon illustrée par la figure II.9.

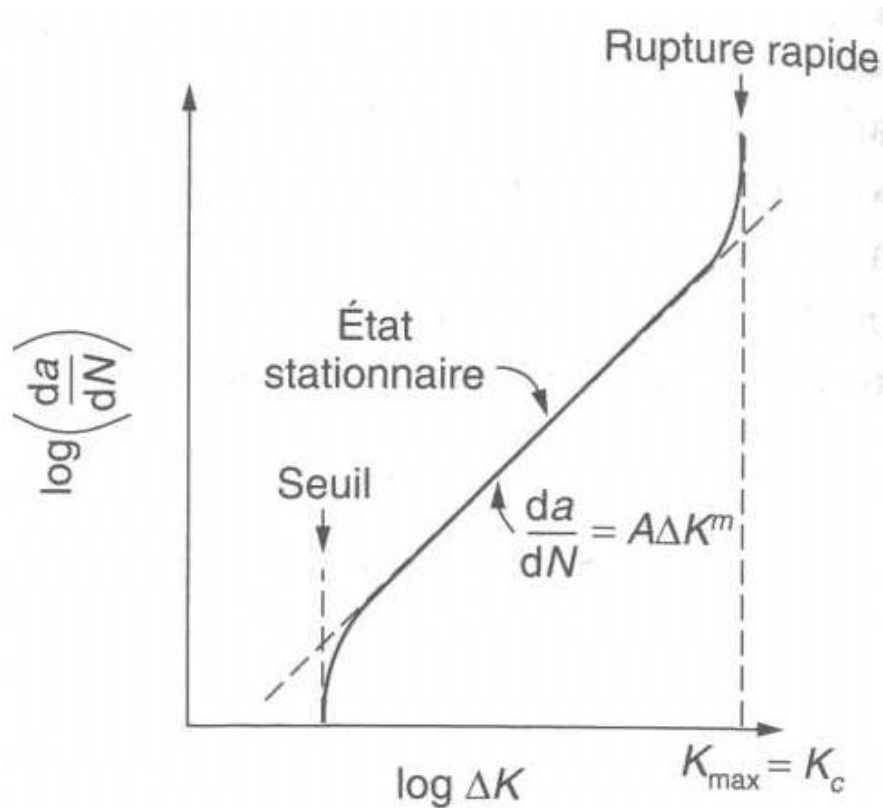


Figure II.9 – Vitesse de propagation de fissures en fatigue pour des matériaux pré-fissurés.

Dans le régime stationnaire, la vitesse de croissance est décrite par :

$$\frac{da}{dN} = A (\Delta K)^m \quad (\text{II.12})$$

où A et m sont des constantes du matériau.

Bien sûr si a_0 (la longueur initiale de la fissure) est donnée, et si la longueur de fissure finale a_f correspondant à l'instabilité et à la propagation rapide est connue ou bien calculable, alors le nombre de cycles à rupture peut être calculé par l'équation :

$$N_f = \int_0^{N_f} dN = \int_{a_0}^{a_f} \frac{da}{A(\Delta K)^m} \quad (\text{II.13})$$

sachant que $\Delta K = \alpha \Delta \sigma \sqrt{\pi a}$.

II.1.3 Les mécanismes de fatigue

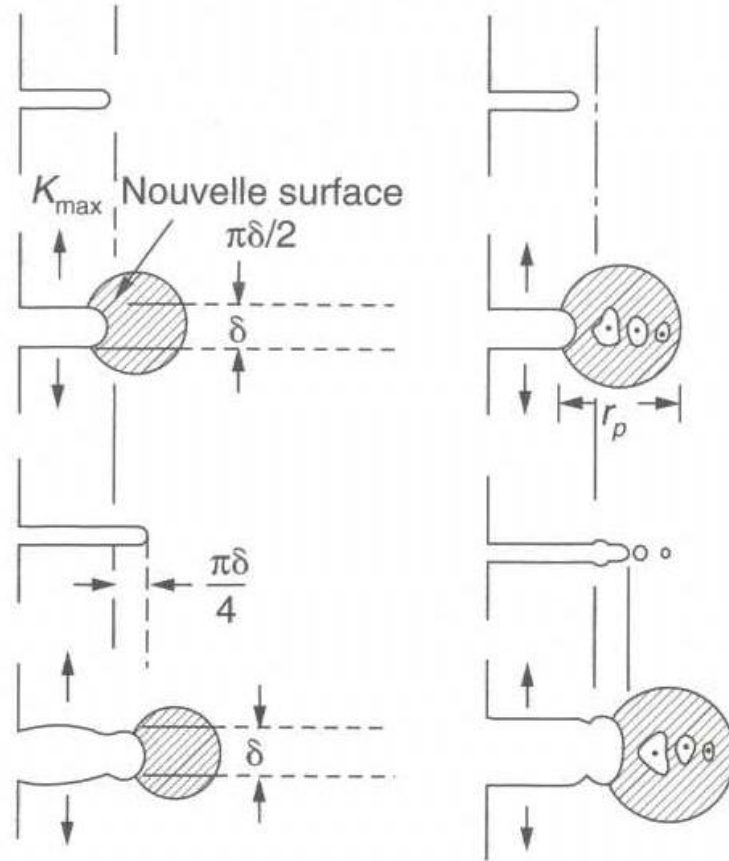


Figure II.10 – Mécanismes de croissance des fissures de fatigue.

Les fissures croissent comme indiqué par la figure II.10. Dans un métal pur schéma de gauche, le cycle en traction produit une zone plastique qui conduit à un élargissement de la tête de fissure sur une largeur δ , créant ainsi une nouvelle surface. Le cycle de compression referme la fissure, réduit la surface créée et étend la fissure (en gros de δ). A la prochaine charge en traction le même processus se répète de telle sorte que la fissure progresse à une vitesse $da/dN \approx \delta$.

Nous savons que les alliages industriels contiennent toujours de petites inclusions (Fig. 17.9, schéma de droite). En ce cas, dans la zone plastique se forment des cavités qui peuvent se rejoindre et rejoindre la tête de fissure : la vitesse de progression de la fissure est, à cause de ces cavités, un peu plus rapide.

Dans les structures préfissurées, ces processus contrôlent la durée de vie en fatigue. Dans les pièces ne comportant pas de fissures préexistantes, mais soumises à une fatigue oligocyclique, la plasticité rend rapidement la surface rugueuse, une fissure se forme en surface, se propage tout d'abord le long d'un plan de glissement (fissure en "stade 1") et ensuite normalement à l'axe de traction par le mécanisme que nous venons de décrire (Figure II.11).

Le cas de la fatigue à grand nombre de cycles est différent. Quand la contrainte est inférieure à la limite élastique, la majeure partie de la durée de vie de la pièce est le

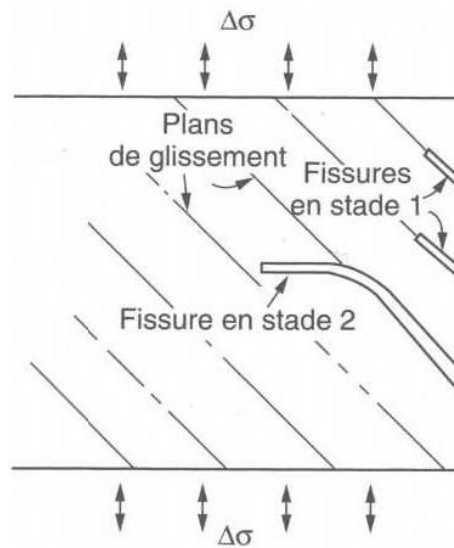


Figure II.11 – Formation des fissures au cours de la fatigue oligocyclique. Une fois formées elles croissent comme l'indique la figure II.10.

temps nécessaire pour initier une fissure. Quoique globalement on n'ait pas de plasticité, il y a localement déformation plastique au voisinage d'une entaille, d'une rayure, d'un changement de section qui concentrent les contraintes. Une fissure finit par s'initier dans le voisinage de l'une ou l'autre de ces concentrations de contraintes (Figure II.12) et elle se propage, lentement d'abord, puis plus rapidement jusqu'à rupture de la pièce.

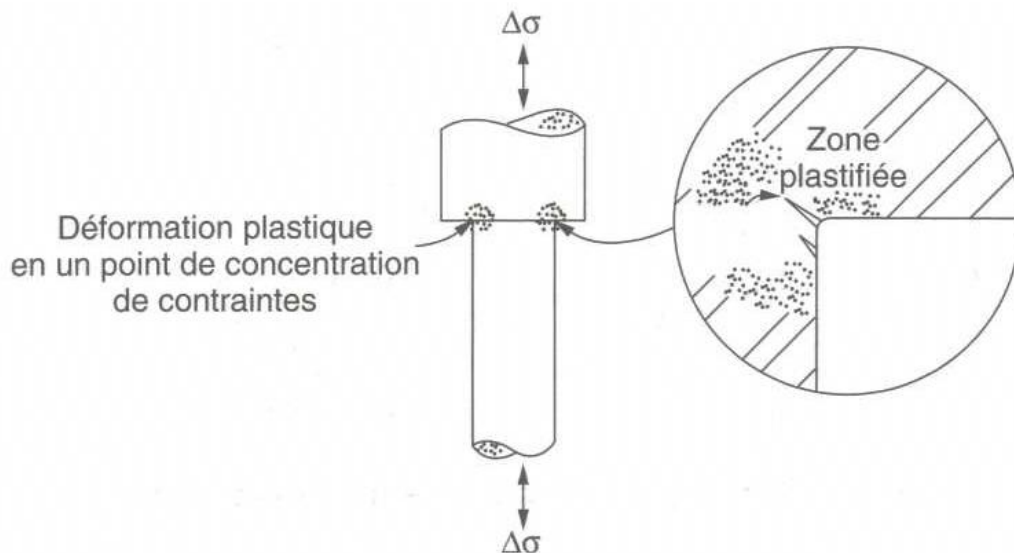


Figure II.12 – Formation d'une fissure au cours d'une fatigue à grand nombre de cycles.

Pour cette raison, des changements brusques de sections ou des rayures sont très dangereux dans le cas de la fatigue à grand nombre de cycles, réduisant souvent la durée de vie de plusieurs ordres de grandeur.

II.2 La conception contre la fatigue

Dans cette section, nous considérons les aspects de la fatigue qui relèvent de la conception de structures et de composants résistant à la fatigue en service. Nous donnerons quelques valeurs de résistance à la fatigue pour les métaux et alliages (utiles pour la conception de pièces de structure) et pour les soudures (importantes pour les grandes structures comme les ponts et les derricks). Nous étudierons le problème des concentrations de contraintes engendrées par des variations brusques de section (comme en présence de trous ou d'épaulements). Nous verrons comment la résistance à la fatigue peut être améliorée par un meilleur état de surface, une géométrie de composant optimisée et des contraintes résiduelles de compression en surface. Nous constaterons que la précontrainte appliquée aux boulons est fondamentale, comme dans les têtes de bielle de moteur automobile.

II.2.1 Données de fatigue pour des pièces non fissurées

Table II.2 – Ordres de grandeur de limite d'endurance de quelques métaux et alliages.

Métal ou alliage	Amplitude de contrainte $\Delta\sigma/2$ en MPa, pour une durée de vie supérieure à 10^8 cycles sous contrainte moyenne nulle
aluminium	35-60
alliages d'aluminium	50-170
civre	60-120
alliages de cuivre	100-300
alliages de magnésium	50-100
nickel	230-340
alliages de nickel	230-620
aciers	170-500
titane	180-250
alliages de titane	250-600

Le tableau II.2 précise quelques limites d'endurance pour des éprouvettes fatiguées sous contrainte moyenne nulle. Ces valeurs concernent des éprouvettes avec un état de surface impeccable et des essais réalisés dans de l'air propre et sec. L'endurance peut être considérablement diminuée si l'état de surface est mauvais ou si l'environnement est corrosif.

De manière évidente, si nous voulons qu'une pièce réelle possédant un bon état de surface et fonctionnant dans l'air propre et sec dure 10^8 cycles de fatigue d'amplitude constante et de contrainte moyenne nulle, l'amplitude de contrainte $\Delta\sigma/2$ en service

doit être réduite par rapport aux valeurs du tableau II.2 d'un facteur de sécurité approprié. En outre, si la contrainte moyenne n'est pas nulle, la règle de Goodman s'applique pour déterminer la limite d'endurance. Si aucune donnée n'est disponible, il est utile de savoir que $\Delta\sigma_0/2 \approx C\sigma_{max}$. La constante C vaut de 0.3 à 0.5 selon le matériau.

II.2.2 Concentrations de contraintes

Toute variation abrupte de la section d'une pièce de structure fait monter localement la contrainte au-delà de la contrainte moyenne dans la zone homogène, loin de la perturbation. Le rapport entre la contrainte locale maximale et la contrainte moyenne est appelé facteur de concentration de contrainte ou *FCC* en abrégé, il est souvent noté K_t . La figure II.13 présente des valeurs de *FCC* pour deux cas fréquents : un trou dans une plaque chargée axialement, un épaulement dans une pièce chargée en flexion. Le trou crée un *FCC* de 3. Le *FCC* de l'épaulement dépend énormément du rapport entre le rayon de raccordement r et le plus petit diamètre de l'arbre d ; pour réduire le *FCC*, il faut prendre r/d maximum. Il est clair que la rupture en fatigue se produit préférentiellement dans les sites de concentration de contraintes. Le désastre des avions Comet a été causé par des fissures de fatigue dans la peau externe du fuselage, initiées autour des rivets proches des hublots (une concentration de contraintes dans une concentration de contraintes). Lorsqu'un composant de structure possède un *FCC*, c'est la contrainte locale maximale qu'il faut maintenir en dessous de la limite d'endurance, pas la contrainte moyenne.

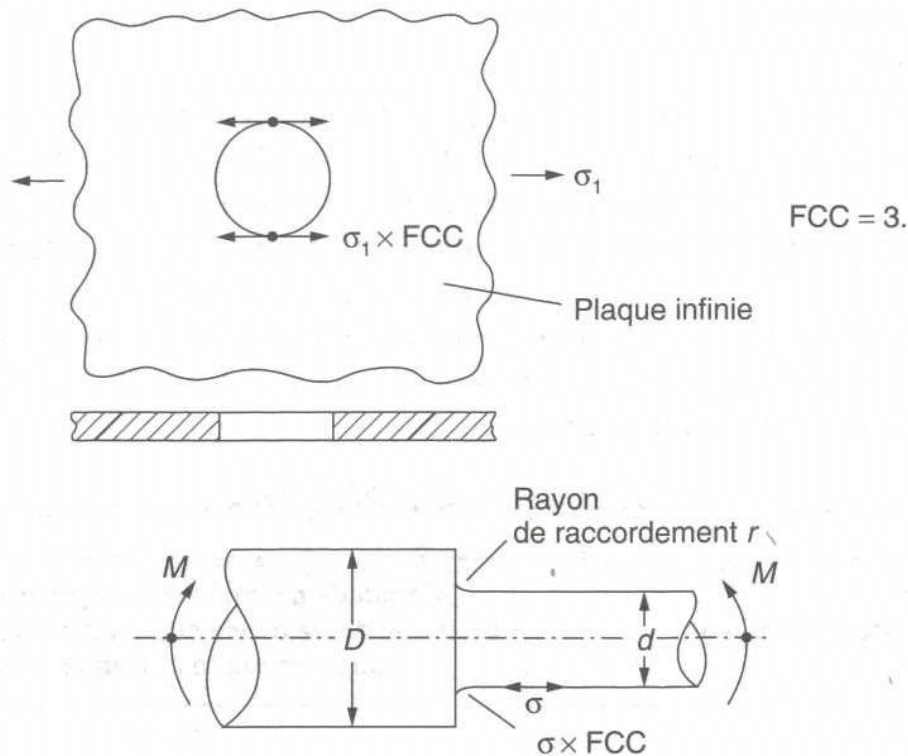


Figure II.13 – Des valeurs typiques de FCC (facteurs de concentration de contraintes). (Plaque infinie ; rayon d'entaille).

II.2.3 Facteur de sensibilité aux entailles

Sur l'exemple de l'épaulement d'un arbre, nous voyons que si le rapport r/d tend vers zéro (présence d'un angle), le FCC devrait croître vers l'infini. Donc un composant anguleux (possédant une entaille) devrait toujours rompre en fatigue quelle que soit la contrainte moyenne! Il est clair que ce n'est pas le cas : on peut dimensionner en fatigue des composants présentant une entaille (même si ce n'est pas la meilleure des conceptions).

En fatigue, on définit un facteur de concentration de contraintes effectif FCC_{eff} , qui est plus faible que le FCC géométrique. Les deux sont reliés par la formule :

$$FCC_{eff} = S(FCC - 1) + 1 \quad (\text{II.14})$$

où S , facteur de sensibilité aux entailles, variant entre 0 et 1. Si le matériau est très sensible aux entailles, S vaut 1 et $FCC_{eff} = FCC$. Si le matériau n'est pas sensible aux entailles, S vaut 0 et $FCC_{eff} = 1$.

La figure II.14 montre que S augmente avec σ_{max} , et avec le rayon de raccordement r . On pouvait prévoir que S augmente avec σ_{max} : nous avons vu dans le chapitre sur la rupture qu'en tête des fissures pointues, le matériau pouvait plastifier, ce qui borne la contrainte maximale par la contrainte d'écoulement σ_e . En général, σ_{max} augmente avec σ_e , donc la contrainte maximale qu'on peut atteindre avant plastification augmente, et ainsi $FCC_{eff} \approx FCC$.

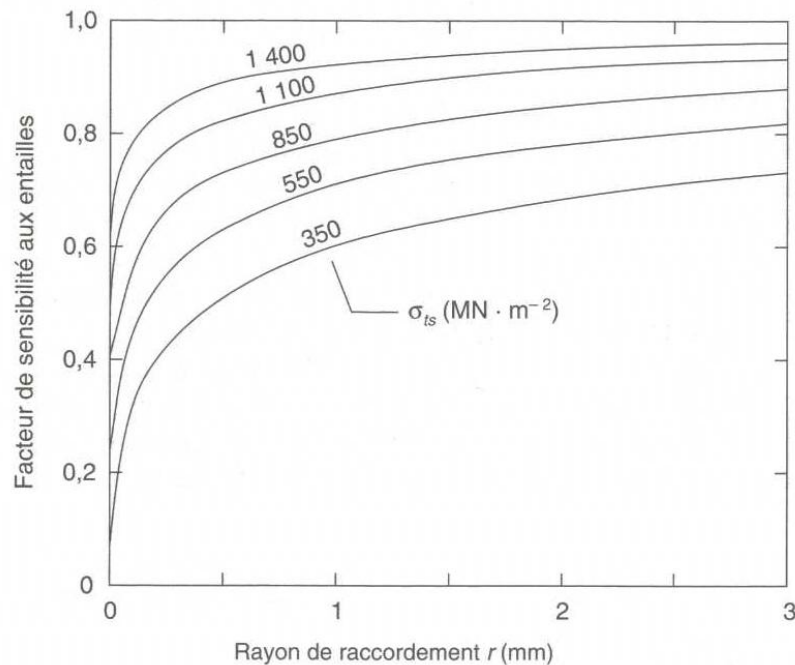


Figure II.14 – L'effet de la résistance à la traction et du rayon d'entaille sur le facteur de sensibilité aux entailles.

La décroissance de S lorsque r décroît a une autre origine : comme le montre la figure II.14, quand r tend vers zéro, S tend aussi vers zéro quelle que soit σ_{max} . La raison est qu'une entaille crée une petite zone plastifiée (la Zone dans laquelle la fissure de fatigue se forme), ce qui rend plus difficile la croissance d'une fissure. Nous savons

que la résistance à la traction d'une éprouvette augmente lorsque son volume décroît. Cet effet de taille s'applique aussi à la formation des fissures de fatigue : plus la zone plastifiée est confinée, plus la limite d'endurance est élevée.

Les courbes de sensibilité aux entailles présentées sur la figure II.14 ont une autre conséquence intéressante pour la conception de pièces avec de petits rayons. On aurait pu penser que l'augmentation de la résistance à la traction (et donc de la limite d'endurance en fatigue) du matériau augmenterait l'endurance en fatigue de telles pièces. Mais cet effet est largement compensé par l'augmentation de la sensibilité aux entailles, qui conduit en fait à une augmentation du FCC effectif d'après l'équation II.14. Heureusement, comme nous allons bientôt le voir, il existe d'autres moyens d'augmenter la limite d'endurance de pièces entaillées.

II.2.4 Données de fatigue pour des soudures

Dans nombre d'applications, le soudage est la meilleure méthode d'assemblage des aciers de structure et des alliages d'aluminium. Le monde est rempli de soudures soumises à des chargements de fatigue : des ponts, des derrick, des navires, des usines chimiques. . . L'importance industrielle et le caractère particulier des soudures justifient l'existence de très nombreuses données et règles d'usage pour l'endurance des soudures.

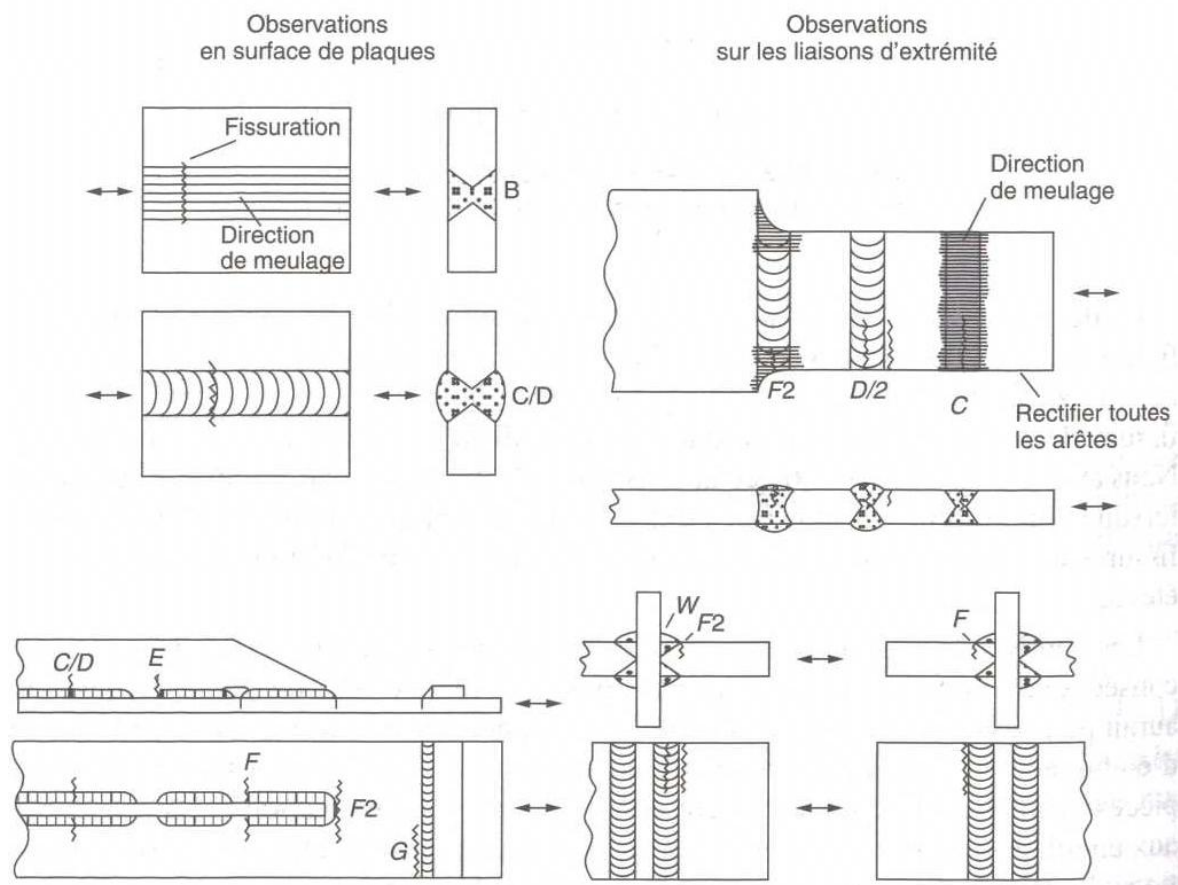


Figure II.15 – Les classes normalisées de soudures.

La figure II.15 montre comment différentes technologies soudures peuvent être

réparties en classes normalisées. La figure II.16 présente l'endurance de ces classes pour un acier de structure. Les courbes à 97.7 % de survie sont utilisées en conception, et les courbes à 50 % pour l'analyse des soudures qui ont cédé. Il est important de noter que sur l'axe des ordonnées de la figure II.16, on utilise l'étendue $\Delta\sigma$ et non l'amplitude $\Delta\sigma/2$ jusqu'alors utilisée pour les données de fatigue à grand nombre de cycles (Tableau II.2). Dans le tableau II.2, nous voyons que $\Delta\sigma_0$ à 10^8 cycles pour l'acier vaut au moins $2 \times 170 = 340$ MPa. Le $\Delta\sigma$ d'une soudure de classe G à 10^8 cycles ne vaut que 20 MPa. Cette énorme différence est liée à trois particularités de la soudure :

- le FCC élevé ;
- l'état de surface plus rugueux ;
- la présence de petits défauts s'apparentant à des fissures engendrées par le procédé de soudage.

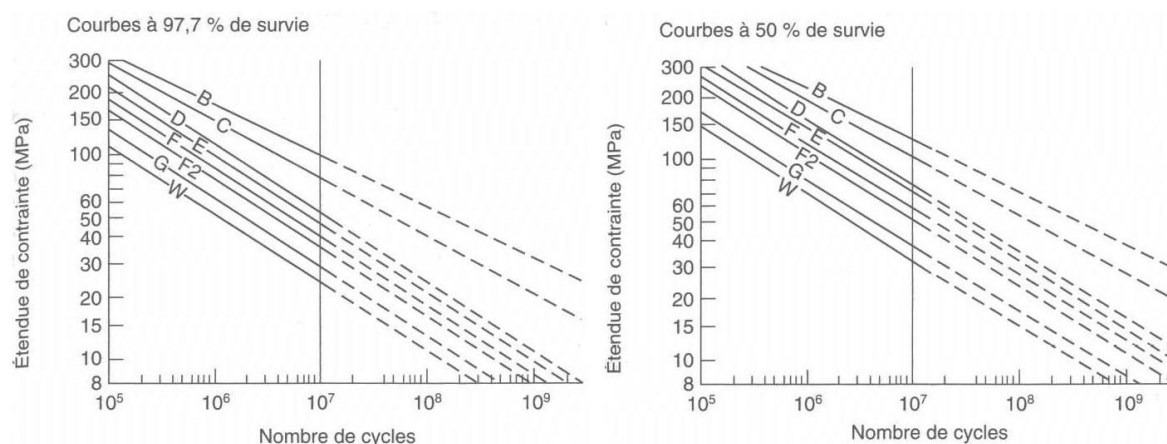


Figure II.16 – Courbes d'endurance des différentes classes de soudure normalisées pour un acier de structure.

Il est aussi important de noter que la limite d'endurance des soudures ne dépend pas de la contrainte moyenne au cours du cycle de fatigue : la règle de Goodman ne s'applique pas aux soudures. Cela facilite la vie du concepteur : les données de la figure II.16 s'appliquent pour toute valeur de la contrainte moyenne, et la seule chose à connaître est l'étendue de contrainte. Cette grande différence avec les données précédentes de fatigue est encore due à une caractéristique particulière des cordons de soudure. Les soudures sont soumises à des contraintes résiduelles qui sont en général de l'ordre de grandeur de la limite d'élasticité (ces contraintes résiduelles apparaissent lorsque le cordon se refroidit et se rétracte après dépôt à chaud du métal d'apport). Quel que soit le cycle de contrainte appliqué, le cycle de contrainte vu dans la soudure a une contrainte maximale σ_e et une contrainte minimale $\sigma_e - \Delta\sigma$.

II.2.5 Des méthodes pour améliorer l'endurance en fatigue

Nous avons vu que la résistance en fatigue peut être améliorée en réduisant les facteurs de concentration de contraintes et en veillant à un bon aspect de surface (une surface rugueuse n'est jamais qu'un ensemble de toutes petites concentrations de contrainte).

Un bon exemple est un pas de vis, ou la jonction entre une tête de boulon et le corps de structure qui ne peut pas être enlevée sans détruire les fonctions assurées par la pièce. La solution est d'introduire des contraintes résiduelles de compression dans les zones potentiellement dangereuses pour l'initiation de fissures. Cela passe par la technologie de laminage pour les pas des vis, le grenailage des rayons de raccordement de la tête de vis et du corps de pièce, l'expansion de trou pour les trous préalablement forés, le grenailage des surfaces relativement planes. La contrainte de compression contrarie la croissance des fissures initiées en surface.

La figure II.17 montre comment améliorer l'endurance des soudures. La première étape est d'améliorer la classe de la soudure lorsque c'est possible. Avec une soudure débouchante, la classe W, très mauvaise, est éliminée, et l'assemblage monte au niveau F. On peut aussi usiner le cordon pour améliorer l'état de surface, réduire les FCC et éliminer les défauts de soudure. Enfin on peut grenailer pour que la surface passe en contrainte résiduelle de compression.

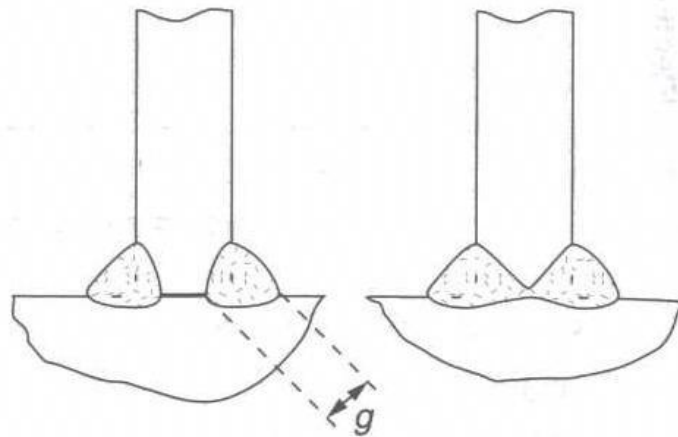


Figure II.17 – Comment améliorer la limite d'endurance d'un assemblage soudé.

II.2.6 La conception comme moyen de réduire l'amplitude des cycles

Dans certaines applications, il est difficile d'augmenter l'endurance de la pièce au-dessus du niveau du chargement appliqué. Mais la conception même de la structure peut contribuer à réduire ou même éliminer l'étendue de contrainte que le cycle de chargement provoque dans la pièce. Un bon exemple est la conception des assemblages boulonnés des vilebrequins et bielles. La figure II.18 montre que si les deux boulons gardent un peu de jeu lors de l'assemblage, ils encaissent toute l'étendue de contrainte lors d'un cycle (il n'y a rien d'autre pour transmettre la contrainte). La charge d'un boulon passe de 0 à P puis à nouveau 0 à chaque cycle.

La situation est très différente si les boulons sont serrés très fort pour produire une forte précontrainte de traction lors de l'assemblage. La situation est modélisée très clairement par la figure II.19. Le boulon y est représenté par un morceau de caoutchouc assemblé sous la tension T . Il existe une force de compression d_c même module à l'interface entre les deux pièces assemblées. Lorsqu'une charge P est transmise

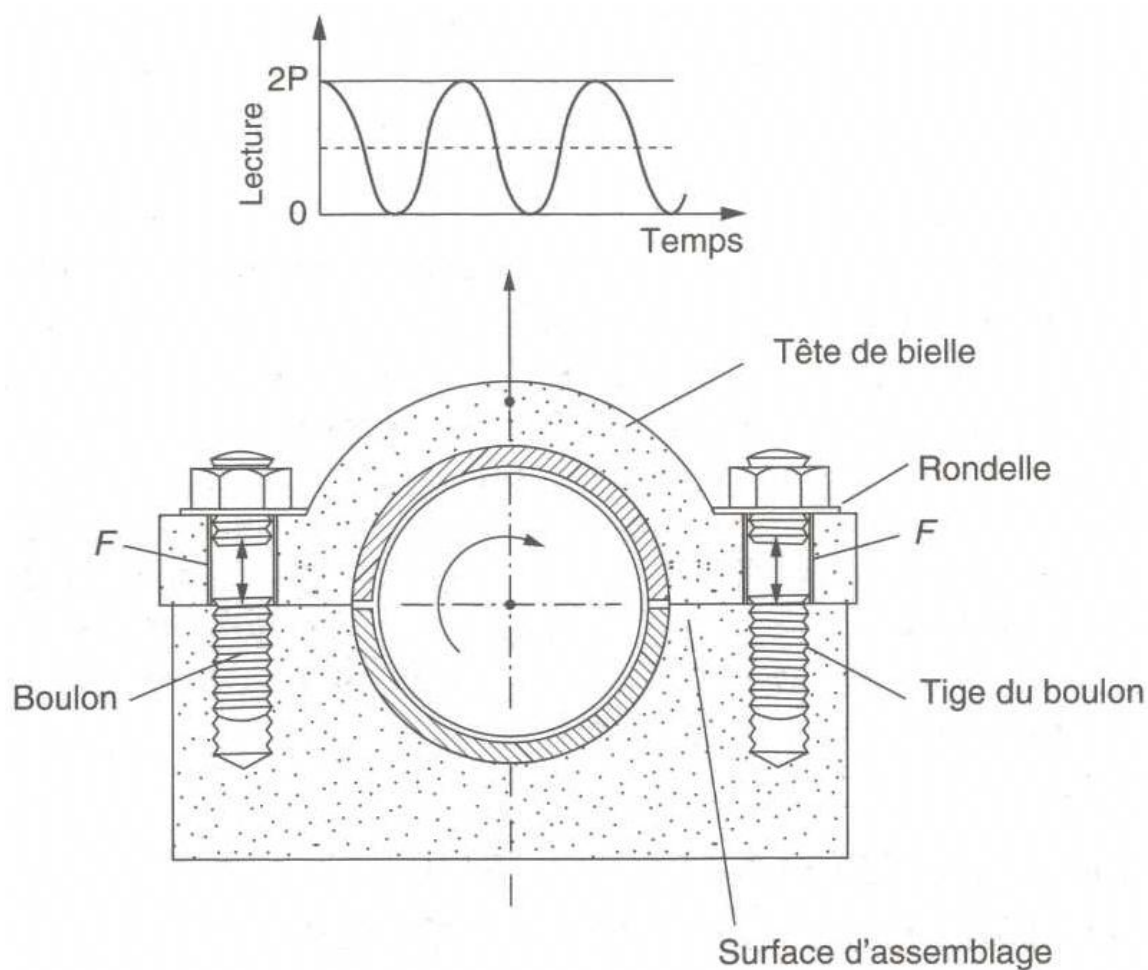


Figure II.18 – Assemblage de la tête sur le corps de bielle par boulons ou goujons.

à l'assemblage, il ne se passe rien tant que P est plus petit que T . Ensuite, les deux pièces assemblées s'écartent. Le corps du boulon ne voit aucune variation de contrainte tant que $P < T$: la variation de charge appliquée se traduit par des variations de la contrainte à l'interface entre les deux pièces assemblées.

Evidemment, dans un assemblage réel, le boulon ne se comporte pas de façon aussi élastique qu'un morceau de caoutchouc. Mais si son corps fileté est long et de petit diamètre, on peut le rendre suffisamment élastique pour réduire fortement l'étendue du cycle de contraintes qu'il subit, lors d'un cycle du moteur. Incidemment, c'est une raison pour laquelle les boulons pour des applications critiques en fatigue sont fabriqués en acier de haute résistance à la traction : ils ne doivent pas rompre sous l'effet de la forte précontrainte de traction qui leur est appliquée lors de l'assemblage, d'autant plus que leur diamètre est petit.

Pour en savoir plus

Pour en savoir plus, sur la fatigue des métaux, vous pouvez consulter l'ouvrage de référence :

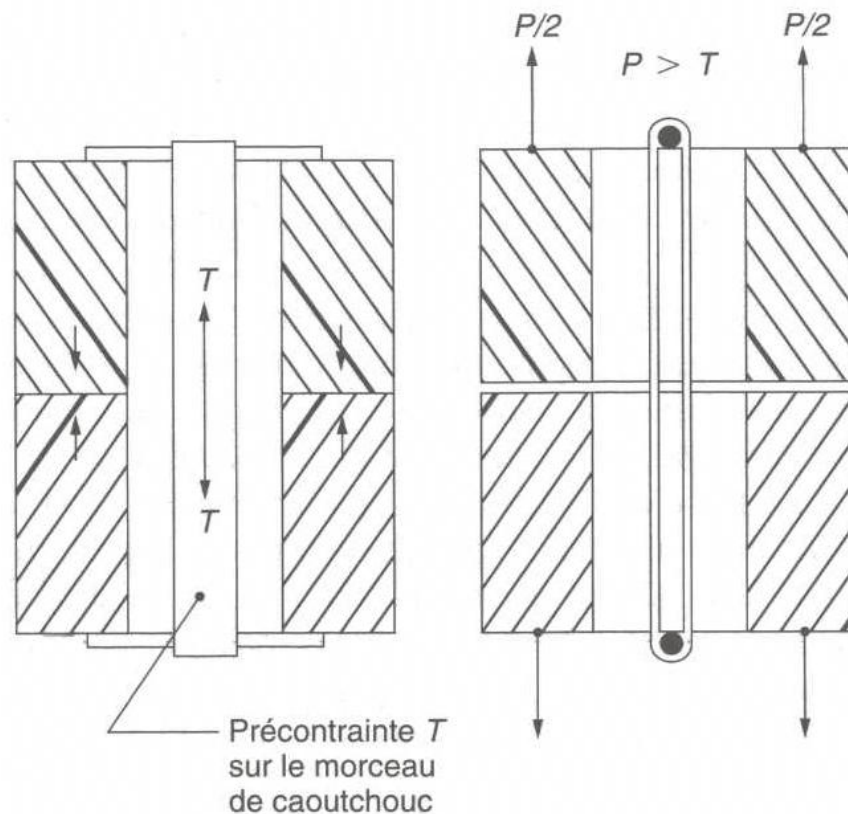


Figure II.19 – Modèle élastique d'une connexion vissée précontrainte après serrage la tige du boulon exerce la tension T .

- M. F. Ashby & D. R. H. Jones (2008). *Matériaux. 1. Propriétés, applications et conception* Dunod (620.11 ASH)
- J.-P. Bailon & J.-M. Dorlot (2000) *Des Matériaux (3^e édition)* (620.112 BAI)
- D. François, A. Pineau, & A. Zaoui (1991) *Mécanique des Matériaux* Hermès (620.112 FRA)
- J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet & P. Combrade (2002). *Métallurgie. Du minéral au matériau*. Dunod (669 MET)

Vocabulaire anglais

Pour le vocabulaire anglais technique, il est conseillé de consulter le site du Grand Dictionnaire Terminologique (<http://gdt.oqlf.gouv.qc.ca/>)

Vocabulaire anglais technique

Français	Anglais
amplitude de contrainte	stress amplitude ratio
contrainte maximale	maximal stress
contrainte minimale	minimal stress
contrainte moyenne	average stress
cordont de soudure	well bead, well run, bead, seam weld, bump, weld ridge, line of welding
durée de vie	lifetime
facteur de sensibilité aux entailles	notch-sensitivity factor
facteur d'intensité des contraintes	stress intensity factor
fatigue endurance	fatigue strength, fatigue endurance, endurance
fatigue oligocyclique	low cycle fatigue
fréquence	frequency
limite d'endurance	fatigue limit, endurance limit
machine de flexion rotative	rotating bending test
nombre de cycle à rupture	number of cycle to failure
propagation de fissure par fatigue	fatigue-crack propagation
rapport de charge	stress ratio

Exercices

Exercice 1 : Pièce non fissurée

Quand un réacteur nucléaire subit un arrêt d'urgence, la température de surface de nombreux composants chute de 600°C à 400°C en moins d'une seconde. Ces composants sont faits en acier inoxydable et comme ils sont épais, la température à cœur reste élevée durant plusieurs secondes.

La fatigue oligocyclique du matériau obéit à la loi :

$$N_f^{\frac{1}{2}} \cdot \Delta \varepsilon^p = 0.2 \quad (\text{II.15})$$

où N_f est le nombre de cycles à rupture et $\Delta \varepsilon^p$ l'amplitude de déformation plastique.

Question 1 *Estimez le nombre d'arrêts d'urgence que le réacteur peut supporter avant que ne se produise une fissuration importante ou une rupture.*

Données :

- Le coefficient de dilatation thermique de l'acier inoxydable est $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$;
- la déformation plastique à 400°C est de $0.4 \cdot 10^{-3}$.

Exercice 2 : Pièce fissurée

Un réservoir cylindrique sous pression de diamètre 7.5 m et d'épaisseur 40 mm fonctionne sous une surpression interne de 5.1 MPa. La conception a prévu que de petites fissures en onglet de pouce ($a_0 \approx 2\text{mm}$) apparaissent en face interne et croissent par fatigue.

Question 1 *Si la ténacité de l'acier est $200 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$, s'attend-on à une défaillance du réservoir par fuite (lorsque la fissure débouche) ou par rupture brutale ? Vous supposerez que $K = \sigma \sqrt{\pi a}$, où a est la profondeur de la fissure axiale et σ la contrainte orthoradiale dans la paroi.*

En service, la croissance des fissures obéit à la loi :

$$\frac{da}{dN} = A (\Delta K)^4 \quad (\text{II.16})$$

avec $A = 2.44 \cdot 10^{-14} (\text{MPa})^{-4} \cdot \text{m}^{-1}$

Question 2 *Déterminez la pression minimale d'épreuve à laquelle le réservoir doit être soumis pour garantir toute rupture en service en moins de 3 000 cycles de chargement (de la surpression nulle à la surpression de service et retour à zéro).*

Exercice 3 : Mécanisme de rupture par fatigue

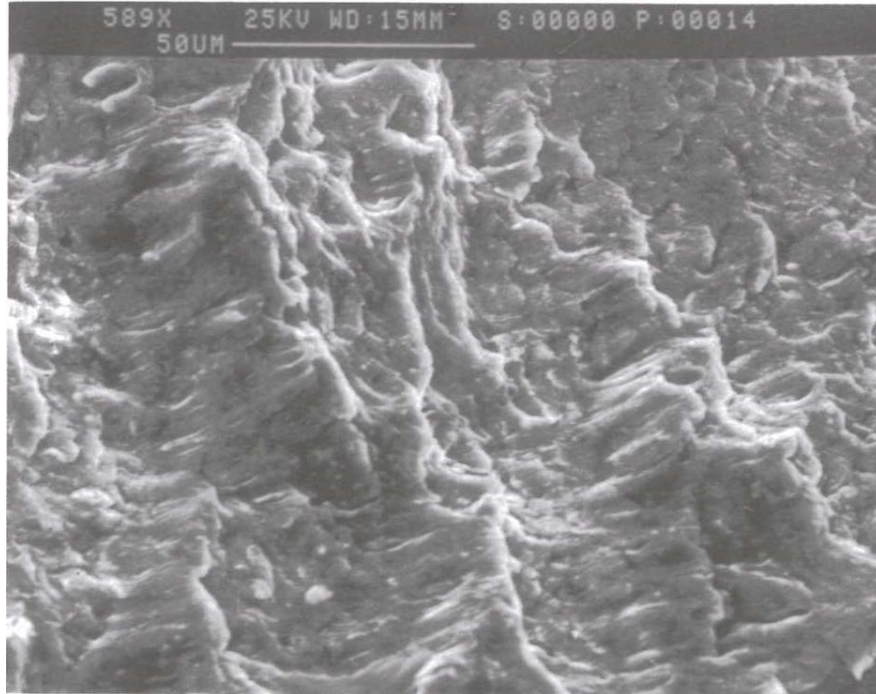


Figure II.20 – Image MEB du faciès de rupture.

La micrographie (Figure II.20) montre une petite partie de la surface de fatigue vue au microscope électronique à balayage (MEB). Le matériau est un alliage d'aluminium. La fissure a cru du haut vers le bas. La position d'arrêt de la fissure à la fin de chaque cycle est indiquée par des lignes parallèles, ou "striations", espacées de quelques micromètres.

Question 1 *Estimez la distance entre striations en faisant quelques mesures sur la photo. (Remarque : cette surface provient de la zone de fatigue du bras d'équerre d'un orgue).*

Exercice 4 : Conception contre la fatigue

Les trieuses par vibration sont d'usage très répandu dans l'industrie minière, pour tamiser, déplacer et laver du minerai concassé. L'outil typique est un caisson en acier de structure qui contient un tamis. En service, le caisson est secoué d'avant en arrière à une fréquence qui peut atteindre 20 Hz. L'essentiel du caisson est assemblé par des boulons ou des rivets, mais les parois peuvent comporter des soudures, en particulier aux endroits où on a placé des raidisseurs (Figure II.21). En raison des forces d'inertie engendrées par les secousses, les contraintes dans les parois peuvent devenir significatives et la conception des soudures contre la fatigue doit être traitée avec soin. La paroi d'un caisson consiste en une plaque relativement mince, raidie par des soufflets triangulaires comme le montre le schéma. Des jauges de déformation collées sur la structure détectent une étendue de la contrainte propre maximale de 8 MPa.

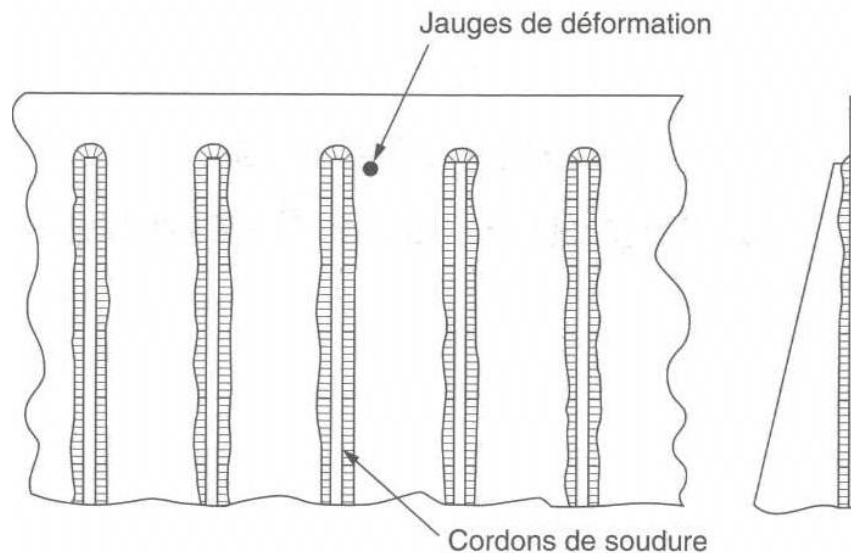


Figure II.21 – Schéma des raidisseurs.

Question 1 Sachant que le caisson travaille 12 h par jour et 6 jours par semaine, estimez après quelle durée d'utilisation il y a 50 % de risques qu'une fissure soit apparue dans la plaque au bout des raidisseurs.

Question 2 Quelle serait la durée pour un risque de 2.3 % ?

Exercice 5 : Vrai-Faux

Déterminer si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses :

1. Pour un chargement cyclique à amplitude constante, le paramètre R , appelé rapport de charge, est égale au rapport de la contrainte maximale à la contrainte minimale.
2. Pour un chargement cyclique à amplitude constante, la contrainte moyenne σ_m est égale à 0 quand le rapport de charge est égale à 0.
3. En fatigue endurance, la loi de Goodman permet d'estimer la limite d'endurance σ_D pour toute valeur du rapport de charge.
4. La limite d'endurance d'un matériau ne dépend pas de l'état de surface de ce matériau.
5. Lorsqu'elle est soumise à un chargement cyclique d'amplitude constante et caractérisé par rapport R égale à 0, une fissure de fatigue, de longueur a , se propage à la vitesse (da/dN) constante dans le matériau.
6. Dans le régime linéaire du diagramme fatigue propagation (régime de Paris), la vitesse (da/dN) est une fonction puissance de la variation " ΔK " du facteur d'intensité de contrainte.
7. En fatigue propagation en milieu non corrosif, il existe une valeur seuil de ΔK pour laquelle la vitesse de propagation (da/dN) d'un fissure tend vers zéro. La fissure est dormante.

Chapitre -III-

Fluage

Table des Matières

III.1	Rupture par fluage	53
III.1.1	L'étude du fluage. Les courbes de fluage	58
III.1.2	La relaxation par fluage	60
III.1.3	Endommagement et rupture en fluage	61
III.2	Théorie cinétique de la diffusion	63
III.2.1	La diffusion et la loi de Fick	63
III.2.2	Valeurs numériques de coefficients de diffusion	67
III.2.3	Mécanisme de diffusion	69
III.3	Mécanismes de fluage	71
III.3.1	Fluage par les dislocations (loi puissance)	71
III.3.2	Fluage diffusionnel	73
III.3.3	Cartes de mécanismes de déformation	74
III.3.4	Rupture par fluage	75
III.4	Matériaux résistants au fluage	76
III.4.1	Concevoir des métaux ou des céramiques devant résister au fluage en loi puissance	76
III.4.2	Concevoir des métaux ou des céramiques devant résister au fluage diffusionnel	77
III.4.3	Sélection des matériaux pour résister au fluage	77

Objectifs

- Déterminer la déformation d'un matériau sollicité en fluage.
- Connaître les mécanismes élémentaire de fluage.
- Savoir déterminer le mécanisme de fluage à l'aide des cartes de mécanismes.
- Connaître les éléments permettant de sélectionner un matériau résistant au fluage.

Exercice type

Exercice : Rupture par fluage

Une liaison structurale dans une usine chimique a été conçue pour résister à une contrainte de 23 MPa à 620 °C. Des essais de fluage montrent que la vitesse de fluage stationnaire dans ces conditions s'établit à $3.1 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$. Or en service, il s'avère que durant 30 % du temps, la contrainte atteint 30 MPa et la température 650 °C.

Question 1 *En supposant que le matériau suit une loi de fluage de la forme*

$$\dot{\epsilon}_s^{vp} = A\sigma^5 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{III.1})$$

avec $Q = 160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, déterminez la valeur de la constante A .

Question 2 *Déterminez la vitesse de fluage moyenne.*

Réponse : $6.82 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$

Question 3 *Pourquoi faut-il resserrer périodiquement les boulons d'assemblage des réservoirs sous pression qui fonctionnent à haute température ?*

Question 4 *En quoi les courbes fluage-rupture aident-elles à spécifier les conditions d'usage de matériaux pour une application à haute température ?*

Diffusion

Question 1 *Expliquez ce qu'on entend par le terme diffusion dans les matériaux.*

Question 2 *Expliquez la variation de la vitesse de diffusion avec :*

1. la température,
2. le gradient de concentration,
3. la taille des grains.

Mécanismes de fluage

Question 1 *Qu'est-ce que la montée ? Pourquoi nécessite-t-elle de la diffusion ?*

Question 2 *Comment la vitesse du fluage par dislocations (fluage en loi puissance) dépend-elle de la contrainte et de la température ?*

Question 3 *Qu'est-ce que le fluage par diffusion ? Comment la vitesse du fluage diffusionnel dépend-elle de la contrainte, de la température et de la taille de grains ?*

Matériaux résistant au fluage

Question 1 *Comment concevoir un métal ou une céramique pour résister au fluage ?*

III.1 Rupture par fluage

Jusqu'à présent, nous avons focalisé notre attention sur les propriétés mécaniques à la température ambiante. De nombreuses structures, en particulier celles associées aux transformations de l'énergie comme les turbines, les réacteurs, les moteurs à vapeur ou chimiques, doivent fonctionner à température beaucoup plus haute.

A température ambiante, la déformation de la plupart des métaux et des céramiques est fonction de la contrainte et indépendamment du temps :

$$\varepsilon = f(\sigma) \quad : \text{solide élasto-plastique} \quad (\text{III.2})$$

Quand on augmente la température, sous des charges qui, à la température ambiante ne produisaient pas de déformation permanente, les matériaux commencent à fluer. Le fluage est une déformation lente continue dans le temps : la déformation, au lieu de dépendre seulement de la contrainte, devient aussi une fonction du temps et de la température.

$$\varepsilon = f(\sigma, t, T) \quad : \text{solide se déformant par fluage} \quad (\text{III.3})$$

Il est d'usage de qualifier le premier type de comportement de "basse température" et le second de "haute température". Mais que sont une "basse" et "haute" température ? Le tungstène utilisé dans les filaments des ampoules électriques, a un point de fusion très élevé - bien au-dessus de 3 000°C. Pour le tungstène, la température ambiante est une très basse température. Cependant, à température suffisamment haute, le tungstène fluera : c'est d'ailleurs pour cette raison que les lampes finissent par "griller". Les ampoules électriques fonctionnent aux alentours de 2 000°C ce qui, pour le tungstène, est une haute température. Si vous examinez un filament d'ampoule grillé, vous pourrez voir qu'il a fléchi sous son propre poids jusqu'à établir un contact entre deux spires, autrement dit il s'est déformé par fluage.

La figure III.1 et le tableau III.1 donnent les températures de fusion de métaux et céramiques, et la température d'amollissement des polymères. La plupart des métaux ont des points de fusion élevés et, à cause de cela, le fluage n'apparaît qu'à partir de températures largement au-dessus de la température ambiante - c'est pour cela que le fluage est un phénomène moins familier que la déformation plastique ou élastique. Mais le plomb par exemple a un point de fusion de 600 K. A la température ambiante, 300 K, il est à la moitié de sa température absolue de fusion. La température ambiante est une température élevée pour le plomb, et il flue comme le montre la figure III.2.

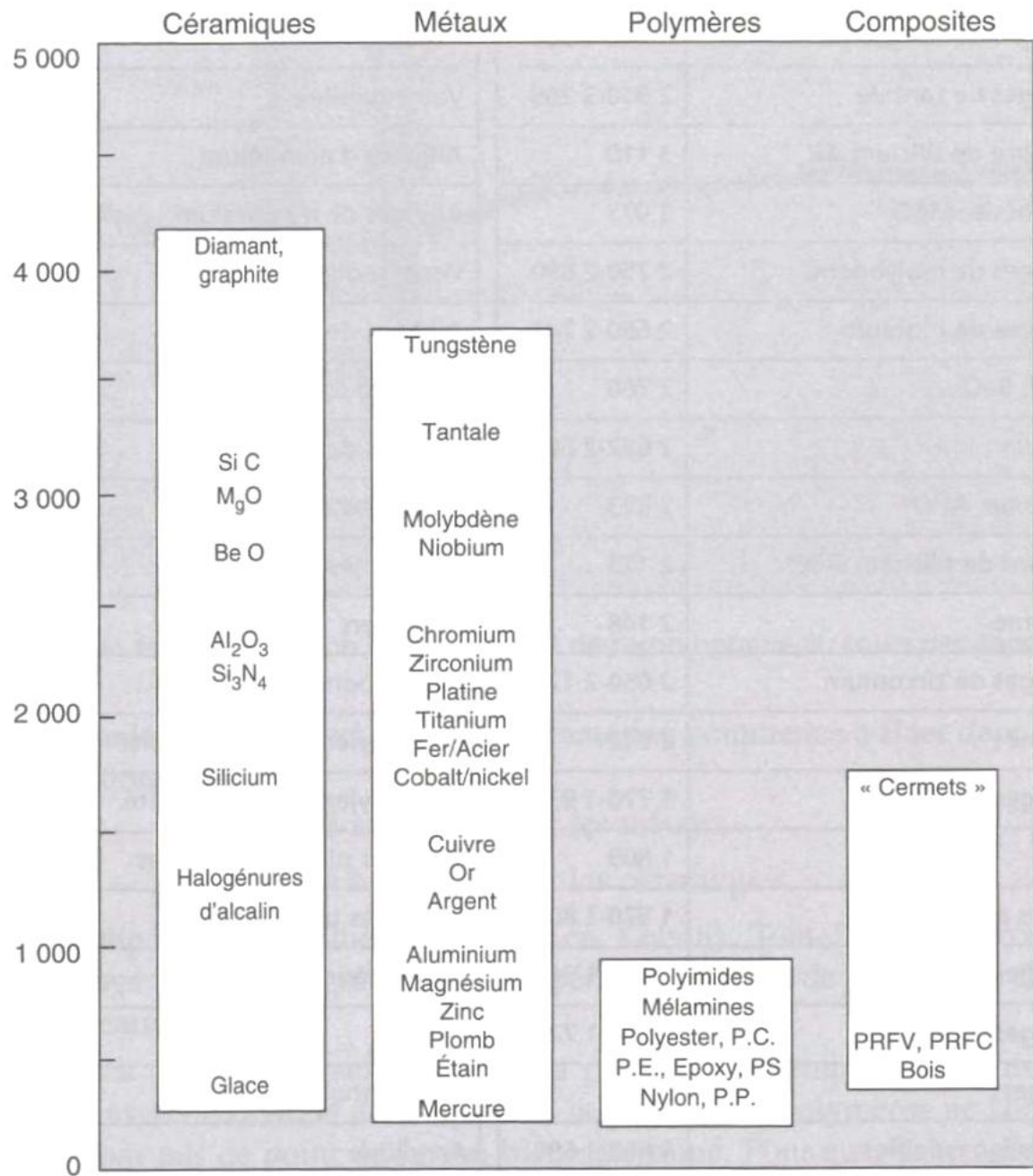


Figure III.1 – Températures de fusion ou de ramollissement.

Table III.1 – Températures de fusion ou de ramollissement.

Matériau	/K	Matériau	/K
Diamant, graphite	4 000	Or	1 336
Alliages de tungstène	3 500-3 683	Argent	1 234
Alliages de tantale	2 950-3 269	Verre de silice	1 100(*)
Carbure de silicium, SiC	3 110	Alliages d'aluminium	750-933
Magnésie, MgO	3 073	Alliages de magnésium	730-923
Alliages de molybdène	2 750-2 890	Verre sodique	700-900(*)
Alliages de niobium	2 650-2 741	Alliages de zinc	620-692
Beryl, BeO	2 700	Polyimides	580-630(*)
Iridium	2 682-2 684	Alliages de plomb	450-601
Alumine, Al ₂ O ₃	2 323	Alliages d'étain	400-504
Nitride de silicium, Si ₃ N ₄	2 173	Mélamines	400-480(*)
Chrome	2 148	Polyesters	450-480(*)
Alliages de zirconium	2 050-2 125	Polycarbonates	400(*)
Platine	2 042	Polyéthylène, haute densité	300(*)
Alliages de titane	1 770-1 935	Polyéthylène, basse densité	360(*)
Fer	1 809	Mousses plastiques rigides	300-380(*)
Aciers au carbone	1 570-1 800	Epoxydes usage général	340-380(*)
Alliages de cobalt	1 650-1 768	Polystyrènes	370-380(*)
Alliages de nickel	1 550-1 726	Nylons	340-380(*)
Cermets	1 700	Polyuréthane	365(*)
Aciers inoxydables	1 660-1 690	Acrylique	350(*)
Silicium	1 683	PRFV	340(*)
Halogénures d'alcalins	800-1 600	PRFC	340(*)
Alliages de béryllium	1 540-1 551	Polypropylène	330(*)
Uranium	1 405	Glace	273
Alliages de cuivre	1 120-1 356	Mercure	235

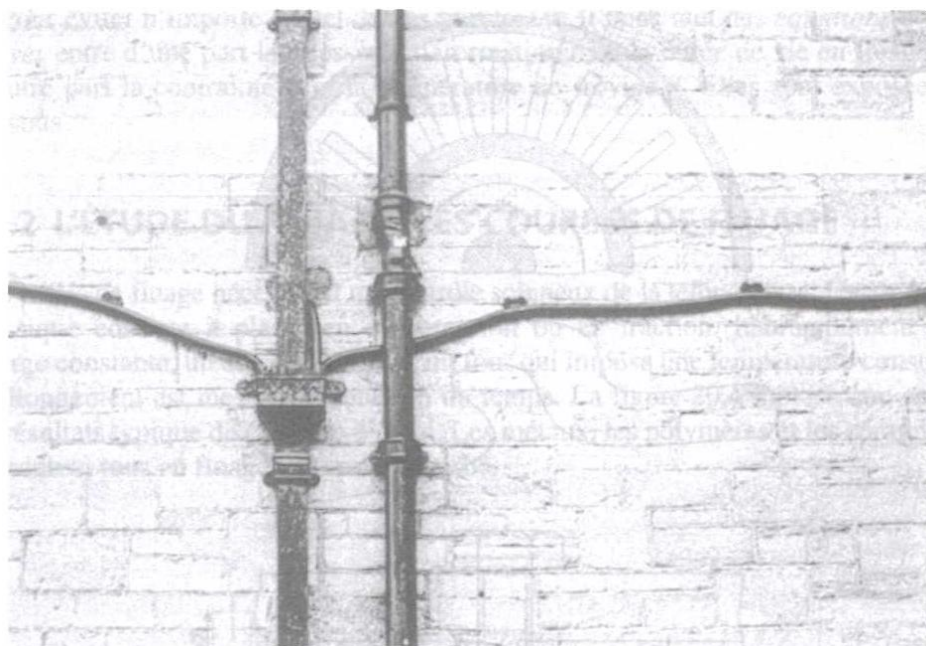


Figure III.2 – Les tuyaux de plomb fluent souvent de façon notable au cours des années.

La glace, qui est une céramique, fond à 0 °C. Les glaciers des zones tempérées (dont la température est voisine de 0 °C) sont dans des conditions où la glace flue rapidement - c'est pour cela que les glaciers bougent. Même l'épaisseur de la calotte de glace sur l'Antarctique, qui contrôle le niveau des océans du globe, est déterminée par l'étalement par fluage de la glace aux alentours de - 30 °C.

Le fait est que la température à laquelle un matériau commence à fluer dépend de son point de fusion :

$$T > 0.3 \text{ à } 0.4 T_f \text{ pour les métaux}$$

$$T > 0.4 \text{ à } 0.5 T_f \text{ pour les céramiques}$$

où T_f est la température absolue de fusion (en Kelvin). Toutefois, des procédés spéciaux d'alliage peuvent augmenter la température à partir de laquelle le fluage devient problématique.

Les polymères eux aussi fluent, et pour la plupart à la température ambiante. Comme nous le savons, la plupart des polymères ne sont pas cristallins et n'ont pas de point de fusion bien déterminé. Pour eux, la température importante est celle de transition vitreuse T_g à laquelle les liaisons de Van der Waals rendent la structure rigide. Bien au-dessus de T_g le polymère est dans un état caoutchouteux ou viscoélastique et fluera quand il est soumis à une contrainte. Bien en dessous de T_g , il devient dur (et parfois fragile) et, au moins pour les applications pratiques, il ne flue plus. T_g est de l'ordre de la température ambiante pour la plupart des polymères, pour lesquels le fluage constitue donc un problème.

Pour dimensionner des structures résistantes au fluage, nous devons rechercher le matériau et la forme qui pourront résister à la charge appliquée à la température d'usage. Le sens de "résister" dépend des applications. Nous en distinguerons quatre types, illustrés sur la figure III.3 :

1. des applications limitées par les dimensions, dans lesquelles il faut conserver des dimensions précises ou des jeux (comme dans les disques et les aubes de turbines);
2. des applications limitées par la rupture, dans lesquelles la tolérance dimensionnelle est relativement grande mais où il faut absolument éviter de rompre (comme dans les tuyauteries de fluides sous pression);
3. les applications limitées par la relaxation de contraintes, où une traction initiale diminue au cours du temps (comme dans les câbles ou vis précontraints);
4. les applications limitées par le flambement, où des colonnes ou des parois minces supportent des contraintes de compression (comme dans l'extrados d'une aile d'avion ou la paroi d'un tube soumis à une surpression externe).

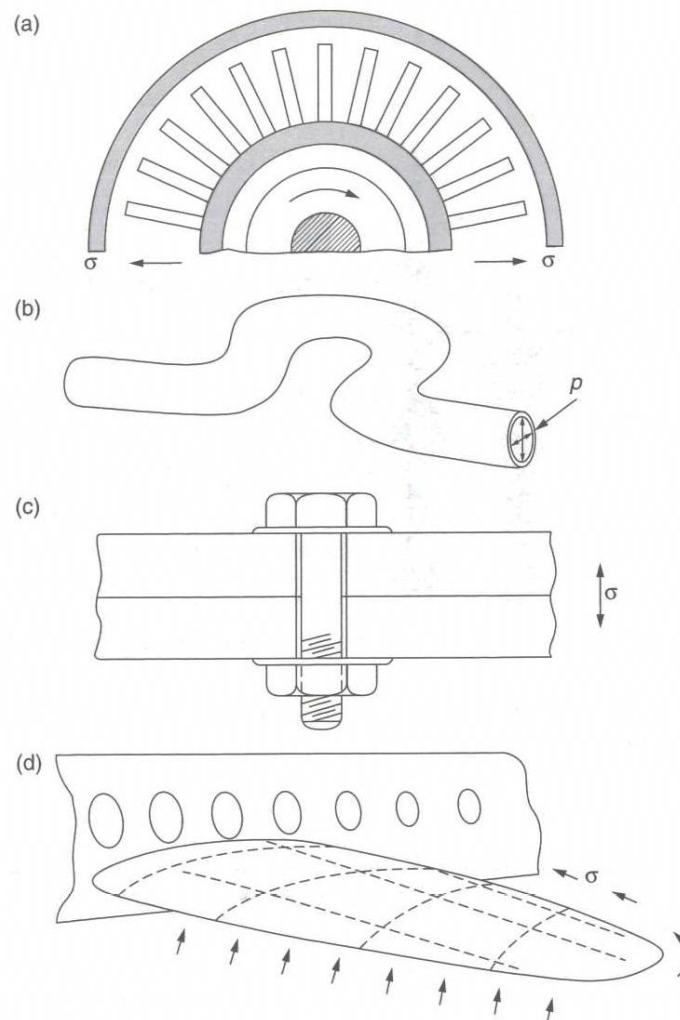


Figure III.3 – Le fluage est critique dans quatre types de conception : (a) existence d'une limite dimensionnelle ; (b) éviter la rupture ; (c) éviter la relaxation et (d) éviter le flambement.

Pour éviter n'importe lequel de ces problèmes, il nous faut des équations constitutives entre d'une part la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ ou la durée de vie en fluage

t_f et d'autre part la contrainte σ et la température de service T . Elles sont exposées ci-dessous.

III.1.1 L'étude du fluage. Les courbes de fluage

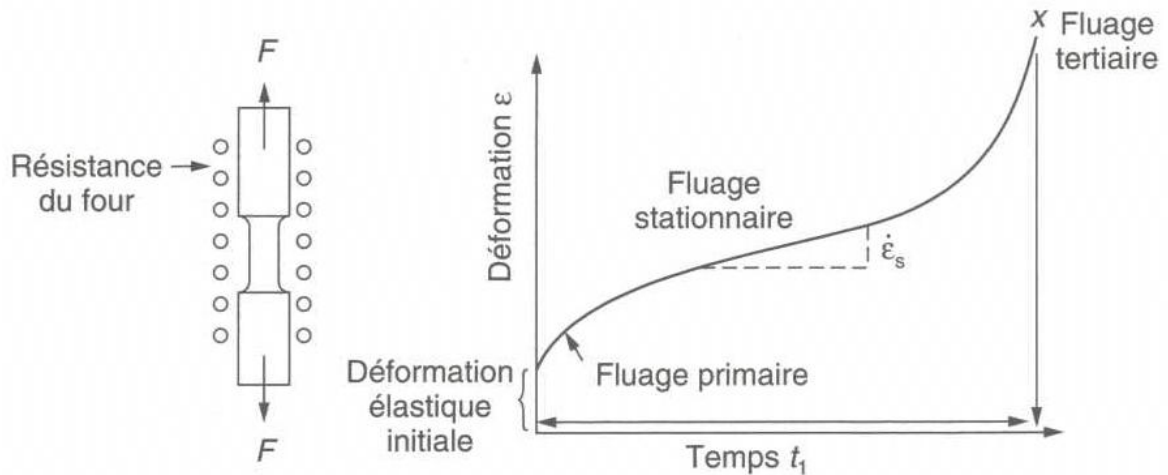


Figure III.4 – Essai de fluage et courbes de fluages.

Les essais de fluage nécessitent un contrôle soigneux de la température. Une méthode classique consiste à placer en compression ou en traction, habituellement sous charge constante, un échantillon dans un four qui impose une température constante. L'allongement est mesuré en fonction du temps. La figure III.4 montre une courbe de résultats typique de ce genre d'essai. Les métaux, les polymères et les céramiques présentent tous en fluage ce type de courbe.

Quoique la déformation élastique initiale et le fluage primaire ne puissent être négligés, ils se produisent rapidement et peuvent traiter approximativement de la même façon que la déformation élastique que l'on autorise à une structure. Mais ensuite, le matériau entre dans le domaine du fluage secondaire, ou stationnaire, et la déformation augmente continûment avec le temps. Quand on veut concevoir une pièce en évitant les inconvénients du fluage, c'est cette accumulation constante de déformation avec le temps qui s'écoule qui nous préoccupera le plus.

En traçant le logarithme du taux de la vitesse stationnaire de déformation viscoplastique $\dot{\epsilon}_s^{vp}$ en fonction du logarithme de la contrainte σ , à une température T donnée, comme le montre la figure III.5, on peut établir que :

$$\dot{\epsilon}_s^{vp} = B\sigma^n \quad (\text{III.4})$$

où l'exposant de fluage n est en général compris entre 3 et 8. Ce type de fluage est dit "en loi puissance" (à basse contrainte σ un régime différent avec $n \approx 1$ est observé. Nous discuterons cette déviation de la loi puissance à faible contrainte dans les prochaines sections, mais n'en dirons pas plus pour l'instant).

En portant le logarithme népérien $\ln(\dot{\epsilon}_s)$ en fonction de l'inverse de la température absolue $1/T$, comme indiqué sur la figure III.6, on trouve que :

$$\dot{\epsilon}_s^{vp} = C \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{III.5})$$

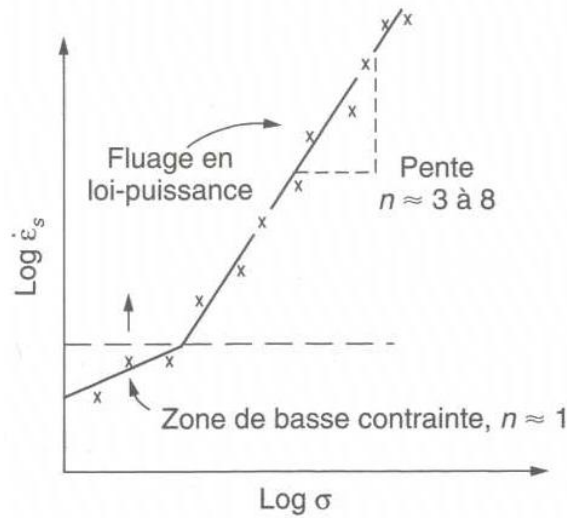


Figure III.5 – Variation de la vitesse de fluage avec la contrainte.

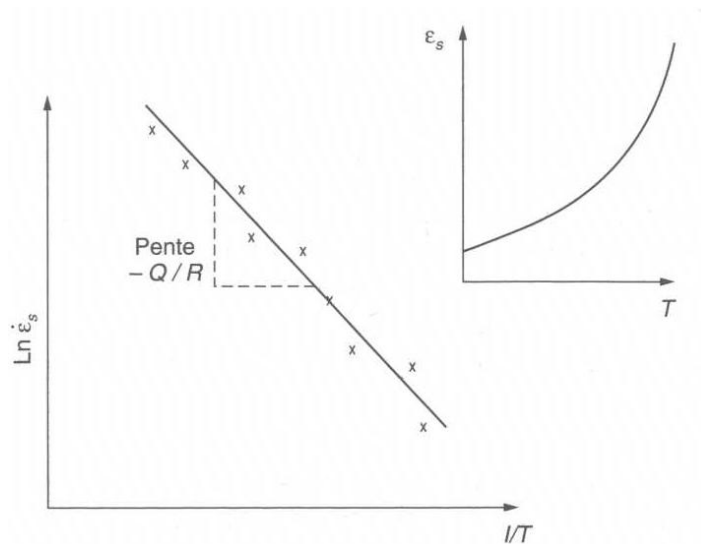


Figure III.6 – Variation de la vitesse de fluage avec la température.

R est ici la constante des gaz parfaits ($8.31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), Q est l'énergie d'activation pour le fluage en joule par mole. Remarquez que la vitesse de fluage augmente exponentiellement avec la température (fenêtre de la figure III.6). Une augmentation de la température d'essai de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ peut doubler la vitesse de fluage.

La combinaison de ces deux dépendances donne en définitive :

$$\dot{\epsilon}_s^{vp} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{III.6}$$

où A est la constante de fluage. Les valeurs des constantes A , n et Q sont caractéristiques du fluage d'un matériau donné : les connaissant, on peut déterminer la vitesse de fluage à toute température et sous toute contrainte. Elles varient d'un matériau à l'autre et doivent être déterminées expérimentalement.

III.1.2 La relaxation par fluage

A déplacement constant, le fluage réduit la contrainte au cours du temps : c'est la relaxation. Les boulons dans les cuves, carters de turbines... doivent être régulièrement resserrés. Les trombones à papier en plastique ne sont pas aussi durables que ceux en acier car, à la longue, ils perdent leur action de serrage des feuilles.

Le temps de relaxation (défini arbitrairement comme le temps nécessaire pour que la contrainte relaxe vers la valeur moitié de sa valeur initiale) peut être calculé comme suit à partir des données de fluage en loi puissance. Considérons une vis qui est serrée dans un composant rigide de telle façon que la contrainte dans son corps soit σ_i . Dans cette géométrie (Figure III.3c) la longueur totale doit demeurer constante, et donc la déformation totale ε^{tot} . Mais la déformation de fluage ε^{vp} peut remplacer une partie de la déformation élastique ε^e et la contrainte peut ainsi relaxer. A chaque instant t , on a la décomposition des déformations :

$$\varepsilon^{tot} = \varepsilon^e + \varepsilon^{vp} \quad (\text{III.7})$$

Mais on a :

$$\varepsilon^e = \frac{\sigma}{E} \quad (\text{III.8})$$

et d'autre part (à température constante) :

$$\dot{\varepsilon}^{vp} = B\sigma^n \quad (\text{III.9})$$

Comme ε^{tot} est constant, nous pouvons dériver l'équation III.7 par rapport au temps, puis substituer les deux autres équations d'où :

$$\frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} = -B\sigma^n \quad (\text{III.10})$$

En intégrant de $\sigma = \sigma_i$, à $t = 0$, jusqu'à $\sigma = \sigma$ à $t = t$, on obtient :

$$\frac{1}{\sigma^{n-1}} + \frac{1}{\sigma_i^{n-1}} = (n-1)BEt \quad (\text{III.11})$$

La figure III.7 illustre la manière dont la déformation élastique initiale $\varepsilon_0^e = \sigma_i/E$ est lentement remplacée par une déformation de fluage, dans le même temps que la contrainte se relaxe. Si par exemple on a affaire à un boulon de l'enveloppe d'un turbogénérateur, il faudra le resserrer périodiquement pour éviter les fuites de vapeur de la turbine. L'intervalle de temps, t_r entre deux serrages peut être estimé par le temps nécessaire pour relaxer la contrainte à la moitié de sa valeur initiale. En prenant $\sigma = \sigma_i/2$, il vient :

$$t_r = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)BE\sigma_i^{n-1}} \quad (\text{III.12})$$

Des valeurs expérimentales de n , A et Q pour le matériau du boulon nous permettent donc de calculer avec quelle fréquence il doit être resserré. Remarquons que trop serrer le boulon n'est d'aucune utilité compte tenu de la chute rapide de t_r , quand σ_i augmente.

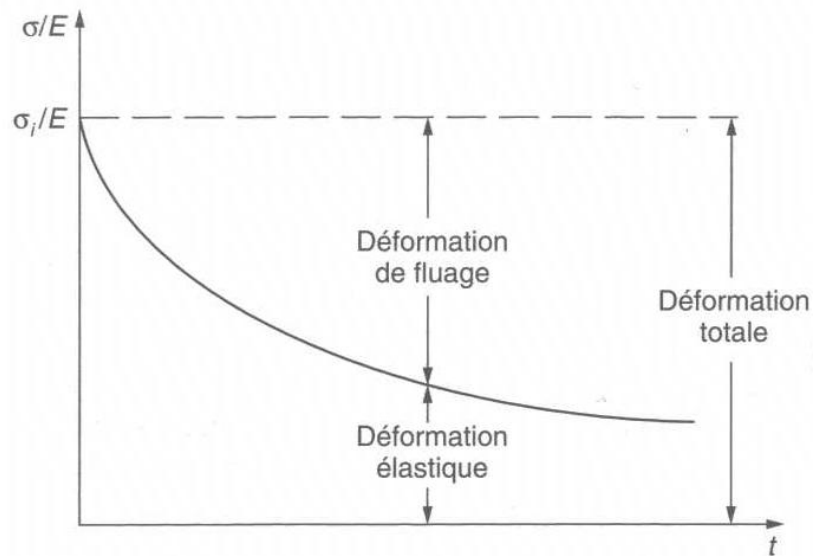


Figure III.7 – Remplacement au cours du temps, à haute température, d'une déformation élastique par une déformation de fluage.

III.1.3 Endommagement et rupture en fluage

Au cours du fluage, l'endommagement sous forme de cavités internes, s'accumule. Il apparaît au début du stade de fluage tertiaire et augmente de plus en plus rapidement par la suite. La forme de la courbe de fluage tertiaire reflète cette accumulation de dommage : au fur et à mesure que les cavités grossissent, la section de l'échantillon diminue et, à charge constante, la contrainte augmente. Comme $\dot{\epsilon}^{vp}$ est proportionnel à σ^n , la vitesse de fluage augmente plus rapidement encore que la contrainte (Figure III.8).

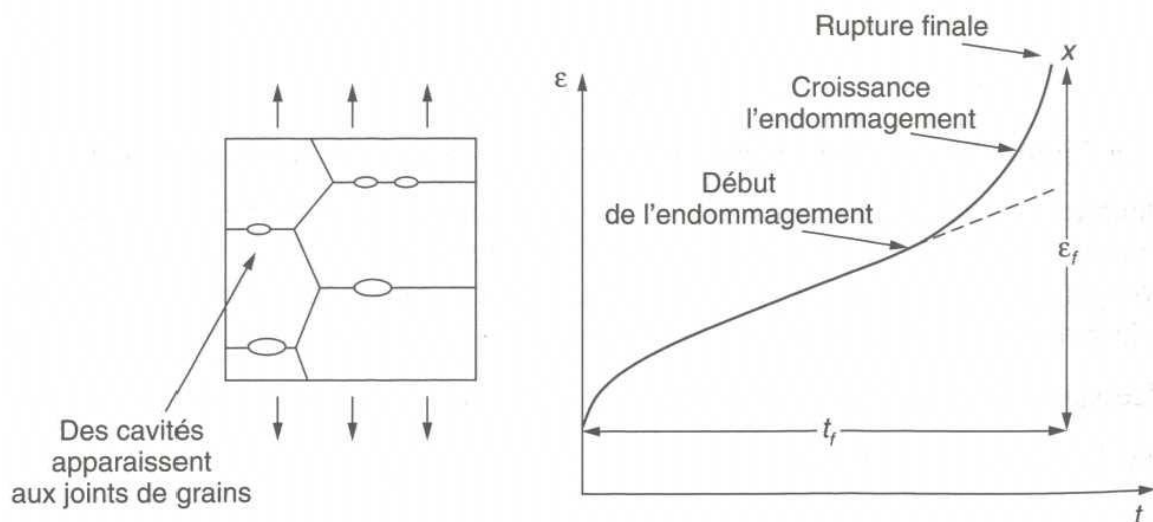


Figure III.8 – Endommagement en fluage.

De façon très naturelle (puisque le fluage engendre endommagement et rupture), la durée de vie en fluage t_f peut être décrite par une équation constitutive qui ressemble

à celle de la vitesse de fluage :

$$t_f = A' \sigma^n \exp\left(+\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{III.13})$$

Où A' , m et Q sont des constantes relatives à la durée de vie en fluage, qui s'obtiennent de la même façon que les précédentes (les signes des exposants s'expliquent par le fait que t_f et $\dot{\varepsilon}^{vp}$ ont des dimensions inverses l'un de l'autre : t_f est un temps, $\dot{\varepsilon}^{vp}$ l'inverse d'un temps).

Pour de nombreux alliages à haute résistance, l'endommagement par fluage apparaît tôt dans leur vie et conduit à la rupture après de faibles déformations (jusqu'à 1 %). Quand on a à concevoir des pièces devant fonctionner à haute température, il faut s'assurer de ce que :

1. la déformation de fluage ε^{vp} pendant la durée de vie prévue à la conception est acceptable ;
2. la ductilité en fluage ε_r^{vp} (déformation à rupture) est suffisante pour admettre la déformation mentionnée précédemment ;
3. le temps de rupture t_r , aux chargement et température de fonctionnement prévus par le concepteur excède la durée d'utilisation prévue (moyennant un facteur de sécurité convenable).

Les temps nécessaires pour la rupture apparaissent habituellement sur les diagrammes de fluage-rupture (Figure III.9) dont l'utilisation est évidente : si vous connaissez la contrainte et la température vous lisez la durée de vie ; si vous avez une conception à réaliser à une certaine température et pour une certaine durée de vie, vous lisez la contrainte à ne pas dépasser en dimensionnant.

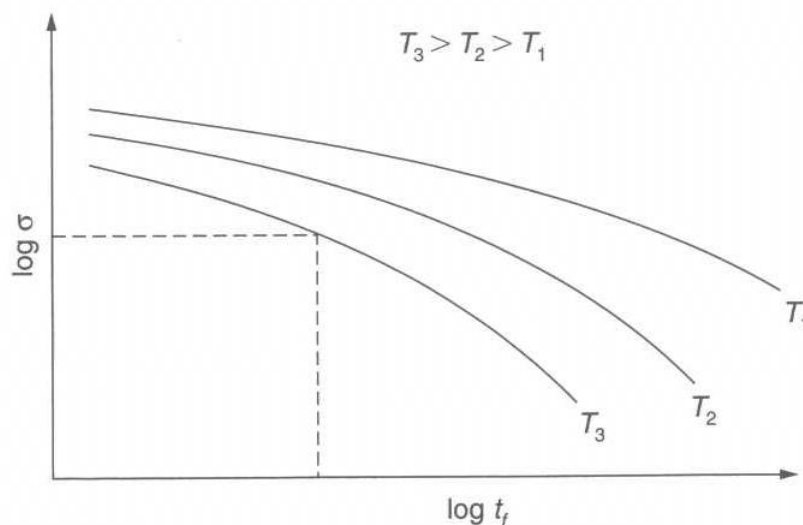


Figure III.9 – Diagramme de fluage-rupture.

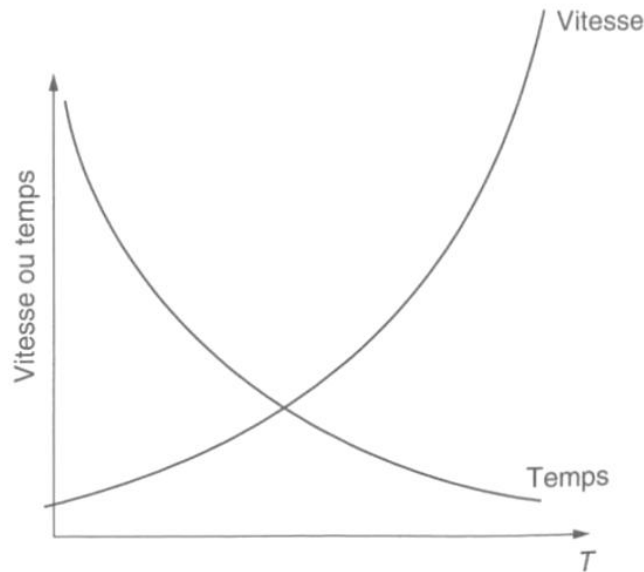


Figure III.10 – Conséquences de la loi d'Arrhenius.

III.2 Théorie cinétique de la diffusion

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la vitesse de fluage stationnaire $\dot{\epsilon}_s^{vp}$, varie avec la température suivant une loi d'Arrhenius :

$$\dot{\epsilon}_s^{vp} = C \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{III.14})$$

Q est ici l'énergie d'activation thermique du fluage (en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou plus couramment en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits et T est la température absolue.

La loi d'Arrhenius s'applique non seulement aux vitesses de fluage, mais à tous les phénomènes thermiquement activés tels que les vitesses d'oxydation, de corrosion ou de diffusion (présente section) et même au taux de multiplication des bactéries et à la vitesse à laquelle le lait tourne à l'aigre. Cette loi signifie que la vitesse du processus (fluage, corrosion, diffusion...) augmente exponentiellement avec la température (ou encore que le temps nécessaire pour avoir une déformation donnée de fluage, ou un taux d'oxydation donné, diminue exponentiellement avec la température) comme l'indique la figure III.10.

Si la vitesse d'un processus qui suit une loi d'Arrhenius est portée en coordonnées logarithmiques en fonction de $1/T$ on obtient une ligne droite dont la pente vaut $-Q/R$ (Figure III.11). La valeur de Q caractérise le mécanisme actif.

Dans cette section nous discutons l'origine de la loi d'Arrhenius et son application à la diffusion. Dans la section suivante nous examinerons les raisons pour lesquelles la vitesse de diffusion contrôle la vitesse de fluage.

III.2.1 La diffusion et la loi de Fick

Avant tout, qu'entendons-nous par diffusion ? Si nous prenons une assiette d'eau et si nous y ajoutons une goutte d'encre, l'encre se répandra dans l'eau. Si l'eau est au

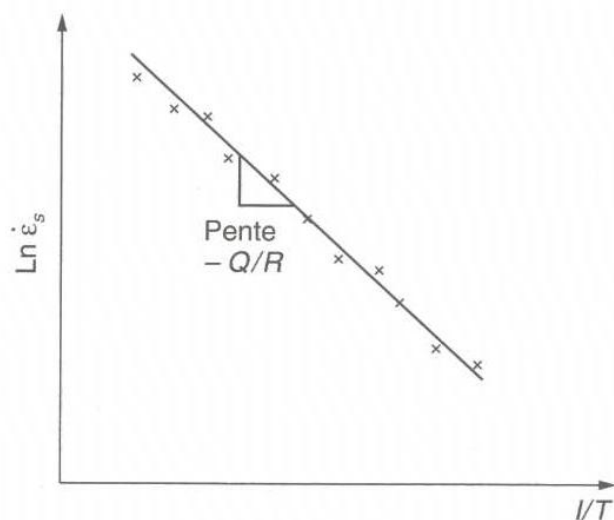


Figure III.11 – Les vitesses de fluage suivent une loi d'Arrhenius.

repos l'étalement de la goutte d'encre résulte du mouvement des "molécules d'encre" s'échangeant au hasard avec les molécules d'eau. Cela se produit de telle manière que les "molécules d'encre" vont depuis les régions où elles sont fortement concentrées vers celles où leur concentration est moindre. Autrement dit, l'encre diffuse en descendant son gradient de concentration. Ce comportement est décrit par la première loi de Fick de la diffusion :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{III.15})$$

J est le nombre de molécules d'encre diffusant le long du gradient de concentration par seconde et par unité d'aire. On l'appelle le flux de molécules (Figure III.12) ; c est la concentration de molécules d'encre dans l'eau, définie comme nombre de molécules d'encre par unité de volume de solution ; D est le coefficient de diffusion de l'encre dans l'eau qui a pour unité des $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

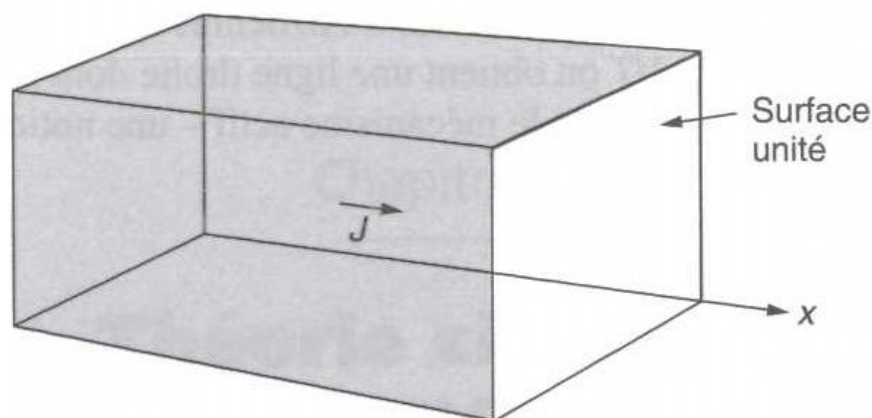


Figure III.12 – Diffusion le long d'un gradient de concentration.

Le comportement diffusif n'est naturellement pas limité à l'encre dans l'eau : il se produit dans n'importe quel liquide, et chose plus remarquable encore, dans les solides

eux-mêmes. Par exemple l'alliage appelé laiton est un mélange de zinc dans le cuivre. La diffusion des atomes de zinc dans le cuivre peut se produire de la même façon que l'encre diffuse dans l'eau. Comme les matériaux de structure sont pour la plupart des solides, nous limiterons notre propos à la diffusion à l'état solide.

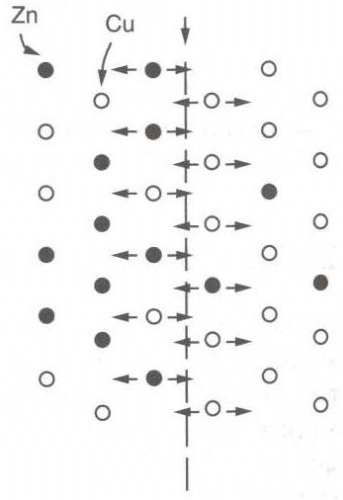


Figure III.13 – Sauts atomiques au travers d'un plan.

Physiquement la diffusion se produit parce que, même dans un solide, les atomes peuvent se déplacer, sauter d'un site atomique à l'autre. La figure III.13 montre un solide présentant un gradient de concentration d'atomes "noirs" : ils sont plus nombreux à gauche de la ligne pointillée qu'à droite. Si les sauts au travers de la ligne se produisent au hasard, il y aura un flux net d'atomes noirs allant de la gauche vers la droite (simplement parce qu'il y en a plus à gauche susceptibles de sauter) et bien sûr aussi un flux net d'atomes blancs de la droite vers la gauche. Nous allons maintenant analyser ces flux de façon plus détaillée pour déduire la loi de Fick.

Les atomes dans un solide vibrent autour de leur position moyenne avec une fréquence ν (typiquement de 10^{13} s^{-1}). Le réseau cristallin définit ces positions moyennes. A une température T l'énergie moyenne (cinétique plus potentielle) d'un atome est $3kT$ où k est la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.atome}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Mais c'est là seulement l'énergie moyenne.

Comme les atomes vibrent, ils s'entrechoquent et transfèrent continuellement de l'énergie de l'un à l'autre. Bien que l'énergie moyenne soit $3kT$, il y a à chaque instant une probabilité non nulle qu'un atome ait plus ou moins d'énergie que cette quantité. Une très petite fraction en a beaucoup plus à un instant donné, assez, en fait, pour pouvoir sauter d'un site atomique à un site voisin. On peut montrer en mécanique statistique que la probabilité p pour un atome d'avoir à chaque instant une énergie $\geq q$ est :

$$p = \exp\left(-\frac{q}{kT}\right) \quad (\text{III.16})$$

Montrons maintenant comment cette expression s'applique à la diffusion du zinc dans le cuivre par exemple. Considérons dans le laiton deux plans cristallins adjacents ayant deux concentrations en zinc légèrement différentes, comme la figure III.14 l'illustre de façon exagérée. Appelons ces deux plans A et B . Pour que le zinc diffuse

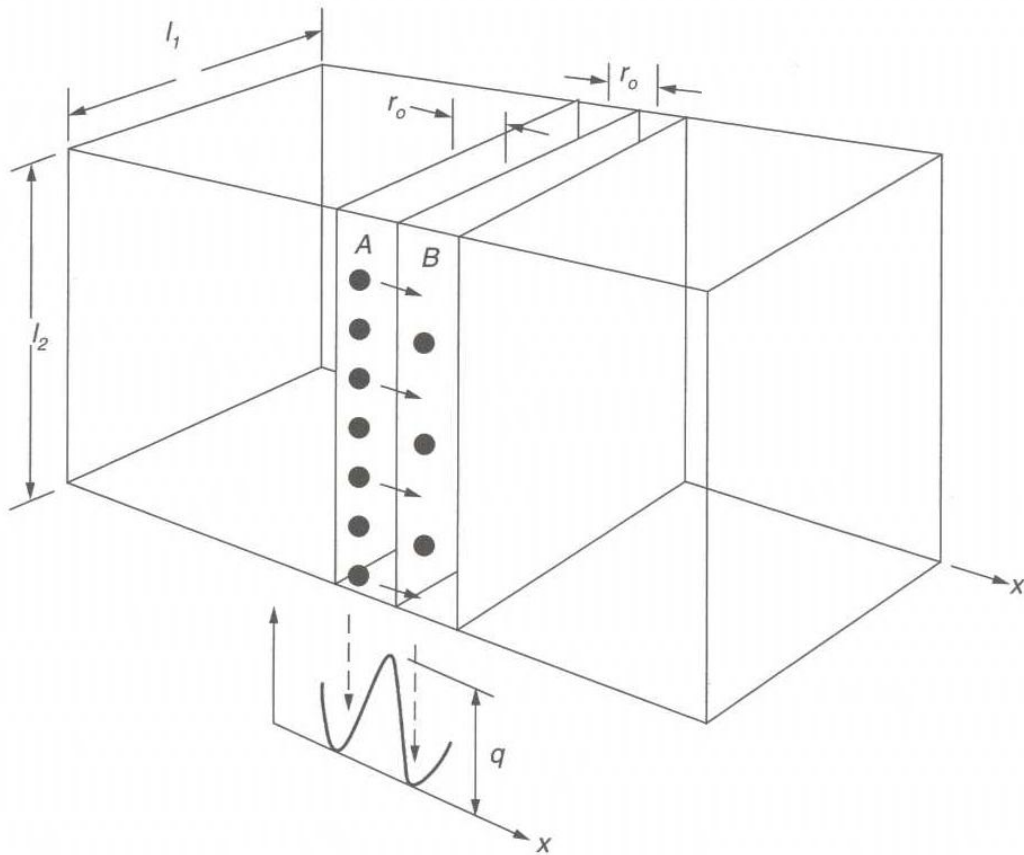


Figure III.14 – La diffusion résulte du franchissement par les atomes d’une barrière énergétique q .

de A vers B , en descendant le gradient de concentration, les atomes de zinc doivent “se faufiler” entre les atomes de cuivre (ceci est une vision très simpliste que nous aurons à raffiner plus loin). Une autre façon d’exprimer cela est de dire qu’ils doivent franchir une barrière énergétique de hauteur q , comme indiqué sur la figure III.14. Si maintenant n_A est le nombre d’atomes de zinc de la couche A , ceux qui ont assez d’énergie pour franchir la barrière énergétique de A vers B sont en nombre :

$$n_A \cdot p = n_A \cdot \exp\left(-\frac{q}{kT}\right) \quad (\text{III.17})$$

Pour que ces atomes franchissent effectivement la barrière de A vers B , il faut bien sûr qu’ils bougent dans la bonne direction. Le nombre de fois par seconde où un atome de zinc de A oscille vers B est $\approx \nu/6$ (il y a six directions possibles de vibration à trois dimensions pour les atomes de zinc, et une seule va de A vers B). Donc le nombre d’atomes qui sautent effectivement de A vers B par seconde est :

$$\frac{\nu}{6} n_A \cdot \exp\left(-\frac{q}{kT}\right) \quad (\text{III.18})$$

Mais, pendant le même temps, quelques atomes de zinc vont en sens inverse. De façon équivalente, si n_B est le nombre d’atomes de zinc dans la couche B , le nombre d’atomes de zinc par seconde franchissant la barrière énergétique de B vers A est :

$$\frac{\nu}{6} n_B \cdot \exp\left(-\frac{q}{kT}\right) \quad (\text{III.19})$$

Donc le nombre net d'atomes de zinc franchissant la barrière d'énergie de A vers B , c'est-à-dire en descendant le gradient de concentration, par seconde, est :

$$\frac{\nu}{6} (n_A - n_B) \cdot \exp\left(-\frac{q}{kT}\right) \quad (\text{III.20})$$

L'aire de la surface qu'ils traversent vaut $I_1 \cdot L_2$, de sorte que le flux d'atomes est, d'après notre définition :

$$J = \frac{\nu}{6l_1l_2} (n_A - n_B) \cdot \exp\left(-\frac{q}{kT}\right) \quad (\text{III.21})$$

Par définition de la concentration nous avons :

$$c_A = \frac{n_A}{l_1l_2r_0}, \quad \text{et} \quad c_B = \frac{n_B}{l_1l_2r_0} \quad (\text{III.22})$$

Où c_A et c_B sont les concentrations en zinc en A et B et r_0 le rayon atomique. En remplaçant n_A et n_B dans l'équation (III.21), on obtient :

$$J = J = \frac{\nu}{6} r_0 (c_A - c_B) \cdot \exp\left(-\frac{q}{kT}\right) \quad (\text{III.23})$$

Mais $-(c_A - c_B)/r_0$ n'est autre que le gradient de concentration $\partial c/\partial x$. La quantité q est d'un ordre de grandeur beaucoup trop petit et il est plus commode d'utiliser les quantités plus grandes $Q = \mathcal{N}_a \cdot q$ et $R = \mathcal{N}_a \cdot k$, où \mathcal{N}_a est le nombre d'Avogadro. La quantité $\nu r_0^2/6$ est habituellement notée D_0 . Avec ces notations, l'équation (III.23) se ramène à :

$$J = -D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (\text{III.24})$$

On voit clairement qu'il s'agit là simplement de la loi de Fick avec un coefficient de diffusion D donné par une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{III.25})$$

D , est une constante qui a pour unité le $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Remarque III.1 Cette façon d'écrire D met clairement en évidence la dépendance exponentielle de D avec la température et exprime de façon commode l'énergie d'activation en joules par mole d'atomes diffusant plutôt que par atome diffusant. Le point crucial de l'équation (III.25) est que la dépendance exponentielle de D avec la température est formellement identique à la dépendance en température de $\dot{\epsilon}_s^{vp}$, que nous essayons d'expliquer.

III.2.2 Valeurs numériques de coefficients de diffusion

On mesure habituellement les coefficients de diffusion en déposant une fine couche d'isotope radioactif de l'espèce diffusante sur le matériau massif (par exemple, de zinc radioactif sur le cuivre). On maintient pendant une durée déterminée à la température de diffusion, durée pendant laquelle l'isotope radioactif diffuse dans la masse. On

refroidit alors l'échantillon et on lui fait subir des polissages successifs; en mesurant la radioactivité résiduelle, on en déduit la concentration en isotope en fonction de la profondeur. A partir du profil de diffusion on calcule D_0 et Q .

La littérature donne D_0 et Q pour divers atomes diffusant dans les métaux et céramiques. Le tableau III.2 donne quelques valeurs parmi les plus utiles. On observe aussi de la diffusion dans les polymères et les composites, mais encore peu de données fiables sont disponibles.

Table III.2 – Données pour la diffusion en volume.

Matériau	D_0 (m^2s^{-1})	Q ($kJ \cdot mol^{-1}$)	Q/RT_f
Métaux CC			
Tungstène	$5,0 \cdot 10^{-4}$	585	19,1
Molybdène	$5,0 \cdot 10^{-5}$	405	14,9
Tantale	$1,2 \cdot 10^{-5}$	413	16,9
Fer – alpha	$2,0 \cdot 10^{-4}$	251	16,6
Métaux hexagonaux			
Zinc	$1,3 \cdot 10^{-5}$	91,7	15,9
Magnésium	$1,0 \cdot 10^{-4}$	135	17,5
Titane	$8,6 \cdot 10^{-10}$	150	9,3
Métaux CFC			
Cuivre	$2,0 \cdot 10^{-5}$	197	17,5
Aluminium	$1,7 \cdot 10^{-4}$	142	18,3
Plomb	$1,4 \cdot 10^{-4}$	109	21,8
Fer – gamma	$1,8 \cdot 10^{-5}$	270	17,9
Oxydes			
MgO	$1,4 \cdot 10^{-6}$	460	17,7
Al_2O_3	$3,0 \cdot 10^{-2}$	556	28,0
FeO	$1,0 \cdot 10^{-2}$	326	23,9
Diffusion interstitielle dans le fer			
C dans Fe α	$2,0 \cdot 10^{-6}$	84	5,6
C dans Fe γ	$2,3 \cdot 10^{-5}$	147	9,7
N dans Fe α	$3,0 \cdot 10^{-7}$	76	5,1
N dans Fe γ	$9,1 \cdot 10^{-5}$	168	11,6
H dans Fe α	$1,0 \cdot 10^{-7}$	14	1,0

La dernière colonne du Tableau III.2 donne l'énergie d'activation normalisée Q/RT_f , où T_f est la température de fusion (en kelvin). On peut voir que pour une classe donnée de matériaux (par exemple les métaux CFC, ou les oxydes réfractaires) le coefficient pré-exponentiel de diffusion D_0 qui est la grandeur importante en fluage, est presque constant; l'énergie d'activation est proportionnelle à la température de fusion donc Q/RT_f est aussi une constante (ce qui explique pourquoi les propriétés de fluage sont liées à la température de fusion). En conséquence, beaucoup de problèmes de diffusion peuvent être résolus de façon approchée à l'aide des données du tableau III.3, qui donne les valeurs moyennes de D_0 et Q/RT_f pour différentes classes de matériaux.

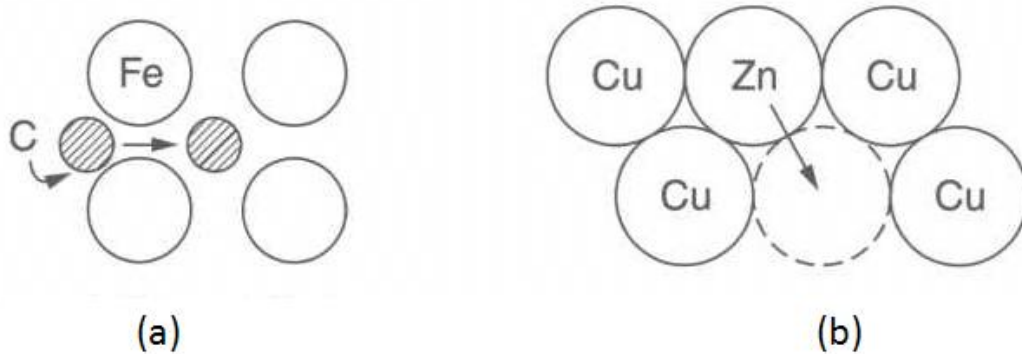
Table III.3 – Valeurs moyennes de D_0 et Q/RT_f , pour : différentes classes de matériaux.

Classe de matériau	D_0 (m^2s^{-1})	Q/RT_f
Métaux CC (W, Mo, Fe au dessous de 911°C, etc.)	$1,6 \cdot 10^{-4}$	17,8
Métaux hexagonaux (Zn, Mg, Ti, etc.)	$5 \cdot 10^{-5}$	17,3
Métaux CFC (Cu, Al, Ni, Fe au dessus de 911°C, etc.)	$5 \cdot 10^{-5}$	18,4
Halogénures alcalins (NaCl, LiF, etc.)	$2,5 \cdot 10^{-3}$	22,5
Oxydes (MgO, FeO, Al_2O_3 , etc.)	$3,8 \cdot 10^{-4}$	23,4

III.2.3 Mécanisme de diffusion

Dans notre discussion jusqu'à présent, nous n'avons pas abordé les mécanismes atomiques par lesquels les atomes diffusent dans un solide. Il y a plusieurs possibilités pour cela. Par souci de simplicité nous nous limiterons aux solides cristallins, quoique bien sûr la diffusion se produise aussi dans les solides amorphes, par des mécanismes similaires.

III.2.3.1 Diffusion en volume : diffusion interstitielle et diffusion lacunaire

**Figure III.15** – a) Diffusion interstitielle; b) Diffusion Lacunaire.

La diffusion dans le volume d'un cristal peut se produire par deux mécanismes.

- Le premier est la diffusion interstitielle. Les atomes dans tout cristal présentent entre eux des emplacements vides, ou interstices, et de petits atomes en solution peuvent diffuser en se faufilant entre les atomes d'un site interstitiel à un autre, quand ils possèdent assez d'énergie (Figure III.15a). Le carbone, atome de petite taille, diffuse de cette manière dans l'acier. En fait, C, O, N, B, H, diffusent de façon interstitielle dans la plupart des cristaux. Ces atomes de petite taille diffusent très rapidement. Ceci est reflété par leur valeur exceptionnellement faible de Q/RT_f , visible dans la dernière colonne du tableau III.2.
- Le deuxième mécanisme est la diffusion lacunaire. Quand le zinc diffuse dans le laiton, par exemple, l'atome de zinc (de taille comparable à l'atome de cuivre) ne peut trouver place en site interstitiel; le zinc doit attendre qu'une lacune,

c'est-à-dire un site cristallin non occupé, vient à son voisinage pour pouvoir diffuser. C'est le mécanisme le plus fréquent de diffusion dans les cristaux (Figure III.15b).

III.2.3.2 Chemins de diffusion rapide : diffusion aux joints de grains et dans le cœur des dislocations

La diffusion en volume dans les cristaux peut être parfois court-circuitée par la diffusion le long des joints de grains ou des cœurs de dislocations. Le joint de grains se comporte comme un canal plan large de deux distances interatomiques environ, avec un coefficient de diffusion qui peut localement être 10^6 fois plus grand que celui du volume (Figure III.16).

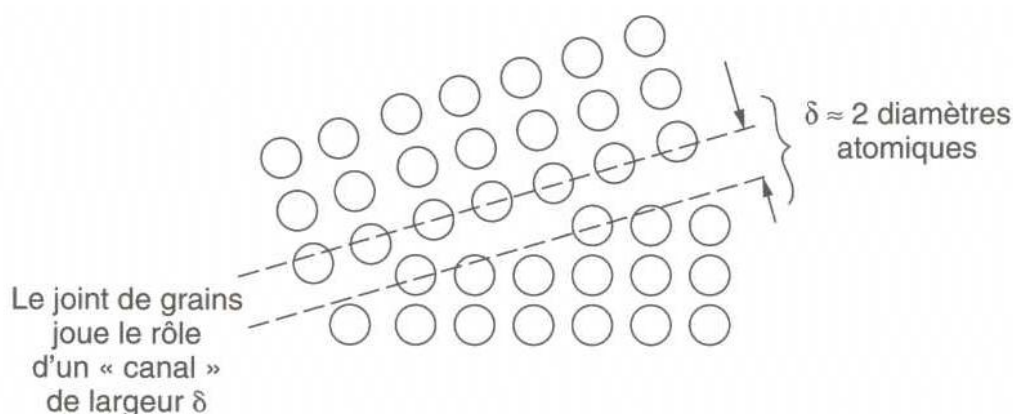


Figure III.16 – a) Diffusion interstitielle ; b) Diffusion lacunaire.

De même le cœur des dislocations peut se comporter comme un “tube” de grande conductivité pour les atomes diffusants, de section de l'ordre de $(2b)^2$, b étant la distance interatomique (norme du vecteur de Burgers, Figure III.17). Bien sûr leur contribution au flux de diffusion dépend aussi de la densité de joints de grains ou de dislocations : si les grains sont petits et les dislocations nombreuses leur contribution au flux total de diffusion peut être très importante.

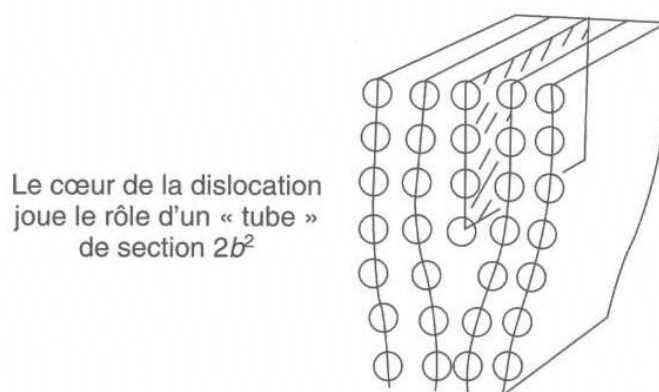


Figure III.17 – Diffusion de cœur de dislocation.

Remarque III.2 (Une approximation utile) *Comme le coefficient de diffusion D est en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$, la quantité $\sqrt{D \times \text{temps}}$ (en secondes) s'exprime en mètres. La longueur constitue en fait un bon ordre de grandeur de la distance sur laquelle les atomes diffusent pendant la durée t . La démonstration de ce résultat fait intervenir la diffusion non-stationnaire (seconde loi de Fick de la diffusion) et nous ne la donnerons pas ici. Cependant, l'approximation :*

$$X = \sqrt{D.t} \quad (\text{III.26})$$

est un résultat très utile pour estimer les distances de diffusion dans beaucoup de cas.

III.3 Mécanismes de fluage

Nous avons montré que quand un matériau est mis sous chargement mécanique à haute température, il flue, c'est-à-dire qu'il se déforme continûment et de façon permanente sous une contrainte plus faible que celle qui causerait une déformation plastique dans un essai conventionnel de traction ou de compression. Pour comprendre comment obtenir des matériaux plus résistants à la déformation et à la rupture en fluage, nous devons examiner comment le fluage et la rupture par fluage se traduisent au niveau atomique, c'est-à-dire que nous devons identifier et comprendre les mécanismes du fluage.

Il y a deux mécanismes de fluage : le fluage par les dislocations (qui donne le comportement en loi puissance) et le fluage par diffusion (qui donne la loi linéaire de fluage visqueux). Pour les deux mécanismes la diffusion est d'habitude le phénomène limitant, et donc les deux suivent une loi d'Arrhenius. La rupture par fluage est produite, elle aussi, par diffusion. La diffusion devient appréciable aux alentours de $0.3 T_f$, c'est pourquoi les matériaux commencent à fluer au-dessus de cette température.

III.3.1 Fluage par les dislocations (loi puissance)

Comme nous l'avons vu, un matériau subit une déformation plastique quand la contrainte appliquée est suffisante pour que les dislocations soient mises en mouvement. A ce mouvement peuvent s'opposer :

- la friction intrinsèque du réseau ;
- les obstacles extrinsèques (par exemple les atomes en solution solide, les précipités formés à partir des atomes non dissous, ou les autres dislocations).

La diffusion des atomes peut aider à libérer les dislocations de leurs obstacles et c'est le mouvement de ces dislocations libérées, sous l'effet de la contrainte appliquée, qui produit le fluage par dislocations.

Comment se passe ce désancrage ? Considérons le cas d'une dislocation bloquée sur son plan de glissement à cause d'un précipité qui obstrue le passage (Figure III.18). La force de glissement ($\tau.b$ par unité de longueur) est équilibrée par la réaction f_0 du précipité. Mais à moins que la dislocation ne s'appuie sur le précipité précisément en son plan médian (ce qui est improbable) il existe une composante de force $\tau.b.\tan\theta$, qui tend à faire monter la dislocation hors de son plan de glissement.

La dislocation ne peut "glisser" vers le haut par cisaillement de plans atomiques - la géométrie du cristal s'y oppose - mais la dislocation peut bouger quand même vers le

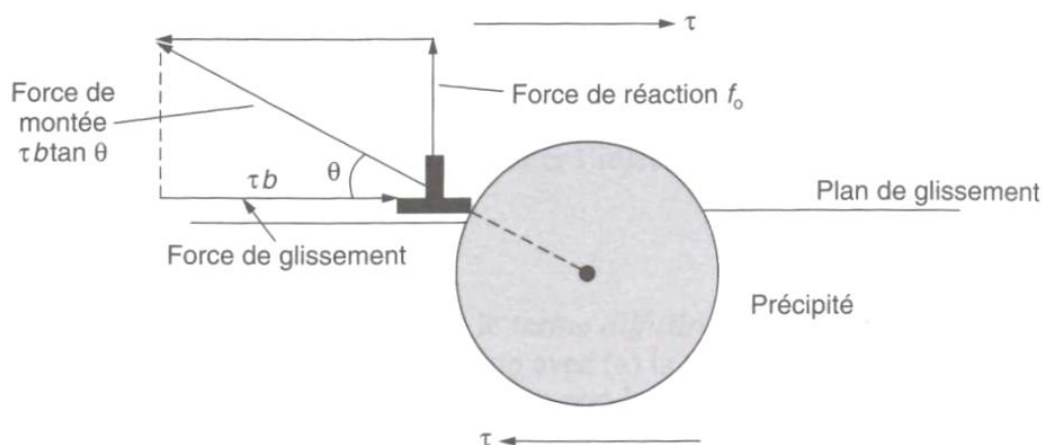


Figure III.18 – Force de montée sur une dislocation.

haut si les atomes à la base du demi-plan supplémentaire migrent par diffusion (Figure III.19). Nous avons déjà rencontré la loi de Fick où la force motrice pour la diffusion venait de différences de concentration. Une force mécanique peut avoir exactement le même effet et c'est ce qui chasse les atomes par diffusion loin de la dislocation dans le champ de contrainte, rongant ainsi peu à peu son demi-plan supplémentaire jusqu'à ce qu'il puisse contourner le précipité. Ce processus s'appelle la montée, et comme il exige de la diffusion, il ne peut se produire qu'à des températures supérieures à $0.3T_f$ environ. Aux basses températures (de 0.3 à $0.5 T_f$) la diffusion par le cœur de la dislocation est le mécanisme dominant, à des températures plus élevées c'est la diffusion de volume (Figure III.19).

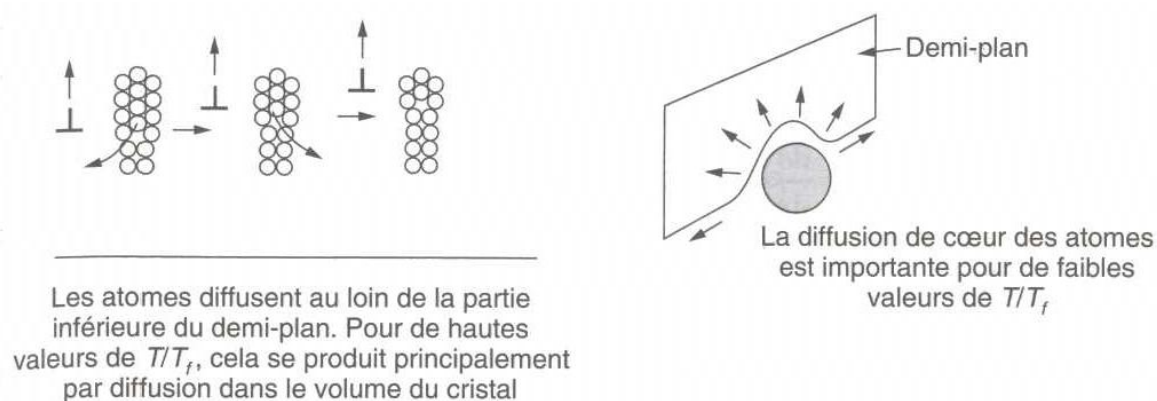


Figure III.19 – Comment la diffusion conduit à la montée.

Ce mécanisme de montée débloque les dislocations ancrées sur des précipités et glissement peut ensuite continuer (Figure III.20). Un comportement similaire a lieu dans le cas d'ancrage par des atomes de soluté ou par d'autres dislocations. Bien sûr, la dislocation débloquée glisse jusqu'à rencontrer d'autres obstacles et le même mécanisme doit se répéter. Ceci explique la nature continue et progressive du fluage ; et le rôle de la diffusion avec le coefficient de diffusion $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ explique la dépendance

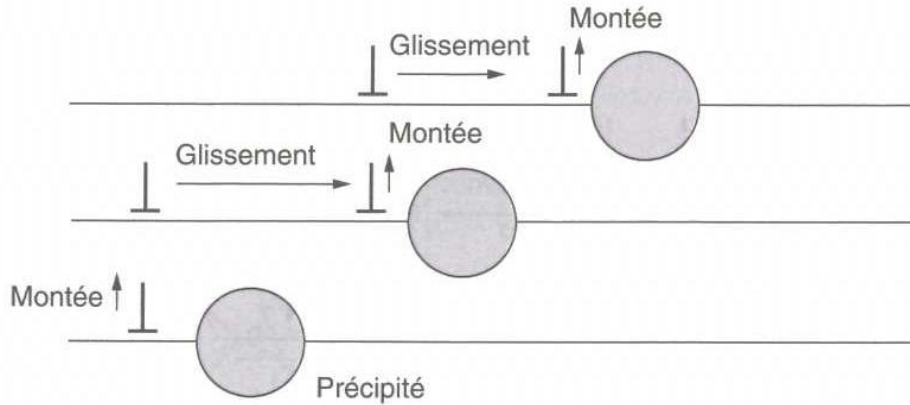


Figure III.20 – Comment la séquence montée/glisement conduit au fluage.

en température de la vitesse de fluage :

$$\dot{\varepsilon}_s^{vp} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{III.27})$$

La dépendance en contrainte de la vitesse de fluage est due évidemment à la force de montée. Plus σ est élevée, plus la force de montée $\tau.b.\tan\theta$ est grande, plus nombreuses sont les dislocations désancrées par seconde, plus rapide est leur vitesse de glissement et plus la vitesse de déformation globale est importante.

III.3.2 Fluage diffusionnel

Quand la contrainte est diminuée, la vitesse de fluage en loi puissance diminue rapidement (souvenons-nous que n vaut entre 3 et 5). Mais le fluage ne s'arrête pas, autre mécanisme prend le relais. Comme le montre la figure III.21, la contrainte appliquée peut être relaxée par l'élongation des grains ; ici σ joue à nouveau le rôle d'une force motrice mécanique, cette fois pour la diffusion des atomes depuis certains joints de grains en direction d'autres, sans intervention des dislocations.

A T/T_f élevé cette diffusion se produit dans le volume du cristal lui-même. La vitesse de fluage est alors proportionnelle au coefficient de diffusion D (voir les données du tableau III.2), et à la contrainte σ (car σ est la force motrice de diffusion de la même manière que $\partial c/\partial x$ dans la loi de Fick) ; en outre, la vitesse de fluage varie comme $1/d^2$ où d est la taille de grain (car plus d est grand, plus la matière doit diffuser sur de longues distances) :

$$\dot{\varepsilon}_s^{vp} = C \frac{D\sigma}{d^2} = \frac{C'\sigma \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)}{d^2} \quad (\text{III.28})$$

où C et $C' = C.D_0$ sont des constantes.

A T/T_f plus faible, quand la diffusion de volume est trop lente, la diffusion de joint de grains devient prédominante mais la vitesse de fluage demeure proportionnelle à σ . Pour éviter que des cavités n'apparaissent entre les grains, ce processus nécessite aussi un glissement aux joints de grains.

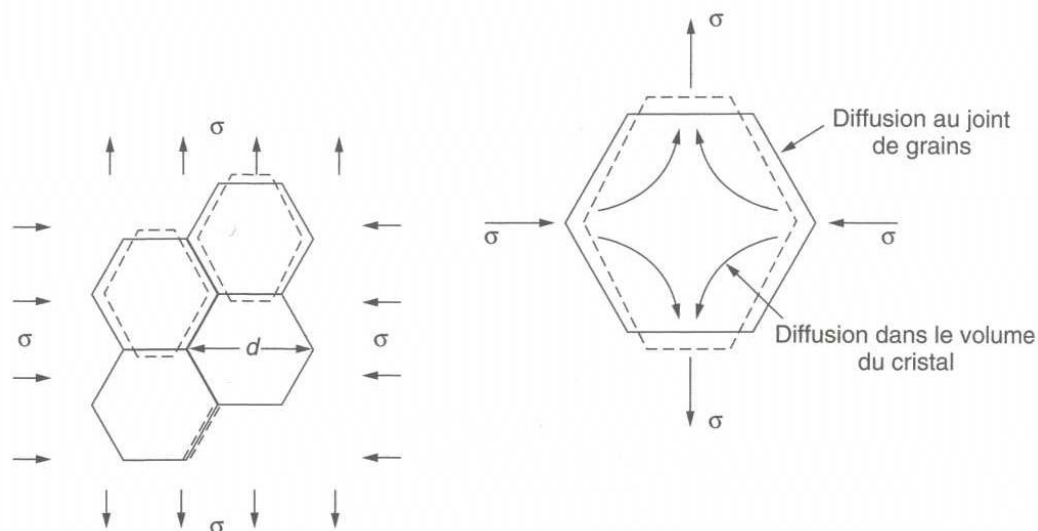


Figure III.21 – Comment a lieu le fluage par diffusion.

III.3.3 Cartes de mécanismes de déformation

Cette compétition entre différents mécanismes est résumée de façon commode par les cartes de mécanismes de déformation (Figure III.22 et III.23). Elles montrent dans quelles gammes de contrainte et de température (Figure III.22) ou de contrainte et de vitesse de déformation (Figure III.23) quel type de fluage est attendu (elles indiquent aussi les domaines de déformation plastique ou de déformation élastique). De tels diagrammes sont disponibles pour de nombreux métaux et céramiques et constituent un résumé pratique des comportements en fluage, utile quand on veut choisir un matériau pour des applications à haute température.

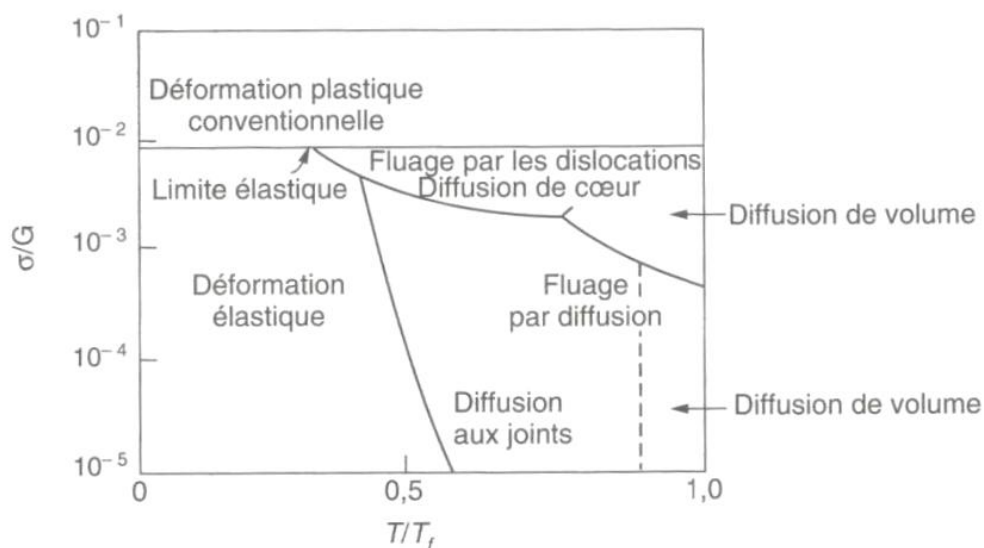


Figure III.22 – Mécanismes de déformation à différentes températures et différentes contraintes.

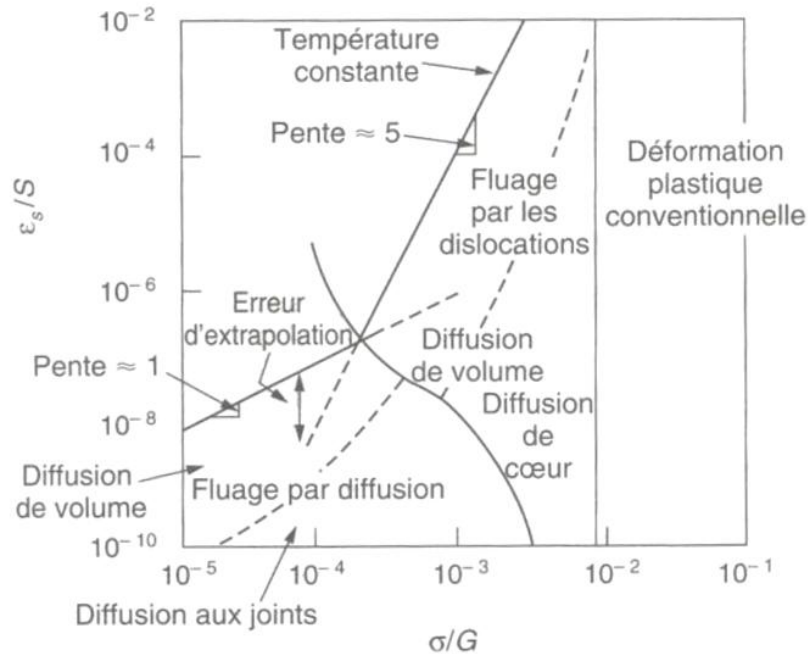


Figure III.23 – Mécanismes de déformation pour différentes contraintes et différentes vitesses de déformation.

III.3.4 Rupture par fluage

Nous avons vu que la diffusion est à l'origine du fluage. Elle peut aussi conduire à la rupture par fluage. Si on étire suffisamment n'importe quel objet, il finira par se rompre. On pourrait penser qu'un matériau qui peut fluer - comme de la guimauve - pourra s'étirer beaucoup avant de casser, mais c'est rarement vrai pour des matériaux cristallins. En réalité, la rupture par fluage (en traction) peut se produire pour des déformations étonnamment faibles, souvent de 2 à 5 %, par le mécanisme illustré sur la figure III.24. Des cavités apparaissent dans les joints de grains orientés perpendiculairement à la contrainte de traction. Ce sont précisément les joints vers lesquels les atomes diffusent lors du fluage diffusionnel, en provenance des autres joints parallèles à la traction. Mais si les joints en traction contiennent des cavités, celles-ci agissent à leur tour comme des sources d'atomes et leur taille croît. Les cavités ne peuvent pas transmettre la charge appliquée, de sorte que la contrainte s'accroît sur le reste des parties intactes du joint, et les cavités croissent de plus en plus vite jusqu'à ce que finalement (crac!) elles se rejoignent.

La durée de vie de la pièce - son temps à la rupture t_r - est reliée à la vitesse à laquelle il flue. En règle générale :

$$\dot{\epsilon}_s^{vp} \cdot t_r = C \quad (\text{III.29})$$

où C est une constante de l'ordre de 0.1. Ainsi, quand on connaît la vitesse de fluage, la durée de vie peut être estimée.

Remarque III.3 (Essais accélérés) *De nombreuses pièces de structure (comme les longrines dans les fours, les tubes de surchauffeurs, les réacteurs à haute température*

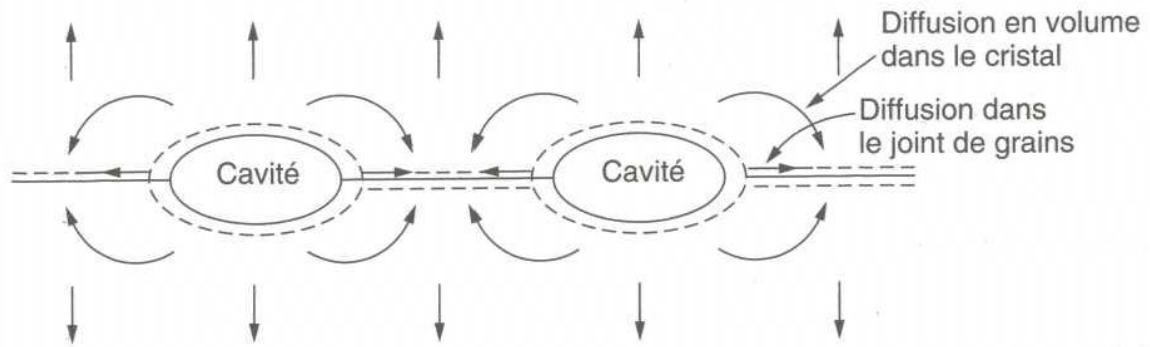


Figure III.24 – Croissance de cavités par diffusion dans les joints de grains.

dans les usines chimiques) sont conçues, pour supporter des charges modérées en fluage pendant de longues durées (disons 20 ans) sans rupture. Les charges ou les pressions qu'elles peuvent supporter en toute sécurité sont calculées par des méthodes comme celles que nous venons de décrire. Mais il y a des risques. On voudrait bien pouvoir tester de nouveaux matériaux pour ce type d'applications sans avoir à effectuer des essais de fluage qui durent 20 ans ou plus. Il est alors tentant d'accélérer les essais en augmentant la charge pour avoir un fluage mesurable sur un essai de courte durée. Si cette démarche nous conduit à traverser une des frontières des domaines entre les différents mécanismes, l'extrapolation des résultats de nos essais aux conditions de fonctionnement posera problème. Les extrapolations des lois puissance du fluage seront mises en défaut comme indiqué figure III.23). Alors, attention aux changements de mécanismes pour les extrapolations à long terme !

III.4 Matériaux résistants au fluage

III.4.1 Concevoir des métaux ou des céramiques devant résister au fluage en loi puissance

Règle III.1 Si vous avez à sélectionner ou même à concevoir un matériau résistant au fluage en loi puissance, les critères à appliquer sont (à partir des idées des sections précédentes) :

1. choisissez un matériau à point de fusion élevé, puisque la diffusion et donc la vitesse de fluage augmentent avec T/T_f ;
2. utilisez des alliages en solution solide ou en précipitation pour multiplier les obstacles au mouvement des dislocations autant qu'il est possible ; les précipités doivent être bien sûr stables à la température de service ;
3. choisissez si possible un matériau à forte friction intrinsèque de réseau : des liaisons covalentes (comme dans de nombreux oxydes et silicates, dans le carbure de silicium, le nitrure de silicium et les composés proches).

C'est parce qu'ils satisfont à ces critères que les matériaux utilisés pour leur bonne

tenue en fluage remplissent leur rôle.

III.4.2 Concevoir des métaux ou des céramiques devant résister au fluage diffusif

Règle III.2 *Le fluage diffusif est important quand les grains sont petits (ce qui est souvent le cas dans les céramiques) et quand la pièce est soumise à de faibles chargements à haute température. Pour choisir un matériau résistant dans ces conditions il faut :*

1. *sélectionner un matériau avec une température de fusion élevée ;*
2. *s'arranger pour avoir les grains les plus gros possibles - les meilleurs étant les monocristaux - de façon que les distances de diffusion soient élevées et la diffusion aux joints non significative ;*
3. *avoir une précipitation intergranulaire susceptible d'empêcher le glissement aux joints.*

Les alliages métalliques sont généralement conçus pour résister au fluage en loi puissance : le fluage diffusif est rarement pris en compte. Une exception d'importance est la gamme d'alliages à solidification directionnelle (DS) : des techniques spécifiques y sont utilisées pour obtenir de très gros grains.

Par ailleurs, souvent les céramiques se déforment de manière prépondérante par un mécanisme de fluage diffusif (parce que les grains sont de petite taille et que la friction intrinsèque de réseau importante supprime le fluage en loi puissance). Des traitements thermiques adaptés pour accroître la taille de grain peuvent améliorer leur résistance au fluage.

III.4.3 Sélection des matériaux pour résister au fluage

Les grandes classes d'applications industrielles tendent à être associées à certaines gammes de températures caractéristiques. Il y a la gamme cryogénique, depuis -273°C jusqu'à l'ambiante, associée à l'utilisation des gaz liquéfiés, comme l'hydrogène, l'oxygène ou l'azote. Il y a le régime voisin de la température ambiante (entre -20°C et $+150^{\circ}\text{C}$) associé à la construction mécanique traditionnelle et au génie civil : les appareils domestiques, les accessoires de sport, les structures d'avions et les constructions de logements en sont des exemples. Au-dessus, on trouve la gamme 150 à 400°C , associée aux moteurs automobiles, à la préparation alimentaire et aux procédés industriels. Encore plus haut, on trouve le domaine des turbines à vapeur et des surchauffeurs (typiquement 400 à 650°C), puis des turbines à gaz et des réacteurs chimiques (650 à $1\,000^{\circ}\text{C}$). Certaines applications particulières (les filaments de lampes, les tuyères de fusées) nécessitent des matériaux qui supportent des températures encore plus élevées, qui peuvent aller jusqu'à $2\,800^{\circ}\text{C}$.

Les matériaux ont évolué pour satisfaire aux besoins de chacune de ces gammes de température (voir le tableau III.4). Certains polymères et les composites qui en contiennent peuvent être utilisés dans des applications jusqu'à 250°C , et rivalisent maintenant avec les alliages de magnésium et d'aluminium, et avec les

Table III.4 – Gammes de températures en service et matériaux adaptés.

Gammes de températures	Principaux matériaux adaptés*	Applications
Cryogénique	Alliages cuivreux	Supraconductivité
- 273 à - 20 °C	Aciers inoxydables austénitiques Alliages d'aluminium	Capuches de fusées, canalisations, etc. Équipements pour O ₂ ou N ₂ liquides
- 20 à 150 °C	La plupart des polymères (temp. max. 60 à 150 °C) Alliages de magnésium (jusqu'à 150 °C) Alliages d'aluminium (jusqu'à 150 °C) Monels et aciers	Génie civil Accessoires domestiques Automobile Aérospatial
150 à 400 °C	PEEK, PEK, PI, PPD, PTFE et PES (jusqu'à 250 °C) Polymères à renfort fibreux Alliages cuivreux (jusqu'à 400 °C) Nickels, monels et maillechorts	Accessoires alimentaires Automobile (moteurs)
400 à 575 °C	Aciers ferritiques faiblement alliés Alliages de titane (jusqu'à 450 °C) Inconels et nimonics	Échangeurs thermiques Turbines à vapeur Compresseurs de turbines à gaz
575 à 650 °C	Superalliages à base de fer Aciers inoxydables ferritiques Aciers inoxydables austénitiques Inconels et nimonics	Turbines à vapeur Surchauffeurs Échangeurs thermiques
650 à 1 000 °C	Aciers inoxydables austénitiques Nichromes, nimonics Superalliages à base de nickel Superalliages à base de cobalt	Turbines à gaz Réacteurs de chimie et pétro- chimie Composants de fours Construction nucléaire
Au-dessus de 1 000 °C	Métaux réfractaires : Mo, W, Ta Alliages de Nb, Mo, W, Ta Céramiques : oxydes, Al ₂ O ₃ , MgO, etc. Nitrures, carbures : Si ₃ N ₄ , SiC	Fours spéciaux Turbines expérimentales

* Les alliages cuivreux incluent les laitons (alliages Cu-Zn), les bronzes (alliages Cu-Sn), les cupronickels (alliages Cu-Ni) ainsi que les maillechorts et alliages Cu-Sn-Ni-Pb.

Par alliages de titane, on entend généralement ceux basés sur les alliages Ti-V-Al.

Les alliages de nickel incluent les monels (alliages Cu-Ni), les nichromes (alliages Ni-Cr) les nimonics et autres superalliages à base de nickel (alliages Ni-Fe-Cr-Al-Co-Mo).

Les aciers inoxydables comprennent les inox ferritiques (alliages Fe-Cr-Ni avec < 6 % Ni) et les inox austénitiques (alliages Fe-Cr-Ni avec > 6 % Ni).

Les aciers ferritiques faiblement alliés contiennent jusqu'à 4 % de Cr, Mo et V.

aciers et les fontes, beaucoup plus lourds, traditionnellement utilisés dans cette gamme de températures. Les températures au-dessus de 400°C nécessitent des alliages spécialement résistants au fluage : les aciers ferritiques, les alliages de titane (plus légers, mais plus coûteux) et certains aciers inoxydables. Les aciers inoxydables et les superalliages à base de fer arrivent dans leur domaine de prédilection au-dessus de ces températures, et sont largement employés dans les turbines à vapeur et les échangeurs thermiques. Les turbines à gaz nécessitent en général des superalliages à base de nickel ou de cobalt. Au-dessus de 1 000 °C, les métaux réfractaires et les céramiques deviennent les seuls candidats possibles. Les matériaux utilisés à haute température sont en général également très performants aux températures plus basses, mais n'y sont pas utilisés en raison de leur coût.

Pour en savoir plus

Base de données matériau

Pour trouver les cartes de mécanismes de déformation, vous pouvez vous référer aux données emmagasinées par M. F. Ashby et H. J. Frost accessibles sur le site Deformation-Mecanism Maps (<http://engineering.dartmouth.edu/defmech/>).

Ouvrages de références

Pour en savoir plus, sur la fatigue des métaux, vous pouvez consulter l'ouvrage de référence :

- M. F. Ashby & D. R. H. Jones (2008). *Matériaux. 1. Propriétés, applications et conception* Dunod (620.11 ASH)
- J.-P. Bâillon & J.-M. Dorlot (2000) *Des Matériaux (3^e édition)* (620.112 BAI)
- D. François, A. Pineau, & A. Zaoui (1991) *Mécanique des Matériaux* Hermès (620.112 FRA)
- J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet & P. Combrade (2002). *Métallurgie. Du minéral au matériau*. Dunod (669 MET)

Vocabulaire anglais

Pour le vocabulaire anglais technique, il est conseillé de consulter le site du Grand Dictionnaire Terminologique (<http://gdt.oqlf.gouv.qc.ca/>).

Vocabulaire anglais technique

Français	Anglais
cavité	cavity
coefficient de diffusion	diffusion coefficient
déformation viscoplastique	viscoplastic strain
diffusion	diffusion
diffusion aux joints de grain	grain boundary diffusion
diffusion interstitielle	interstitial diffusion
diffusion lacunaire	vacancy diffusion
essai de fluage	creep test
fluage	creep
relaxation des contraintes	stress relaxation

Exercices

Exercice 1 : Vrai-Faux

Déterminer si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses :

1. La température de fusion du zinc est de 420°C. Est-ce que le zinc, soumis à une contrainte égale à 80 % de sa limite d'élasticité, flue à 130°C ?
2. La vitesse de fluage stationnaire varie exponentiellement en fonction de l'inverse de la température.
3. Le fluage est un phénomène qui n'affecte pas les matériaux céramiques dont les liaisons atomiques sont de forte intensité.
4. Faut-il avoir des grains fins pour résister au fluage ?

Exercice 2 : Sûreté d'un tube sous pression

Un tube cylindrique est soumis dans une usine chimique à une surpression interne de 6 MPa, qui crée une contrainte circonférentielle dans sa paroi. Le tube doit supporter cette contrainte en service à une température de 510 °C pendant 9 ans.

Le concepteur a choisi des tubes de 40 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur réalisés en acier inoxydable Fe- 15 % pds de chrome. Les fiches de spécification du fournisseur pour ce matériau fournissent les informations suivantes :

Température (°C)	618	640	660	683	707
Vitesse de fluage secondaire (s ⁻¹) sous une contrainte de traction de 200 MPa	1,0 · 10 ⁻⁷	1,7 · 10 ⁻⁷	4,3 · 10 ⁻⁷	7,7 · 10 ⁻⁷	2,0 · 10 ⁻⁶

Dans la gamme de températures et de contraintes qui nous concerne, la vitesse de fluage obéit à l'équation

$$\dot{\varepsilon}_s^{vp} = A\sigma^5 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{III.30})$$

où A et Q sont des constantes, R est la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

Question 1 Sachant que la rupture menace pour une déformation de 0.01, portez un jugement sur la sûreté de la conception.

Exercice 3 : Fluage

Question 1 Les vitres des vieux bâtiments ont souvent une surface irrégulière, avec des reliefs qui ressemblent à des marques d'écoulement. Une explication parfois entendue est que le verre a flué sous son propre poids au cours des ans. Expliquez pourquoi ce scénario est farfelu ; avez-vous une idée de l'origine des marques d'écoulement ?

Question 2 *Le squelette en acier des gratte-ciel est recouvert d'une épaisse couche de matériaux réfractaires, alors même qu'un incendie ne suffirait pas à fondre l'acier. Dites pourquoi.*

Exercice 4 : Diffusion

Question 1 *Utilisez vos connaissances sur la diffusion pour expliquer les observations suivantes :*

1. *Le carbone diffuse relativement rapidement dans le fer à 100 °C, alors que le chrome ne diffuse pratiquement pas.*
2. *La diffusion est plus rapide dans de l'argent à grains fins que dans de l'argent à gros grains.*

Exercice 4 : Mécanismes de fluage

Question 1 *Comment les mécanismes de montée et de glissement produisent-ils le fluage ?*

Question 2 *Pourquoi la diffusion au cœur des dislocations prend-elle le pas sur la diffusion en volume aux plus basses températures du fluage en loi puissance ?*

Question 3 *Pourquoi la diffusion aux joints de grains prend-elle le pas sur la diffusion en volume aux plus basses températures du fluage diffusionnel ?*

Chapitre -IV-

Oxydation et Corrosion

Table des Matières

IV.1	Rappels d'oxydoréduction	84
IV.1.1	Définitions	84
IV.1.2	Aspects thermodynamiques	85
IV.1.3	Aspects cinétiques	91
IV.2	Oxydation des métaux	98
IV.2.1	Aspects thermodynamiques de l'oxydation	98
IV.2.2	Processus de formation d'une couche d'oxyde	100
IV.2.3	Analyse de la chaîne de processus	101
IV.2.4	Cinétique de l'oxydation	102
IV.2.5	Mécanismes métallurgiques élémentaires liés à l'oxydation .	106
IV.3	Corrosion des métaux	110
IV.3.1	Diagrammes d'équilibre potentiel-pH (diagrammes de Pourbaix)	111
IV.3.2	Cinétique de corrosion	117
IV.3.3	Passivation	119
IV.3.4	Mode de corrosion	122
IV.4	Protection des métaux	143
IV.4.1	Protection contre l'oxydation	143
IV.4.2	Protection contre la corrosion	149

Objectifs

- Déterminer le sens d'une réaction d'oxydo-réduction.
- Calculer la perte de masse liée à la corrosion et à l'oxydation.
- Identifier l'anode et la cathode pour un système soumis à la corrosion.
- Connaître l'impact de l'oxydation et de la corrosion sur la métallurgie des alliages.
- Connaître les moyens de lutte contre la corrosion et l'oxydation.

IV.1 Rappels d'oxydoréduction

IV.1.1 Définitions

Définition IV.1 *Les réactions d'oxydo-réduction sont des réactions pendant lesquelles les entourages électroniques des atomes (donc les structures des ions et molécules) changent fondamentalement. En effet, la réaction d'oxydoréduction implique un échange d'électron entre l'oxydant et le réducteur :*



Exemple IV.1 (Oxydation du zinc)

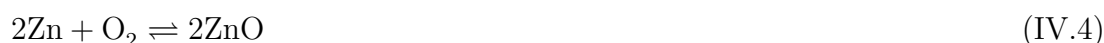
Demi-équation électronique d'oxydation du zinc :



Demi-équation électronique d'oxydation du zinc :



En combinant les deux équations de façon à éliminer les électrons, on obtient la réaction d'oxydo-réduction



Cette réaction est une réaction d'oxydo-réduction sans échange réel d'électrons entre le dioxygène et le zinc.

IV.1.1.1 Vocabulaires

Oxydation : réaction au cours de laquelle une espèce perd un ou plusieurs électrons.

Réduction : réaction au cours de laquelle une espèce gagne un ou plusieurs électrons.

Oxydant : espèce capable de gagner des électrons, c'est un élément de forte électronégativité.

Réducteur : espèce capable de perdre des électrons, c'est un élément de faible électronégativité.

Couple redox ou couple oxydant réducteur : (noté Ox/Red) correspond à la demi équation chimique :



L'oxydant est un accepteur d'électrons, le réducteur un donneur d'électrons. L'oxydation d'un élément correspond ainsi à l'augmentation de son électronégativité.

IV.1.1.2 Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation, noté $n.o$, est une mesure de l'électronégativité d'un élément.

Lorsque un composé chimique est oxydé son nombre d'oxydation augmente à l'inverse lorsqu'il est réduit son nombre d'oxydation diminue.

Exemple IV.2 On trouve l'élément fer sous trois états :

- le fer métal, Fe ;
- l'ion fer(II), Fe^{2+} ;
- l'ion fer(III), Fe^{3+} .

Dans le fer(III) , l'élément fer est plus oxydé (a perdu plus d'électrons!) que dans le fer(II) où il est plus oxydé que dans le fer métal.

Le degré d'oxydation est caractérisé le nombre d'oxydation :

- $n.o(\text{Fe}^{3+}) = 3$;
- $n.o(\text{Fe}^{2+}) = 2$;
- $n.o(\text{Fe}) = 0$;

a) Règles de calcul du nombre d'oxydation

Pour un atome isolé : $n.o = 0$;

pour un ion isolé : $n.o = \text{charge}$;

pour une molécule : $n.o = 0$;

pour un ion composé : $n.o = \text{charge}$;

pour un atome dans une molécule :

- pour chaque liaison, on attribue tous les électrons de cette liaison à l'atome le plus électronégatif ;
- si les atomes ont même électronégativité, on attribue à chaque atome un électron de la liaison.

Règle IV.1 (Règles pratiques)

1. $n.o$ d'un atome dans un corps simple = 0 ;
2. $n.o$ de H dans une espèce (ion ou molécule) composée = 1 ;
3. $n.o$ de O dans une espèce (ion ou molécule) composée = -2 ;
4. $n.o$ de F, Cl, Br, I, dans une espèce (ion ou molécule) composée = -1 ;

Remarque IV.1

Somme des $n.o$ des atomes dans une molécule = 0

Somme des $n.o$ dans un ion composé = sa charge

IV.1.2 Aspects thermodynamiques

Les réactions d'oxydo-réduction sont des réactions électrochimiques car elles mettent en jeu des échanges d'électrons donc de charges.

Comme toute réaction, une réaction électrochimique (d'un état A vers un état B) n'est possible sur le plan thermodynamique que lorsque le passage de A en B entraîne une diminution de l'enthalpie libre, ΔG , du système. Dans le cas des réactions électrochimiques, on a :

$$\Delta G = -n\mathcal{F}E \quad (\text{IV.6})$$

où n est le nombre d'électrons engagés dans la réaction ; \mathcal{F} la constante de Faraday ($\mathcal{F} = \mathcal{N}_a \times e \approx 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$) et E la différence de potentiel d'équilibre entre les états A et B.

En fait, la transformation de A en B n'est possible que si la différence de potentiel à l'équilibre entre les états A et B est négative, ce qui signifie que $E_B < E_A$. Si cette condition est nécessaire pour permettre la réaction $A \rightarrow B$, elle n'est par contre pas suffisante ; encore faut-il en effet que la vitesse de la réaction soit appréciable, autrement dit que sa cinétique ne soit pas nulle ou encore qu'il existe des mécanismes réactionnels permettant de passer de l'état A à l'état B à une vitesse non nulle.

IV.1.2.1 Formule de Nernst

Soit un couple redox Ox/Red d'une demi-équation



Formule de Nernst

Le potentiel redox associé à cette équation est

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0(T) + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left\{ \frac{a(\text{Ox})^\alpha \times \cdots \times a(\text{H}_3\text{O}^+)^\beta}{a(\text{Red})^\gamma} \right\} \quad (\text{IV.8})$$

où $E_{\text{Ox/Red}}^0(T)$ est le potentiel standard du couple redox à la température T , $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfait, n le nombre d'électrons échangés et $a(\text{Ox})$ désigne l'affinité du composé Ox .

Remarque IV.2 En utilisant le logarithme décimale la formule de Nernst pour une température ambiante de 25°C devient :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0(T) + \frac{0.059}{n} \log \left\{ \frac{a(\text{Ox})^\alpha \times \cdots \times a(\text{H}_3\text{O}^+)^\beta}{a(\text{Red})^\gamma} \right\} \quad (\text{IV.9})$$

Calcul des affinités

Pour un solide : $A^{(s)}$

$$a(A^{(s)}) = 1 \quad (\text{IV.10})$$

Pour un gaz : $A^{(g)}$

$$a(A^{(g)}) = \frac{p_A}{p_0} = X_A \quad (\text{IV.11})$$

où $p_0 = 1\text{bar}$ est la pression atmosphérique, p_A la pression partielle du composé A et X_A la fraction molaire de composé A .

Pour un soluté (espèce dissoute) : A

$$a(A) = [A] = C_A \quad [\text{en mol.l}^{-1}] \quad (\text{IV.12})$$

où C_A est la concentration molaire du soluté A .

IV.1.2.2 Potentiel standard d'équilibre d'oxydo-réduction

a) Exemple : Pile

On associe deux couples redox Fe/Fe^{2+} et Cu/Cu^{2+} pour former une cellule électrochimique (Figure IV.1). Cette cellule est composée de deux demi-piles, l'une constituée de l'électrode de fer baignant dans une solution de d'ions Fe^{2+} de concentration $C_{\text{Fe}^{2+}} = 1$, et l'autre d'une électrode de cuivre baignant dans une solution d'ions Cu^{2+} pour laquelle $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1$. La réaction d'oxydo-réduction associée à cette cellule :



Dans le cas ou

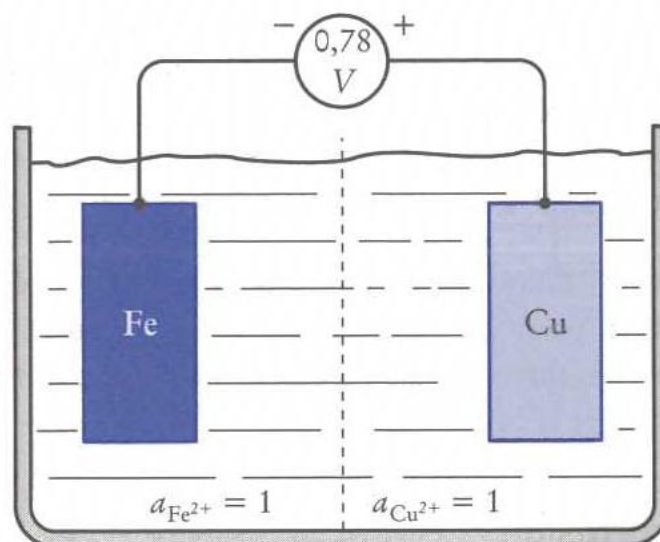


Figure IV.1 – Cellule électrochimique constituée d'une électrode de cuivre et d'une électrode de fer.

La question est de savoir dans quel sens la réaction d'oxydo-réduction a lieu lorsqu'on relie les deux électrodes par un fil.

— La demi équation du couple redox Fe/Fe²⁺ :



Le potentiel redox du couple redox Fe/Fe²⁺ à 25°C est :

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} &= E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \{a(\text{Fe}^{2+})\} \\ &= E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \{c_{\text{Fe}^{2+}}\} \\ &= E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}^0 = -0.44\text{V} \end{aligned}$$

— La demi équation du couple redox Cu/Cu²⁺ :



Le potentiel redox du couple redox Cu/Cu²⁺ à 25°C est :

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} &= E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \{a(\text{Cu}^{2+})\} \\ &= E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \{c_{\text{Cu}^{2+}}\} \\ &= E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = 0.34\text{V} \end{aligned}$$

Puisque $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} > E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}}$, les électrons sont attirés par le potentiel le plus élevé lorsque l'on connecte les deux électrodes, c'est-à-dire qu'ils quittent l'électrode de fer (appelée anode) pour aller vers l'électrode de cuivre (appelée cathode). Dans ces conditions, l'électrode de fer est le siège d'une réaction anodique, le métal Fe se transforme en ions Fe²⁺, et l'électrode de cuivre d'une réaction cathodique :



Il y a alors corrosion du fer et dépôt de cuivre à la cathode.

Définition IV.2

Réaction anodique : réaction où un métal perd des électrons ;

Réaction cathodique : réaction d'un cation (ion positif) avec un ou plusieurs électrons ;

Anode : électrode de potentiel le plus faible qui est le siège d'une réaction anodique ou de corrosion ;

Cathode : électrode de potentiel le plus élevé qui est le siège d'une réaction cathodique.

Remarque IV.3 Si l'on considère une cellule composée d'une électrode de fer baignant dans une solution d'ions Fe²⁺ et d'une électrode de zinc plongée dans une solution d'ions Zn²⁺ ; l'électrode de fer devient la cathode car le potentiel redox du couple Zn/Zn²⁺ est inférieur à celui du couple redox Fe/Fe²⁺. Il y a alors corrosion du zinc et dépôt de fer sur la cathode.

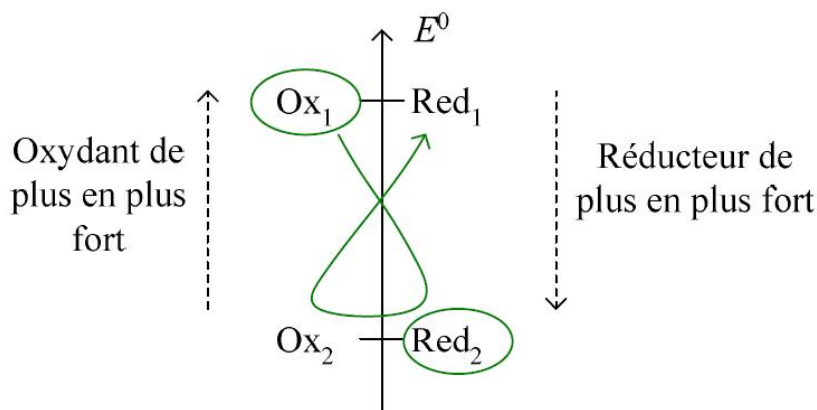
b) Règle du gamma

Nous avons vu que la connaissance du potentiel standard d'équilibre d'oxydo-réduction $E_{Ox/Red}^0$ permet de déterminer le sens d'une réaction d'oxydo-réduction. Les données du tableau IV.1 indiquent les valeurs de ces potentiels standards d'équilibre d'oxydo-réduction de divers métaux et de quelques réactions électrochimiques. Il est important de noter que l'oxydant est d'autant plus fort que $E_{Ox/Red}^0$ est élevée et le réducteur est d'autant plus fort que $E_{Ox/Red}^0$ est faible.

Règle IV.2 (Règle du γ) Pour déterminer qualitativement, le sens de la réaction :



On représente les deux couples redox Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 sur un axe verticale en fonction de leur valeur de potentiel standard d'équilibre d'oxydo-réduction. Les oxydants se placent à droite de l'axe et les réducteurs à gauche.



La règle du γ nous donne le sens de la réaction, en effet l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort pour donner l'oxydant le plus faible et le réducteur le plus fort. Par conséquent, le sens de la réaction est



c) Mesure du potentiel standard d'équilibre d'oxydo-réduction

En pratique, il est impossible de mesurer directement le potentiel d'équilibre qui s'établit entre un métal et la solution de l'un de ses sels, car la sonde qu'il faudrait plonger dans l'électrolyte pour effectuer une telle mesure serait elle aussi le siège d'une réaction électrochimique. La différence de potentiel ainsi mesurée serait alors fonction du métal à étudier, de la nature de la sonde de mesure et des réactions qui s'y produiraient. On contourne cette difficulté en utilisant une cellule de mesure formée de deux demi-piles jumelées, l'une constituée du métal à étudier et l'autre d'une électrode de référence à laquelle on peut ramener toutes les mesures. Par convention, on pose

Table IV.1 – Potentiels standard d'équilibre d'oxydo-réduction, à 25°C

Réaction	Potentiel standard d'équilibre $E_{Ox/Red}^0$
$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3e$	+1,50
$2 H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4 H^+ + 4e$	+1,23
$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2e$	+1,19
$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$	+0,80
$4 OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2 H_2O + 4e$	+0,40
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$	+0,34
$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$	0
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e$	-0,13
$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2e$	-0,14
$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e$	-0,25
$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e$	-0,40
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$	-0,44
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3e$	-0,74
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$	-0,76
$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e$	-1,67
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e$	-2,37
$Na \rightleftharpoons Na^+ + e$	-2,71

égal à zéro le potentiel de la réaction :



C'est donc ce potentiel qui sert de référence pour tous les autres potentiels. L'électrode de référence doit par conséquent être une électrode sur laquelle la réaction réversible d'oxydation et de réduction de l'hydrogène se produit. On réalise l'électrode d'hydrogène en plongeant un morceau de platine platiné dans une solution d'acide chlorhydrique, saturée en hydrogène gazeux à une pression d'une atmosphère et à une température de 25 °C. L'activité des ions H^+ est alors égale à l'unité. La réaction $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ réversible, se produit à la surface du platine, sans que ce dernier réagisse.

La figure IV.2 illustre schématiquement une cellule de mesure du potentiel d'équilibre d'un métal M par rapport à une électrode d'hydrogène normale (EHN). Pour éviter la contamination de l'électrode de référence par des ions M^{n+} , on sépare les deux demi-piles par une membrane poreuse. Puisqu'on veut mesurer le potentiel d'équilibre du métal M avec ses ions M^{n+} , les taux des réactions d'oxydation et de réduction, tant à l'électrode M qu'à l'électrode d'hydrogène, doivent être égaux ; c'est pourquoi il faut mesurer le potentiel en circuit ouvert, c'est-à-dire qu'aucun courant (flux d'électrons) ne doit circuler d'une électrode à l'autre. On prend ces mesures au moyen de voltmètres à très haute impédance. Lorsqu'on plonge l'électrode M dans un électrolyte dont la concentration en ions M^{n+} est égale à 1 M, la mesure donne le potentiel E de M par rapport à l'électrode d'hydrogène normale. Par cette méthode, on

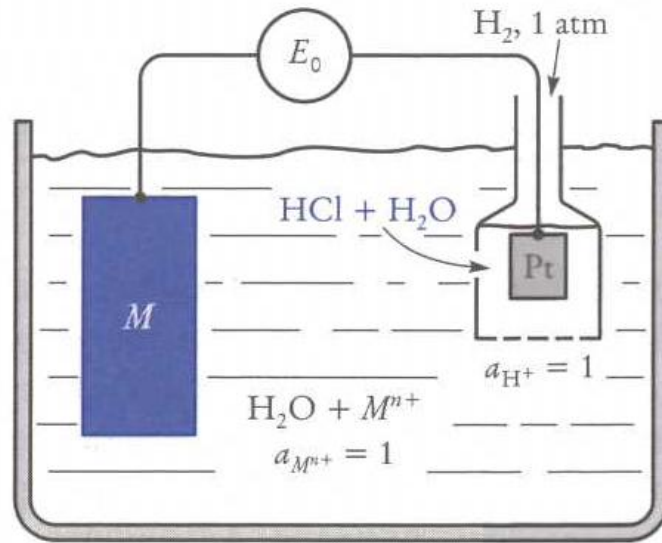


Figure IV.2 – Cellule de mesure du potentiel standard électrochimique $E_{M/M^{n+}}^0$ d'un métal M par rapport à une électrode d'hydrogène normale.

peut déterminer le potentiel d'équilibre normal de tout métal par rapport à l'électrode normale d'hydrogène.

IV.1.3 Aspects cinétiques

IV.1.3.1 Electrodes simples et électrodes mixtes

Lorsque dans un système métal-milieu une seule réaction d'électrode se produit à la surface, on qualifie ce système d'*électrode simple*. C'est le cas du cuivre immergé dans une solution de sulfate de cuivre désaérée, légèrement acide :



Le *potentiel au repos* correspond au potentiel que spontanément une électrode, en l'absence d'un courant externe. Pour une électrode simple, le potentiel au repos équivaut au potentiel, $E_{Ox/Red}$, obtenue par la formule de Nernst.

Si le potentiel E d'une électrode diffère du potentiel au repos $E_{Ox/Red}$, un courant électrique traverse l'interface électrode-électrolyte. La surtension η correspond à l'écart entre le potentiel d'électrode imposé et le potentiel au repos $E_{Ox/Red}$ d'une réaction d'électrode.

$$\eta = E - E_{Ox/Red} \quad (\text{IV.21})$$

Le signe de la surtension indique le sens de la réaction d'oxydo-réduction :

$\eta > 0$: l'interface de l'électrode est traversée par un courant anodique ;

$\eta < 0$: l'interface de l'électrode est traversée par un courant cathodique.

Le plus souvent, plusieurs réactions d'électrode peuvent avoir lieu simultanément dans un système métal-milieu. Un tel système est appelé *électrode mixte*. Si, dans

l'exemple précédent, on aère la solution d'ions Cu^{2+} dilués, deux réactions partielles apparaissent au potentiel de repos : désormais le cuivre s'oxyde



et de l'oxygène se réduit globale :



Cela donne la réaction globale :



Le cuivre subit donc une corrosion sans courant extérieur. On appelle le potentiel au repos d'une électrode mixte qui subit une corrosion, potentiel de corrosion E_{corr} . Sa valeur se situe entre les potentiels au repos $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}$ et $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}$ des deux réactions partielles. Contrairement au potentiel au repos d'une électrode simple $E_{\text{Ox}/\text{Red}}$ qui est une quantité thermodynamique, le potentiel de corrosion est une quantité cinétique : il dépend des paramètres qui dictent la rapidité des réactions cathodiques et anodiques présentes.

Définition IV.3 La polarisation ζ exprime l'écart entre le potentiel d'une électrode mixte polarisée et son potentiel de corrosion.

$$\zeta = E - E_{corr} \quad (\text{IV.25})$$

Une polarisation non nulle signifie la présence d'un courant global anodique ($\zeta > 0$) ou cathodique ($\zeta < 0$).

Remarque IV.4 Les cas réels correspondent toujours à des électrodes mixtes.

IV.1.3.2 Courbes de polarisation

La vitesse des réactions d'électrode dépend du potentiel. Par ailleurs, elle varie linéairement avec la densité de courant, selon la loi de Faraday :

$$m = \frac{Ait}{n\mathcal{F}} \quad (\text{IV.26})$$

où \mathcal{F} est la constante de Faraday, n le nombre d'électrons de valence, m la perte de masse (en grammes) de l'électrode (de masse atomique A) en un temps t (en secondes) et i l'intensité du courant électrique (en ampère par mètre carré [A.m^{-2}]). On introduit la vitesse de réaction v [$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$] telle que $m = vt$

$$v = \frac{Ai}{n\mathcal{F}} \quad (\text{IV.27})$$

La densité de courant, i (en [A.m^{-2}]), mesurée en fonction du potentiel E donne une courbe de polarisation qui renseigne sur la cinétique des réactions d'électrode en jeu.

a) Obtention des courbes de polarisation

Pour construire la courbe de polarisation d'une électrode donnée, on utilise un montage à trois électrodes (Figure IV.3) pour s'affranchir de l'influence des réactions sur l'électrode de référence et la contre-électrode. Pour les mêmes raisons l'électrode dont on cherche à établir la courbe de polarisation est l'électrode d'aire la plus faible : elle est appelée électrode de travail. Ces trois électrodes sont connectés à un appareil appelé potentiostat : l'opérateur souhaite imposer une certaine différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et affiche cette valeur sur l'appareil. L'appareil impose une différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode jusqu'à obtention de la valeur affichée. La lecture simultanée de l'intensité traversant l'électrode de travail et l'électrode de référence permet de tracer la courbe intensité-potentiel relative à la réaction d'oxydation se déroulant à la surface de l'électrode de travail.

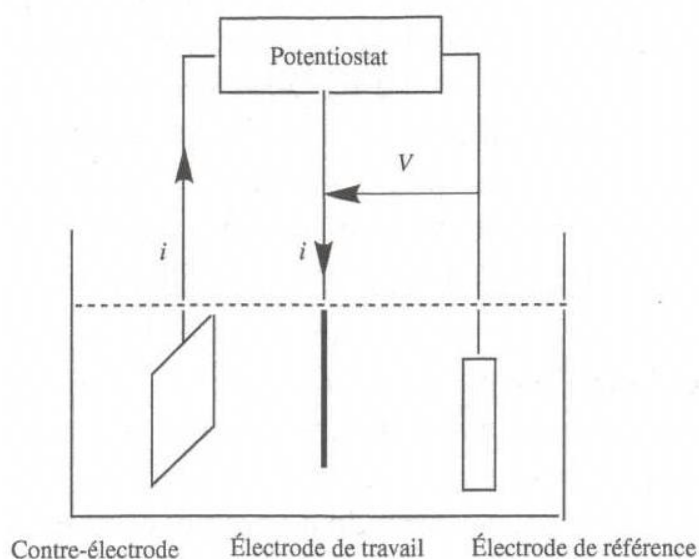


Figure IV.3 – Représentation schématique d'un montage à trois électrodes.

La figure IV.4 représente deux catégories de courbes observées selon la nature des systèmes rencontrés lorsque sont présents en solution à la fois l'oxydant et le réducteur du couple redox. Ces courbes sont caractérisées par plusieurs paramètres :

- le potentiel correspondant au courant nul, indiqué par la relation de Nernst ;
- les courants asymptotiques lorsque l'électrode est portée à un potentiel notablement supérieur au potentiel d'équilibre (courant d'oxydation limite) ou lorsqu'elle est portée à un potentiel notablement inférieur au potentiel d'équilibre (courant de réduction limite) ;
- l'ordre de grandeur du potentiel qu'il faut appliquer par rapport au potentiel d'équilibre pour voir un courant d'oxydation (courant anodique) ou courant de réduction (courant cathodique) notable.

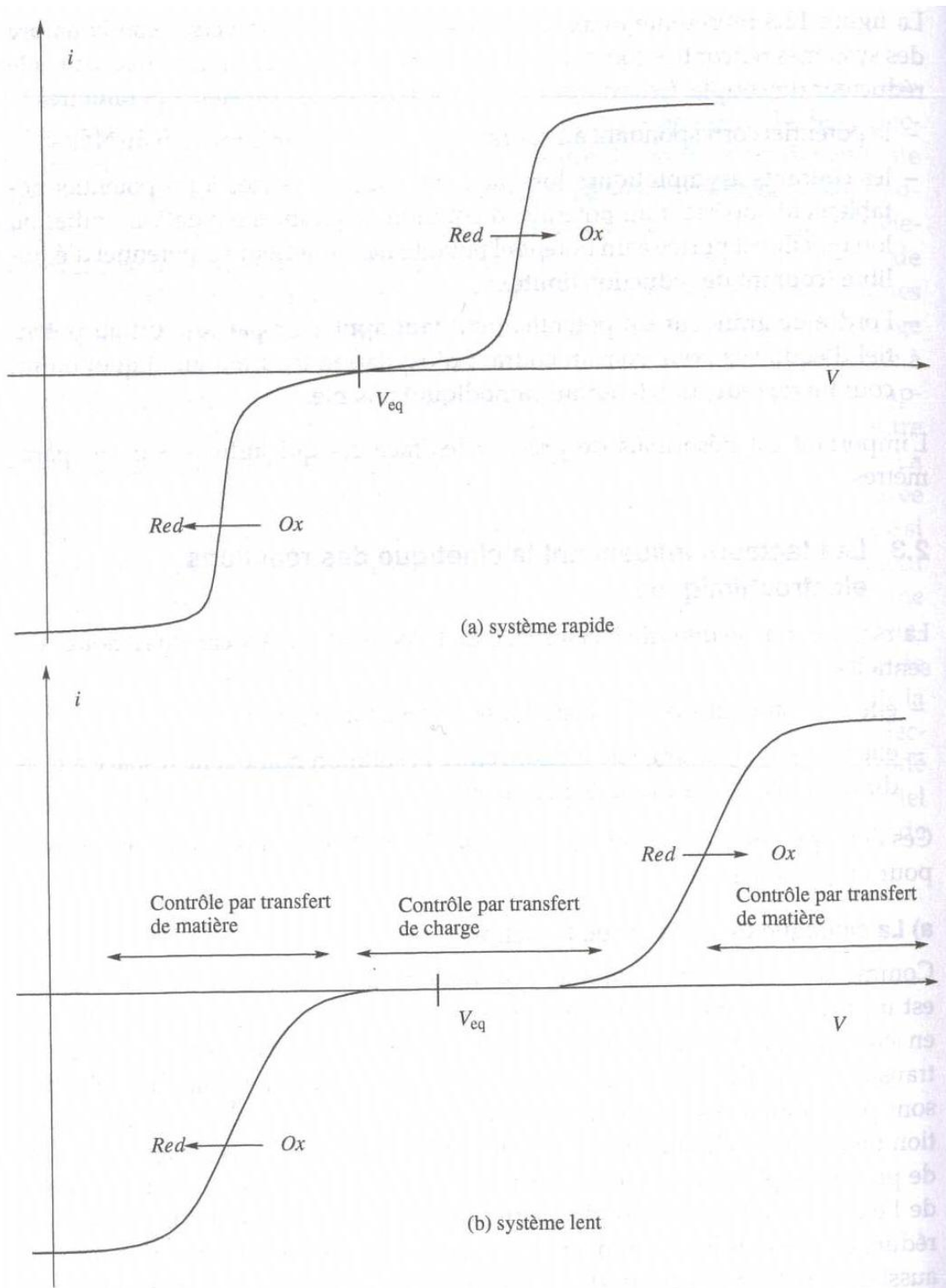


Figure IV.4 – Courbes intensité-potential : a) couple rapide et b) couple lent.

b) Etapes limitantes des réactions de corrosion

D'un point de vue cinétique, on distingue trois catégories de réactions de corrosion, suivant l'étape réactionnelle limitante :

- La corrosion contrôlée par la cinétique des réactions de transfert de charges anodiques ou cathodiques à l'interface métal-électrolyte (système rapide Figure IV.4). La corrosion de l'acier en milieu acide en est un exemple.
- La corrosion contrôlée par la rapidité du transport de masse (diffusion) de l'oxydant ou des produits de réaction (système lent Figure IV.4) ; un cas bien connu est celui de la corrosion de l'acier en milieu neutre aéré.
- La corrosion contrôlée par les propriétés des films passifs ; la réaction est alors généralement sous contrôle anodique. Cela correspond, entre autres, au comportement des aciers inoxydables dans l'eau.

c) Exploitation des courbes de polarisation d'une électrode

D'après la loi de Faraday, la densité de courant i à l'électrode est proportionnel à la vitesse de réaction v . Il faut noter que l'intensité du courant i est la somme d'une densité de courant partiel anodique i_a et d'une densité de courant partiel cathodique, i_c :

$$i = i_a + i_c \quad (\text{IV.28})$$

Par conséquent, une courbe de polarisation d'une réaction d'électrode est la somme d'une courbe de courant partiel anodique et d'une de courant partiel cathodique IV.5.

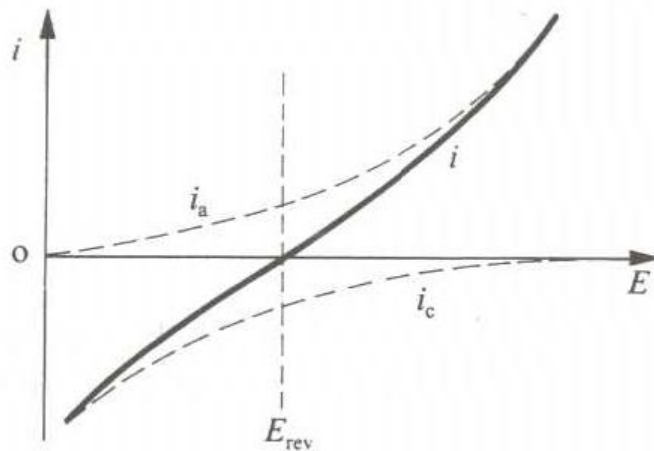


Figure IV.5 – Densités de courants partiels anodique et cathodique d'un réaction d'électrode (échelle linéaire).

A l'équilibre $E = E_{rev} = E_{Ox/Red}$, la vitesse de réaction est nulle. Cela ne signifie pas pour autant l'arrêt des réactions partielles :

$$E = E_{Ox/Red} \quad \text{et} \quad i = i_a + i_c = 0 \quad (\text{IV.29})$$

Par conséquent, on a

$$i_a = i_c = i_0 \quad (\text{IV.30})$$

Les réactions d'oxydation et de réduction se compensent. Le courant i_0 est par définition le courant d'échange d'une réaction d'électrode. Cette nouvelle grandeur caractérise la vitesse de transfert de charge à l'équilibre.

En introduisant les surtensions $\eta_i = E - E_{Ox/Red}^i$ pour l'électrode i , on peut montrer que les courants partiels i_a et i_c vérifient la relation de Tafel :

$$\log \frac{i_a}{i_a^0} = \frac{\eta_a}{\beta_a}$$

$$\log \frac{i_c}{i_c^0} = \frac{\eta_c}{\beta_c}$$

Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_a^0 , i_c^0 , β_a et β_c d'une réaction d'électrode, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence le domaine de validé des relations de Tafel.

On appelle domaine de Tafel anodique le domaine de potentiel qui correspond à $E \rightarrow \infty$. Dans ce domaine, la courbe $E = f(\log |i|)$ peut être approximée par une droite dont le coefficient directeur est égale à β_a .

De façon analogue, on appelle domaine de Tafel cathodique le domaine de potentiel qui correspond à $E \rightarrow -\infty$. Dans ce domaine, la courbe $E = f(\log |i|)$ peut être approximée par une droite dont le coefficient directeur est égale à β_c .

L'extrapolation d'une courbe de polarisation expérimentale, mesurée dans le domaine de Tafel au potentiel de repos de l'électrode $E_{Ox/Red}$, révèle la densité du courant d'échange i_0 (Figure IV.6).

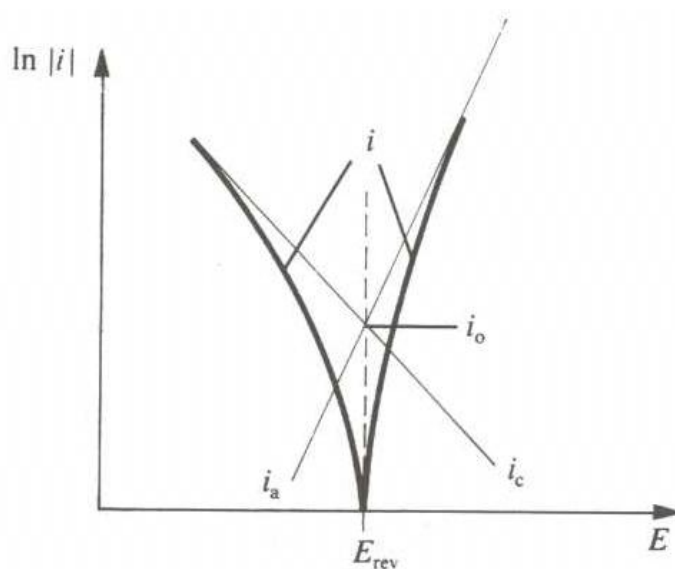


Figure IV.6 – Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique).

d) Utilisation des courbes de polarisation

Les courbes de polarisation et leurs approximations par les droites de Tafel permet de déterminer la cinétique de corrosion lorsque deux électrodes sont connectés par l'intermédiaires d'un circuit extérieur soit dans le cas d'une électrode mixte qui sera le siège d'une réaction d'oxydation et d'une réaction de réduction.

En effet dans ces cas-là, on peut superposer les courbes de polarisation correspondant aux réactions anodiques et cathodiques prédite par la thermodynamique (règle du γ) pour déterminer la courbe de polarisation du couple d'électrode. Pour des courants supérieurs à des valeurs seuil i_0^c à la cathode et i_0^a à l'anode, le potentiel de la cathode diminue à partir de sa valeur d'équilibre (circuit Ouvert), E_0^c , et celui de l'anode augmente à partir de E_0^a . Alors, pour un courant i , il se produit une surtension cathodique η_c et une surtension anodique η_a . La variation des surtensions anodique ou cathodique, est soumise à la loi de Tafel, pour des valeurs de i supérieures à i_0 ; ainsi :

$$\log \frac{i_a}{i_a^0} = \frac{\eta_a}{\beta_a}$$

$$\log \frac{i_c}{i_c^0} = \frac{\eta_c}{\beta_c}$$

Dans les réactions anodiques (oxydation), β_a est positif, alors que dans les réactions cathodiques (réduction), β_c est négatif.

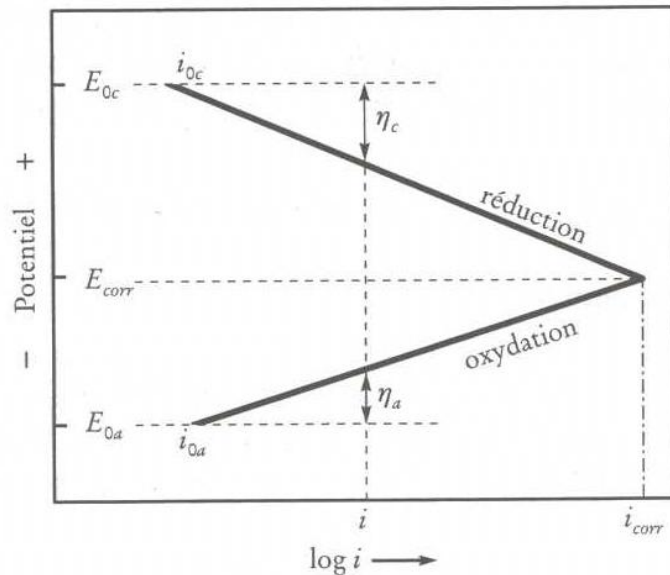


Figure IV.7 – Courbes de polarisation des électrodes : polarisation cathodique et polarisation anodique. En abscisse, l'intensité du courant est portée sur une échelle logarithmique.

Les valeurs des β dépendent des caractéristiques de l'électrolyte, ainsi que de la température.

Quand la résistance R entre les deux électrode est nulle, les potentiels cathodique et anodique s'équilibrent à une valeur E_{corr} , à laquelle correspond un courant de corrosion, i_{corr} , dont l'intensité est déterminée par l'intersection des courbes de polarisation (droites de Tafel, figure IV.7). En général, les droites de Tafel ne se coupent pas, car le courant de corrosion est limité par la résistance propre de l'électrolyte. Cependant, le courant de corrosion est le plus souvent déterminé par l'intersection des deux courbes de polarisation. Et il donne la vitesse de corrosion v grâce la formule de Faraday

$$v = \frac{A i_{corr}}{n \mathcal{F}} \quad (\text{IV.31})$$

L'importance des valeurs des β est capitale car plus elles sont élevées, plus le courant de corrosion et, par conséquent, la vitesse de corrosion, sont faibles.

IV.2 Oxydation des métaux

La corrosion sèche des métaux est une réaction entre ceux-ci et les gaz qui les entourent. Cette réaction est une oxydation : il se forme en effet, le plus souvent à la surface du métal, un composé qui entraîne une perte effective et une dégradation du métal. Ce type de corrosion entraîne notamment des problèmes de tenue en service à des températures nettement supérieures à la température ambiante.

Dans la majorité des cas, l'oxygène de l'air se combine aux atomes du métal pour former des oxydes. Dans les atmosphères sulfureuses oxydantes (SO_2), par contre, les produits de corrosion sont des sulfures. Finalement, l'attaque peut également être due à des halogènes (Cl, Br et I) et à des atmosphères de combustion (CO , CO_2 , H_2O ...).

En effet, l'un des impératifs pour un matériau utilisé à température élevée - dans une aube de turbine, ou un tube de surchauffeur par exemple - est de résister à l'attaque par les gaz à haute température, et, en particulier, de résister à l'oxydation. Les aubes de turbine s'oxydent effectivement en service, et réagissent avec H_2S , SO_2 , et d'autres produits de combustion. Une attaque excessive de ce type est évidemment indésirable, dans un composant aussi sollicité. Quels sont les matériaux qui résistent le mieux à l'oxydation, et comment peut-on améliorer la résistance aux gaz agressifs ?

En fait, l'atmosphère terrestre est oxydante. On peut donc espérer avoir une idée de la tenue à l'oxydation en utilisant la terre comme laboratoire, et en examinant quels sont les matériaux qui perdurent bien dans son atmosphère. Tout autour de nous, nous trouvons des céramiques : l'écorce terrestre est presque entièrement constituée d'oxydes, de silicates, d'aluminates et d'autres composés oxygénés ; comme ce sont déjà des oxydes, ils sont parfaitement stables. Les halogénures alcalins sont eux aussi stables : NaCl, KCl, NaBr, tous sont largement répandus dans la nature. Par contre, les métaux ne sont pas stables : seul l'or se rencontre à l'état "natif" dans les conditions normales (il résiste parfaitement à l'oxydation à toute température) ; tous les autres métaux figurant sur nos tables s'oxydent au contact de l'air.

IV.2.1 Aspects thermodynamiques de l'oxydation

L'ensemble du processus d'oxydation peut être résumé par la réaction suivante :



Cette tendance qu'ont de nombreux matériaux à réagir avec l'oxygène peut être quantifiée lors d'essais en laboratoire où l'on mesure l'énergie qu'exige cette réaction.

Si cette énergie est positive, le matériau est stable ; si elle est négative, il va s'oxyder. Le diagramme de la Figure IV.8 situe les énergies de formation des oxydes pour les quatre catégories de matériaux ; des valeurs numériques sont fournies dans le tableau IV.2.

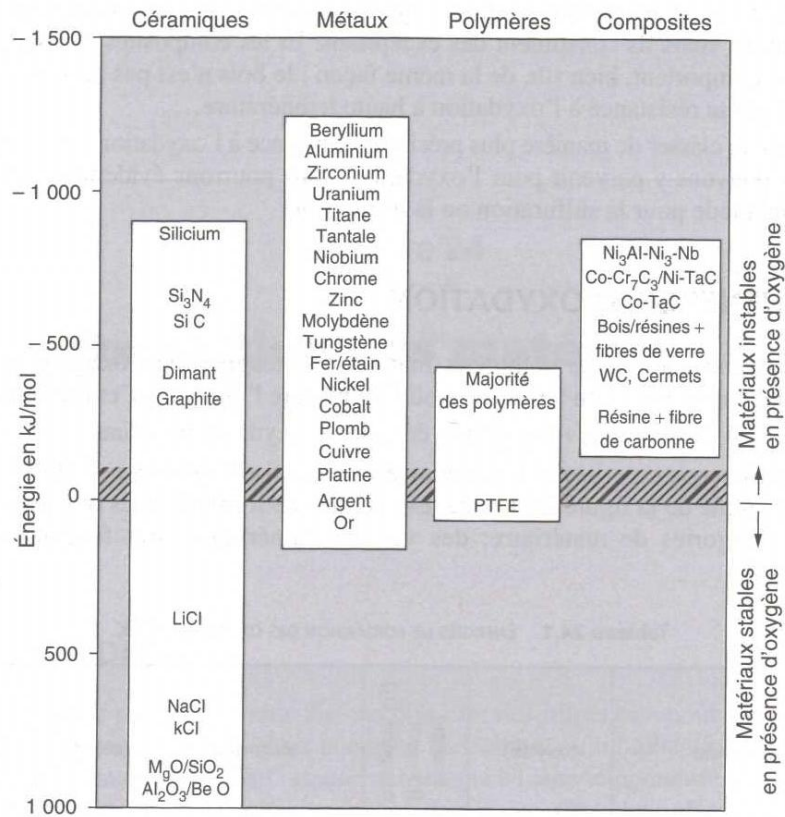


Figure IV.8 – Energies de formation des oxydes à 273 K [$J \cdot mol^{-1}$ d'oxygène O_2].

Table IV.2 – Energies de formation des oxydes à 273 K.

Matériau	(oxyde)	Énergie ($kJ \cdot mol^{-1}$ d'oxygène O_2)	Matériau	(oxyde)	Énergie ($kJ \cdot mol^{-1}$ d'oxygène O_2)
Beryllium	(BeO)	- 1 182	Bois, majorité des polymères, PRFC		≈ - 400
Magnésium	(MgO)	- 1 162	Diamant, graphite	(CO_2)	- 389
Aluminium	(Al_2O_3)	- 1 045	Carbure de tungstène, cermet	($WO_3 + CO_2$)	- 349
Zirconium	(ZrO_2)	- 1 028	Plomb	(Pb_3O_4)	- 309
Uranium	(U_3O_8)	≈ - 1 000	Cuivre	(CuO)	- 254
Titane	(TiO)	- 848	PRFV		≈ - 200
Silicium	(SiO_2)	- 836	Platine	(PtO ₂)	≈ - 160
Tantale	(Ta_2O_5)	- 764	Argent	(Ag ₂ O)	- 5
Niobium	(Nb_2O_5)	- 757	PTFE		≈ zéro
Chrome	(Cr_2O_3)	- 701	Or	(Au_2O_3)	+ 80
Zinc	(ZnO)	- 636	Halogénures alcalins		≈ + 400 à ≈ + 1 400
Nitride de silicium Si_3N_4	($3SiO_2 + 2N_2$)	≈ - 629	Magnésie MgO	(oxydes plus élevés)	grande et positive
Carbure de silicium SiC	($SiO_2 + CO_2$)	≈ - 580	Silice SiO_2		
Molybdène	(MoO_2)	- 534	Alumine Al_2O_3		
Tungstène	(WO_3)	- 510	Béryl BeO		
Fer	(Fe_3O_4)	- 508			
Étain	(SnO)	- 500			
Nickel	(NiO)	- 439			
Cobalt	(CoO)	- 422			

IV.2.2 Processus de formation d'une couche d'oxyde

La formation de la couche d'oxyde se fait en quatre étapes, illustrées schématiquement à la figure IV.9. En premier lieu, il y a adsorption chimique de l'oxygène à la surface du métal. Cette adsorption conduit à la formation, entre l'oxygène et les ions métalliques, de liaisons en général ioniques (Figure IV.9a). Cette étape est favorisée par le fait que, à la surface, les liaisons métalliques des atomes ne sont pas saturées ; c'est pourquoi ces atomes font preuve d'une réactivité importante. Après une certaine période d'incubation, il y a germination de l'oxyde à la surface du métal (Figure IV.9b), puis croissance latérale des germes, ce qui entraîne un recouvrement complet de la surface du métal par un film d'oxyde (Figure IV.9c). La croissance uniforme de l'oxyde se poursuit ensuite selon une direction perpendiculaire à la surface du métal (Figure IV.9d). C'est cette dernière étape qui détermine la cinétique de l'oxydation, puisque l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente au détriment de celle du métal.

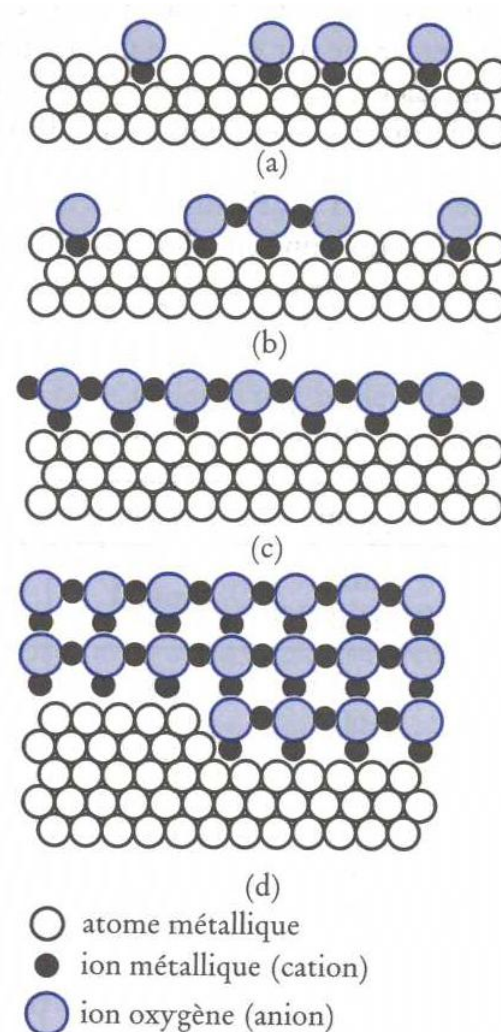


Figure IV.9 – Formation d'une couche d'oxyde à la surface d'un métal : a) adsorption chimique de l'oxygène ; b) germination de l'oxyde ; c) croissance latérale des germes et saturation de la surface ; d) croissance uniforme de l'oxyde.

La figure IV.10 montre quels mouvements des ions et des électrons doivent se

produire à l'intérieur de la couche d'oxyde pour que celle-ci puisse croître uniformément. Pour qu'il y ait croissance de la couche d'oxyde, il faut qu'il y ait diffusion des ions (cations ou anions) et des électrons à travers cette couche. L'oxyde doit donc être un conducteur électrique (conducteur ionique et conducteur électronique). Les oxydes et les sulfures étant en général des composés ioniques, leur conductibilité électrique reste toujours très faible ; elle peut cependant être assurée par divers types de défauts, selon la stœchiométrie du composé.

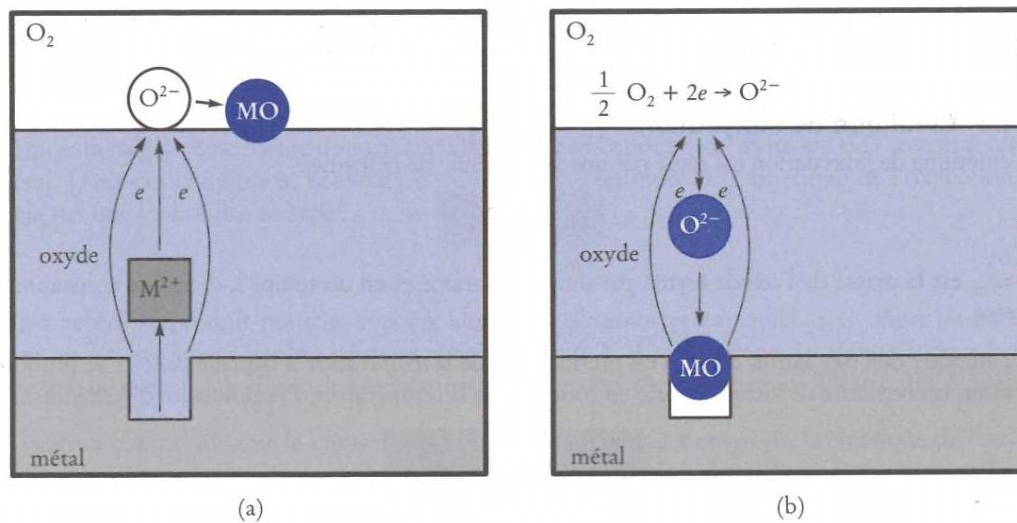
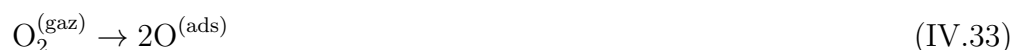


Figure IV.10 – Mécanismes de croissance de la couche d'oxyde. a) Diffusion des ions métalliques (cations) et des électrons vers l'interface oxyde/gaz. b) Diffusion des ions oxygène (anions) vers l'interface métal/oxyde.

IV.2.3 Analyse de la chaîne de processus

La réaction de l'oxygène avec le métal conduit à la formation d'une pellicule superficielle d'oxyde : on est donc en présence d'un système complexe avec la stratification métal/oxyde/gaz, et ses deux interfaces. La réaction ne peut se poursuivre que si l'oxygène de l'atmosphère gazeuse peut atteindre le métal, ou le métal arriver au contact de cet oxygène, ce qui suppose la réalisation de plusieurs processus : diffusion à travers la pellicule d'oxyde et transfert à l'interface ; un nombre élevé de processus élémentaire sont donc mis en jeu :

1. apport d'oxygène à la surface du métal (premiers instants) puis l'oxyde déjà formé ;
2. adsorption des molécules d'oxygène ou du gaz oxydant à la surface et dissociation en atomes :



3. ionisation de l'oxygène et son incorporation au réseau de l'oxyde



4. ionisation du métal à l'interface métal/oxyde :



5. diffusion des ions oxygènes à travers la pellicule d'oxyde vers le substrat métallique et éventuellement (fort solubilité de l'oxygène) dans le substrat métallique,
6. formation d'oxyde par réaction de cet oxygène avec le métal à l'interface interne :



7. diffusion des cations à travers la pellicule d'oxyde vers l'atmosphère oxydante ;
8. formation d'oxyde par réaction de ces cations avec l'oxygène à l'interface externe :



Les processus 1, 2, 3, 5 et 6 ont lieu en série ; de même pour 1, 2, 4, 7 et 8. Suivant la nature de l'oxyde ce sera la première ou la seconde chaîne qui dominera. Dans une même chaîne, par définition de l'état stationnaire, tous ces processus doivent se dérouler à la même vitesse. La cinétique sera donc gouvernée par le processus de la chaîne dominante (c'est-à-dire la chaîne mettant en jeu la migration des cations ou des anions) dont la constante de vitesse est la plus petite.

IV.2.4 Cinétique de l'oxydation

Lorsqu'on mène une conception qui implique des matériaux sensibles à l'oxydation, il est évidemment essentiel de connaître la rapidité avec laquelle le processus d'oxydation va s'effectuer. Intuitivement, on pourrait penser que plus l'énergie libérée par la réaction d'oxydation est importante, plus la vitesse d'oxydation est grande. Par exemple, on pourrait supposer que l'aluminium s'oxyde 25 fois plus vite que le fer d'après les énergies tirées du tableau IV.2. En fait, l'aluminium s'oxyde bien plus lentement que le fer. Comment cela se fait-il ?

Si vous chauffez un morceau de fer poli dans une flamme, l'oxygène de l'air réagit avec le fer à la surface du métal, où les atomes d'oxygène et de fer sont en présence, créant une fine couche d'oxyde de fer sur la surface, qui devient noire. L'épaisseur de cette couche augmente, rapidement au début, puis plus lentement parce que les atomes de fer doivent alors diffuser à travers la pellicule d'oxyde avant d'entrer en contact avec l'oxygène et de réagir. Si on plonge le morceau de fer chaud dans un récipient d'eau froide, le choc de la trempe brise la couche d'oxyde de fer, dont on peut voir les fragments dans le récipient. La surface du fer apparaît à nouveau brillante, montrant ainsi que le choc thermique a complètement dépouillé le métal de la couche d'oxyde qui s'était formée lors du chauffage ; si on le chauffe à nouveau, il s'oxyde à la vitesse initiale.

L'important en ce qui concerne cette couche d'oxyde est qu'elle agit comme une barrière qui s'interpose entre des atomes d'oxygène et de fer, et fait chuter la vitesse à

laquelle ces atomes réagissent pour continuer à former de l'oxyde de fer. L'aluminium, ainsi que la plupart des autres matériaux, forment des couches d'oxyde exactement de la même manière, mais la couche d'oxyde sur l'aluminium constitue une barrière beaucoup plus efficace que ne l'est la couche d'oxyde sur le fer.

IV.2.4.1 Comment mesurer les vitesses d'oxydation en pratique ?

Eh bien, puisque l'oxydation se produit par addition d'atomes d'oxygène à la surface du matériau, la masse du matériau s'accroît généralement en proportion de la quantité de matériau qui a été oxydée. Cet accroissement de masse Δm peut être suivi en continu au cours du temps t de la manière illustrée sur la figure IV.11.

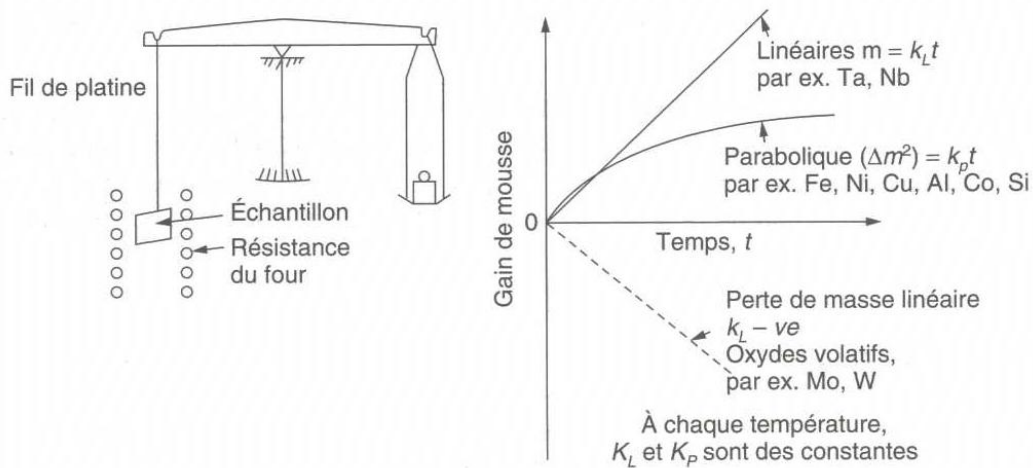


Figure IV.11 – Mesure des vitesses d'oxydation.

IV.2.4.2 Les deux types de cinétiques

Deux types de comportement sont habituellement observés à haute température.

1. Le premier est une oxydation linéaire, avec :

$$\Delta m = K_L t \quad (\text{IV.38})$$

où K_L est une constante cinétique. On note clairement la similitude entre cette relation et la relation de Faraday, ce qui signifie que la vitesse d'oxydation est contrôlée par la réaction électrochimique d'oxydation du métal. Naturellement, K_L est en principe positive (pour quelques matériaux, cependant, l'oxyde s'évapore au fur et à mesure de sa formation ; le matériau perd alors de la masse, et dans ce cas K_L est négative).

2. Le second type de comportement à l'oxydation est l'oxydation parabolique, avec

$$(\Delta m)^2 = K_p t \quad (\text{IV.39})$$

où K_p est une autre constante cinétique, cette fois toujours positive. Ce type de cinétique est contrôlée par la diffusion des ions au travers de la couche d'oxyde (Figure IV.10).

a) Cinétique parabolique contrôlée par la diffusion

La cinétique parabolique est contrôlée par la diffusion, on peut estimer le gradient de concentration d'oxygène par la concentration c_{O_2} dans le gaz divisée par l'épaisseur de la couche. La vitesse de croissance de la couche dx/dt est évidemment proportionnelle au flux d'atomes qui diffusent à travers la couche. Donc, d'après la première loi de Fick :

$$\frac{dx}{dt} \propto D \frac{c}{x} \quad (\text{IV.40})$$

où D est le coefficient de diffusion. L'intégration par rapport au temps donne :

$$x^2 = K_p t \quad (\text{IV.41})$$

avec

$$K_p \propto cD \quad (\text{IV.42})$$

Cette loi de croissance a exactement la forme de l'équation (IV.39). Cette démonstration réussie nous permet d'expliquer pourquoi certains films d'oxyde protègent mieux que d'autres : les films protecteurs sont ceux pour lesquels les coefficients de diffusion sont faibles, et par conséquent ceux qui sont constitués d'oxydes à température de fusion élevée. C'est une des raisons pour lesquelles Al_2O_3 protège si bien l'aluminium, comme Cr_2O_3 le chrome et SiO_2 le silicium, alors que Cu_2O et même FeO (qui ont des points de fusion plus bas) sont moins protecteurs. Mais il y a une autre raison : les électrons doivent aussi traverser la couche, et ces couches sont isolantes (la résistivité électrique de Al_2O_3 est 10^9 fois plus élevée que celle de même FeO).

b) Cinétique linéaire

Si notre modèle simple de couche d'oxyde explique la plupart des observations expérimentales dont nous avons parlé, il n'explique cependant pas les lois linéaires. Comment par exemple, un matériau peut-il perdre linéairement de la masse en s'oxydant, comme on l'observe parfois (voir Figure IV.11) ? En fait, certains oxydes (par exemple MoO_3 , WO_3) sont très volatils. Pendant l'oxydation de Mo ou W à haute température, les oxydes s'évaporent dès leur formation, et ne constituent plus une barrière contre l'oxydation. Pour cette raison l'oxydation progresse à une vitesse qui est indépendante du temps et le matériau perd de la masse car il perd son oxyde. Cette vitesse est contrôlée par la réaction d'oxydoréduction donc elle est déterminée par la loi de Faraday.

L'explication du gain de masse linéaire est plus complexe. Schématiquement, à mesure que le film d'oxyde s'épaissit, il se fissure, ou se décolle partiellement du matériau, de sorte que l'effet de barrière de l'oxyde devient inefficace à mesure que l'oxydation progresse. La figure IV.12 montre comment ceci peut se produire. Si le volume de l'oxyde est nettement plus faible que celui du matériau à partir duquel il se forme, il se fissure pour relaxer ses déformations (les films d'oxyde sont habituellement fragiles), inversement, si le volume de l'oxyde est nettement plus grand, la couche tend à libérer son énergie de déformation en cessant d'adhérer au matériau, et en s'écaillant. Pour une bonne protection, il faut donc une peau d'oxyde qui ne soit ni trop petite (elle

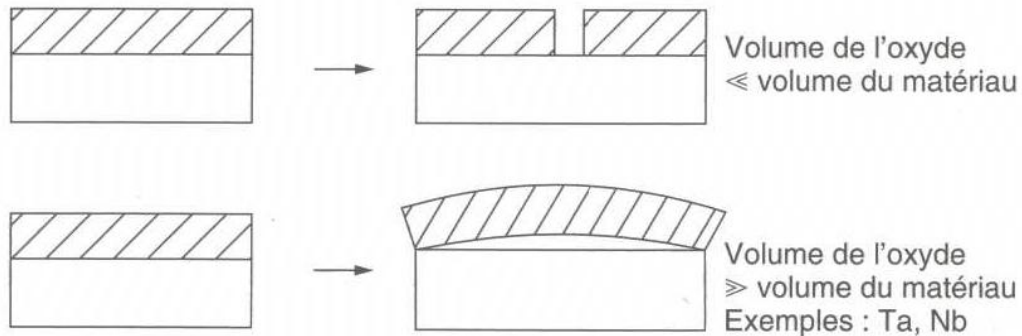


Figure IV.12 – Rupture des films d'oxyde, conduisant à une oxydation de type linéaire.

se fendille alors comme l'écorce d'un sapin), ni trop grande (elle se ride alors comme la peau d'un rhinocéros), mais qui soit juste à la bonne taille. Alors, et alors seulement, on obtient effectivement la croissance parabolique et la protection.

c) Influence de la température

Les vitesses d'oxydation suivent des lois d'Arrhenius, c'est-à-dire que les constantes cinétiques K_L ou K_p augmentent exponentiellement avec la température :

$$K_L = A_L \exp\left(-\frac{Q_L}{RT}\right) \quad (\text{IV.43})$$

$$K_p = A_p \exp\left(-\frac{Q_p}{RT}\right) \quad (\text{IV.44})$$

où A_L et A_p , Q_L et Q_p , sont des constantes. Ainsi, quand la température s'élève, la vitesse d'oxydation croît exponentiellement (Figure IV.13).

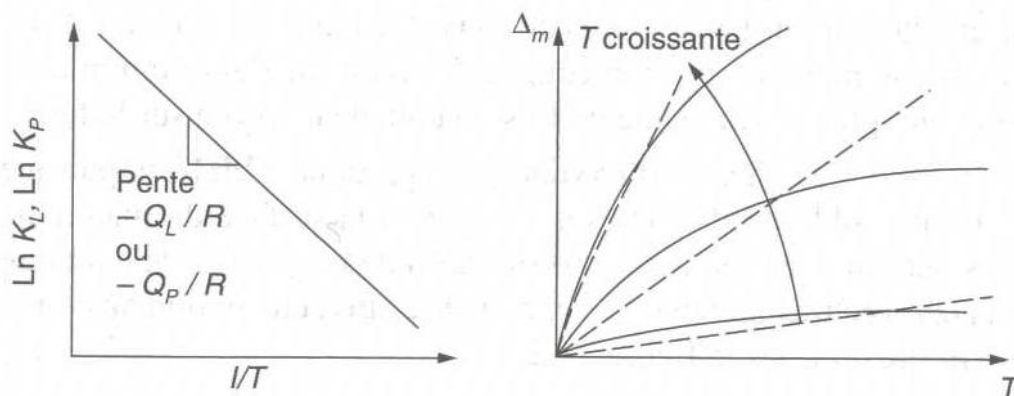


Figure IV.13 – La vitesse d'oxydation croît avec la température suivant la loi d'Arrhenius.

Enfin, la vitesse d'oxydation s'accroît bien sûr aussi avec la pression partielle d'oxygène, mais rarement de façon simple. La pression partielle d'oxygène dans

l'atmosphère d'une turbine à gaz, par exemple, peut être très différente de celle de l'air, et il est important de procéder à des essais d'oxydation des composants haute température dans les conditions réelles.

IV.2.5 Mécanismes métallurgiques élémentaires liés à l'oxydation

IV.2.5.1 Dé-alliage ou enrichissement du substrat



Figure IV.14 – A gauche : aube de turbine ; à droite : image MET de la microstructure d'un superalliage à base nickel MC2.

Pour résister au fluage, les aubes de turbines sont réalisées en superalliage à base nickel monocristal MC2. Cet alliage est bi-phasique, il contient des précipités de phase γ' riche en aluminium entourés de phase γ (Figure IV.14). Comme les autres alliages, ces métaux s'oxydent et forment une couche d'oxyde en surface (Figure IV.15). La réaction d'oxydation à l'origine de la couche d'oxyde nécessite à la fois un apport en oxygène et en métal. Le métal d'alliage ayant le plus d'affinité étant l'aluminium avec l'oxygène, il diffuse vers l'interface oxyde/gaz pour créer de l'oxyde Al_2O_3 . Ce mécanisme de transport de masse engendre un appauvrissement en aluminium de l'alliage et donc la disparition de la phase γ' dans la zone affectée par l'oxydation. Le gradient de concentration d'aluminium ainsi produit engendre un mécanisme de diffusion de l'aluminium de cœur de la pièce vers la zone affectée, ce qui provoque une coalescence de la microstructure dans les zones non directement affectées par l'oxydation.

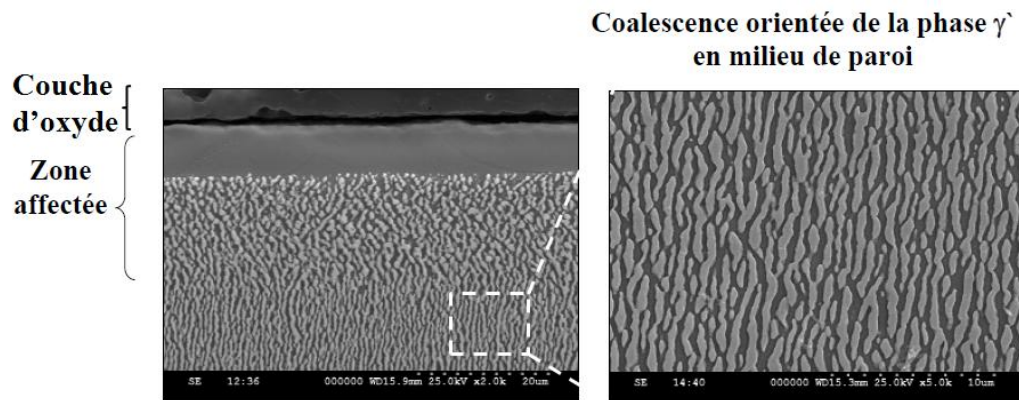


Figure IV.15 – Image MEB de la surface d’une aube de turbine en MC2 : a) existence d’une zone appauvrie en phase γ ; b) coalescence de la phase γ dans la zone non-affectée.

Il n’y a pas que de la diffusion d’atomes métallique dans l’alliage mais également de la diffusion d’hydrogène et d’oxygène en sens inverse qui va enrichir la zone affectée. Ces atomes de petites tailles s’insèrent dans les sites interstitiels ce qui engendre un durcissement local de l’alliage.

Le dé-alliage et l’enrichissement en oxygène et hydrogène du substrat engendre une modification des propriétés mécaniques. On observe généralement un durcissement et une fragilisation de la zone affectée, ce qui peut poser des problèmes pour les pièces sollicitées en flexion.

IV.2.5.2 Oxydation intergranulaire

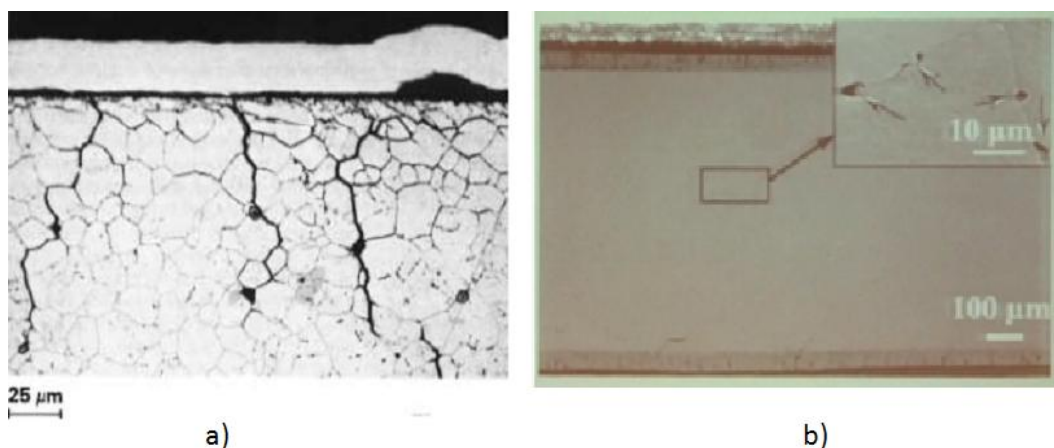


Figure IV.16 – a) oxydation intergranulaire dans un alliage à base nickel ; b) formation de cavités induite par l’oxydation au centre d’une plaque d’alliage à base nickel.

L’oxydation nécessite la diffusion d’ions métalliques pour créer la couche d’oxyde. Or la diffusion se fait préférentiellement au niveau des joints de grains, ce qui entraîne un accroissement de la vitesse d’oxydation au niveau des joints de grains. Par conséquent, l’on observe une oxydation localisée aux joints de grain, qui est appelée oxydation

intergranulaire. La figure IV.16a montre ce phénomène de localisation accrue de l'oxydation au niveau des joints de grains.

On peut même observer sous certaines conditions l'apparition de cavités loin de l'interface au niveau des joints de grains, ce qui témoigne d'un transport de matière par diffusion intergranulaire (Figure IV.16b).

IV.2.5.3 Réactions d'interfaces

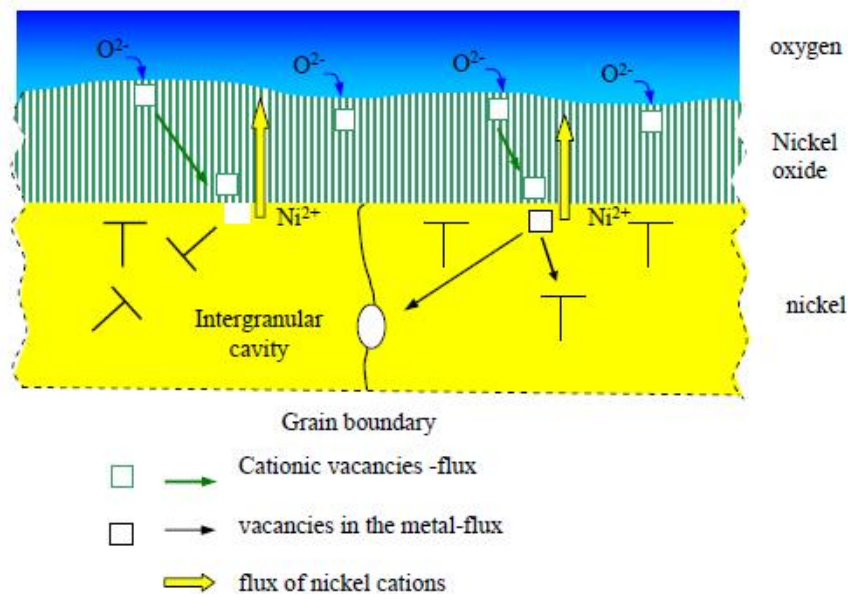


Figure IV.17 – Réaction d'interface dans le nickel.

Dans le nickel, la croissance de l'oxyde se fait essentiellement par diffusion des cations métalliques Ni^{2+} au travers de la couche d'oxyde (Figure IV.17). Ce mécanisme consomme le métal du substrat, cette consommation de métal peut être accommodée par un déplacement de corps rigide de la couche d'oxyde. Ce déplacement est possible dans le cas d'un échantillon plan infini (Figure IV.18a) où il y a en effet mouvement de l'interface oxyde/métal. En pratique, une installation n'est pas constituée de plans infinis, néanmoins on observe un abaissement du substrat métallique sur les zones plates de grande taille.

Dans les arrondis tels que les congés, il est impossible qu'un déplacement de corps rigide de la couche d'oxyde accomode la perte de matière (Figure IV.18b,c). En effet, il est impossible de déplacer un corps rigide tel que la couche d'oxyde suivant deux directions. Par conséquent, la consommation de métal est accommodée par la création de cavités puis de porosités dans l'alliage.

La figure IV.19a) montre la création de cavités au niveau des joints de grains dans une pièce circulaire, la figure IV.19b) montre le cas extrême d'un fil de fer complètement oxydé où tous les atomes de fer ont diffusé dans la couche d'oxyde. Dans ce cas l'oxyde prend la forme d'un tube dont le diamètre intérieur est sensiblement égal au diamètre extérieur du fil.

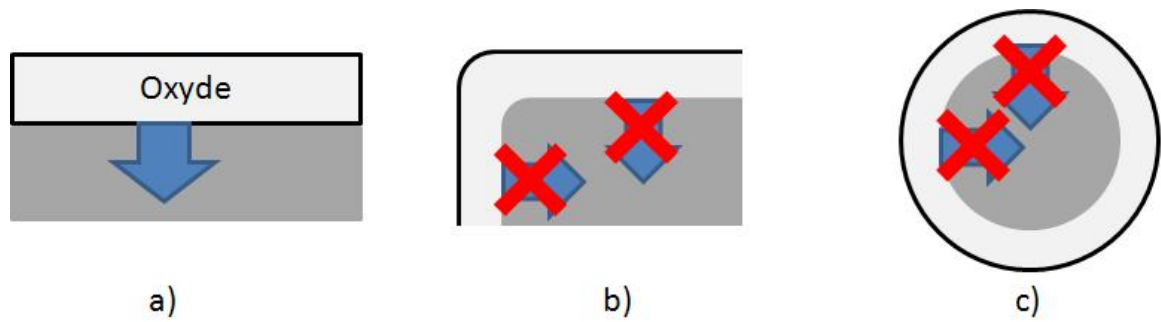


Figure IV.18 – Mouvement de l'interface oxyde/métal : a) mouvement possible pour un plan semi-infini ; mouvement impossible pour un congé b) et pour un tube c).

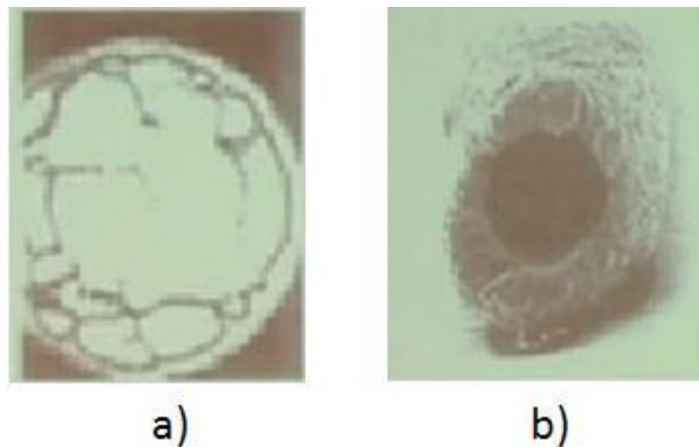


Figure IV.19 – a) Formation de cavité aux joints de grain proche d'un congé ; b) tube d'oxyde formé par l'oxydation complète d'un fil de fer.

IV.3 Corrosion des métaux

Dans la section précédente, nous avons montré que la plupart des matériaux qui sont instables en présence d'oxygène tendent à s'oxyder. Nous nous sommes principalement intéressés au problème de la perte de matière à haute température, en environnement sec, et nous avons vu que dans ces conditions, l'oxydation est généralement contrôlée par la diffusion des ions ou la conduction des électrons à travers la couche d'oxyde qui se forme à la surface du matériau. Nous avons vu qu'en raison de la nature thermiquement activée de la diffusion et des processus réactionnels, la vitesse d'oxydation est beaucoup plus grande à température élevée qu'à basse température, bien que même à température ambiante, de très fins films d'oxyde se forment effectivement malgré tout sur tous les métaux instables.

Cette oxydation minime est importante : elle protège, empêchant une attaque ultérieure ; elle ternit la surface du métal ; elle rend le brasage difficile ; et elle contribue à maintenir une certaine distance entre deux surfaces en mouvement relatif, et influence donc le coefficient de frottement. Mais la perte de matière par oxydation à température ordinaire en ambiance sèche est très faible.

En ambiance humide, le tableau change de manière radicale. Lorsque l'acier doux est exposé à la fois à l'oxygène et à l'eau à la température ordinaire, il rouille rapidement et la perte de métal devient très vite appréciable. Si on ne prend pas de précautions particulières, la durée de vie de la plupart des structures, depuis les bicyclettes jusqu'aux ponts, depuis les seaux jusqu'aux navires de guerre, est limitée par la corrosion aqueuse. Elle constitue un enjeu économique important dans de nombreux secteurs puisqu'on évalue ses coûts direct et indirects à plusieurs % du PNB des pays industrialisés. Par exemple au Royaume-Uni, la note annuelle des frais engagés soit pour remplacer des éléments corrodés, soit pour prévenir la corrosion (par exemple la peinture du Pont sur la Forth), s'élève à quelques 4 milliards de livres sterling (environ 5,5 milliards d'euros. ou 7 milliards de dollars) chaque année.

A quoi tient cet effet catastrophique de l'eau sur la vitesse de disparition du matériau ? Prenons pour exemple le cas du fer immergé dans l'eau aérée (Figure IV.20).

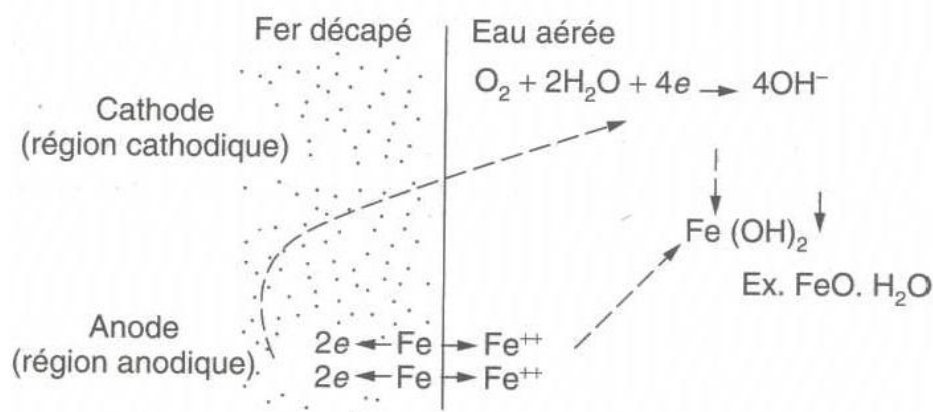
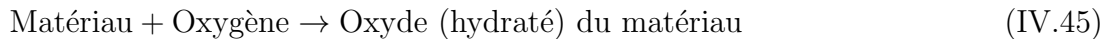


Figure IV.20 – Corrosion humide.

La corrosion du fer dans l'eau aérée est une réaction électrochimique d'oxydo-réduction. Les atomes de fer passent en solution dans l'eau à l'état de Fe^{2+} ,

abandonnant à chaque fois deux électrons (réaction anodique). Ceux-ci sont conduits à travers le métal jusqu'à un endroit où la réaction de "réduction de l'oxygène" peut avoir lieu pour consommer ces électrons (réaction cathodique). Cette réaction génère des ions OH^+ qui se combinent alors avec les ions Fe^{2+} pour donner un hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (en réalité $\text{FeO}, \text{H}_2\text{O}$) ; mais au lieu de se former sur la surface, où il pourrait éventuellement former une couche protectrice, il apparaît le plus souvent sous forme de précipité dans l'eau elle-même. La réaction peut être résumée sous la forme :



tout à fait analogue au cas de la corrosion sèche.

En effet la formation d'ion et la mise en solution de Fe^{2+} s'apparente à la formation et à diffusion des ions métallique dans la couche d'oxyde dans le cas de la corrosion sèche ; et la formation de OH^- est très similaire à la réduction de l'oxygène à la surface du film d'oxyde. Cependant, l'attaque beaucoup plus rapide constatée en corrosion humide est due aux raisons suivantes :

1. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ peut se déposer loin du matériau corrodé ; ou bien, s'il se dépose sur la surface, c'est sous la forme d'une couche sans consistance, qui ne produit que peu ou pas d'effet protecteur.
2. Il en résulte que Fe^{2+} et OH^- diffusent généralement en milieu liquide, et par conséquent très rapidement.
3. Dans les matériaux conducteurs, les électrons peuvent se déplacer très facilement également.

Le résultat, c'est que l'oxydation du fer dans l'eau aérée (qui donne la rouille) progresse à une vitesse plusieurs millions de fois plus élevée que dans l'air sec. En raison de l'importance du point 3), la corrosion humide est tout particulièrement un problème pour les métaux.

IV.3.1 Diagrammes d'équilibre potentiel-pH (diagrammes de Pourbaix)

IV.3.1.1 Principales réactions de corrosion

Définition IV.4 (pH) *Par définition, le pH est*

$$\text{pH} = \log[\text{H}^+] \quad (\text{IV.46})$$

où $[\text{H}^+]$ est la concentration en ions H^+ . Le produit $[\text{H}^+].[\text{OH}^-]$ est égal à 10^{-14} . Pour les solutions neutres, $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$ et $\text{pH} = 7$. Un $\text{pH} < 7$ indique qu'on a affaire à une solution acide (excès d'ions H^+) et un $\text{pH} > 7$ à une solution basique (excès d'ions OH^-).

Selon le milieu dans lequel se produit la corrosion, c'est-à-dire selon le type d'électrode, sa concentration en ions H^+ (ou pH) et sa teneur en oxygène dissous, plusieurs réactions cathodiques peuvent avoir lieu, dont voici les principales :

Milieu acide désaéré : (pH < 7)



Milieu acide aéré : ($\text{pH} < 7$) avec de l'oxygène dissous



Milieu neutre ou basique aéré : ($\text{pH} \geq 7$) avec de l'oxygène dissous



Oxydation du métal :



Comme nous l'avons vu, le sens des réactions d'oxydo-réduction ainsi que les espèce stable sont donnés par les potentiels redox $E_{\text{Ox}/\text{Red}}$. Ce peut potentiel correspond à la valeur du potentiel qu'il faut imposer pour juste arrêter la réaction d'oxydation. La figure IV.21 montre quelques valeurs de ce potentiel.

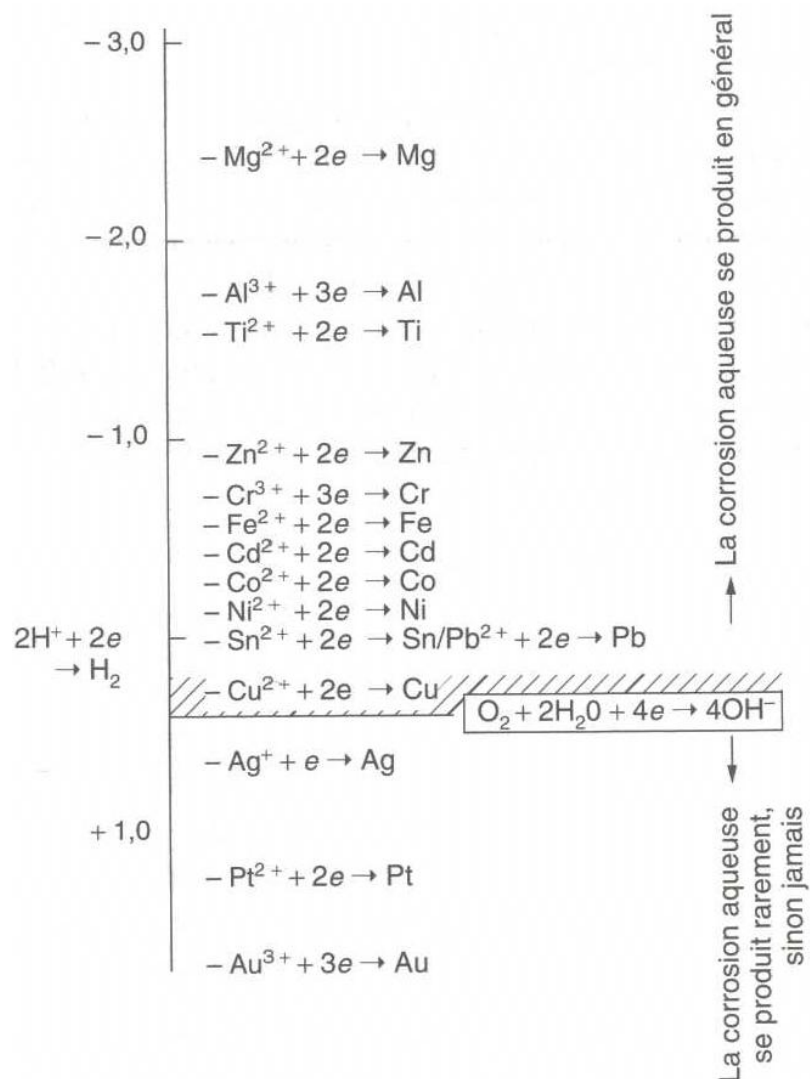


Figure IV.21 – Potentiels de corrosion aqueuse (à 300 K).

Dans le cas de la corrosion humide, que le type de réaction de réduction de l'oxygène dans l'eau, à l'origine de l'oxydation du métal, dépend du pH. Par conséquent, le pH et le potentiel E vont contrôler le domaine de stabilité des différents produits des réactions d'oxydoréduction.

IV.3.1.2 Principes

Les équilibres chimiques et électrochimiques les plus utiles à l'étude des phénomènes de corrosion d'un métal en solution aqueuse sont en général regroupés dans des diagrammes potentiel-pH, dits diagrammes de Pourbaix, qui permettent de déterminer rapidement les espèces, dissoutes et solides, stables dans des conditions données de pH et de potentiel.

Dans ces diagrammes, on représente trois types d'équilibre :

- les équilibres entre deux espèces solides : les activités de solides étant supposées égales à 1, ces équilibres sont représentés par une ligne unique, par exemple la droite

$$E_{Ni/NiO} = 0.131 - 0.059\text{pH} \quad (\text{IV.51})$$

représente l'équilibre de la réaction d'oxydation du nickel à l'état d'oxyde



- les équilibres entre deux espèces en solution. L'équilibre dépendant des concentrations de chacune des espèces, on se borne en général à tracer la ligne correspondant à l'égalité des concentrations. Par exemple, si l'on considère la réaction



la droite d'équation

$$E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = 0.77 \text{ V} \quad (\text{IV.54})$$

représente la ligne qui sépare les zones de prédominance entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ;

- les équilibres entre une espèce solide et une espèce en solution. Ces équilibres dépendent de la concentration de l'espèce dissoute et l'on trace un faisceau de lignes correspondant à différentes concentrations en ions, en général de 10^{-8} à 1 mol.kg^{-1} . Par exemple, les droites d'équations

$$E_{Fe/Fe^{2+}} = -0.44 + 0.0295 \times n \quad (\text{IV.55})$$

avec $n = -8, -6, -4, -2$ et 0 représentent l'équilibre de la réaction de dissolution du fer à l'état d'ions Fe^{2+}



pour des concentrations en ions ferreux de $10^{-8}, 10^{-5}, 10^4$ et 1 mol.kg^{-1} .

Les réactions chimiques d'hydrolyse, telle que la réaction qui exprime la solubilité de l'hydroxyde ferreux en milieu acide, rentrent dans cette catégorie d'équilibres. Les équilibres ainsi tracés déterminent des domaines de stabilité des différentes phases Solides prises en compte et les domaines de prédominance des espèces en solution.

IV.3.1.3 Diagramme d'équilibre de l'eau

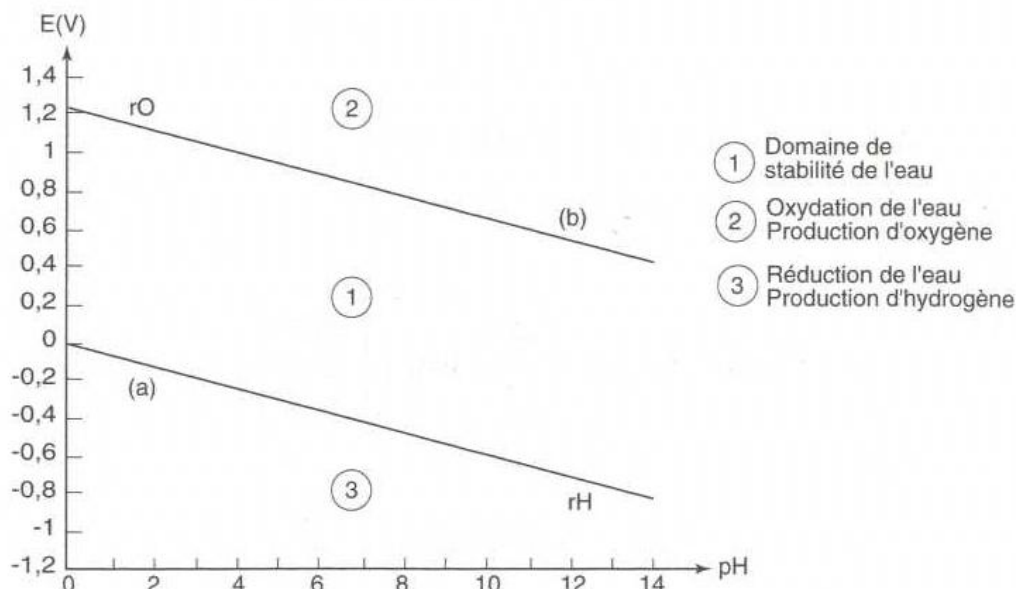


Figure IV.22 – Diagramme potentiel-pH de l'eau pour des pressions partielles de gaz de 1 bar (d'après Pourbaix).

Dans un diagramme potentiel/pH, le domaine de stabilité de l'eau (Figure IV.22) limité par les équilibres des deux réactions IV.48 et IV.49. Les lignes correspondant à l'équilibre de ces deux réactions, généralement repérées (a) et (b) lorsque la pression partielle de gaz est de 1 bar, déterminent le domaine de stabilité de l'eau (1), le domaine d'oxydation de l'eau (2) avec production d'oxygène et le domaine de réduction de l'eau (3) avec production d'hydrogène. Ces domaines sont d'une grande importance pour les phénomènes de corrosion : dans le domaine (3), l'eau est un oxydant qui peut causer la corrosion des métaux. Dans les domaines (1) et (3), l'oxygène dissous dans l'eau peut être réduit et causer la corrosion des métaux. Dans le domaine (2), seul un oxydant plus puissant que l'oxygène peut causer la corrosion d'un métal, mais il oxydera aussi l'eau.

IV.3.1.4 Diagrammes de Pourbaix des métaux

Dans l'étude des phénomènes de corrosion, on s'intéresse principalement aux diagrammes des métaux. La figure IV.23 montrent le diagramme de Pourbaix du fer. On y reconnaît les différents types de réaction évoqués ci-dessus. Les lignes en traits pointillés séparent les domaines de prédominance des espèces dissoutes et les lignes en trait plein les lignes limitent les domaines de stabilité des espèces solides. Ainsi, on peut lire sur le diagramme du fer que, pour un pH de 8 et un potentiel de 0,2 V (point 1), l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$ est stable et très peu soluble puisque les espèces dissoutes sont, en quantité égale, les ions Fe^{2+} et $Fe(OH)_2^+$ en concentration totale inférieure à 10^{-6} mol.kg $^{-1}$. Au contraire, au même potentiel mais à pH 3 (point 2), aucune espèce solide n'est stable tant que la concentration en ions Fe^{2+} n'est pas très supérieure à 1 mol.kg $^{-1}$, ce qui peut naturellement laisser présager la possibilité d'une forte corrosion.

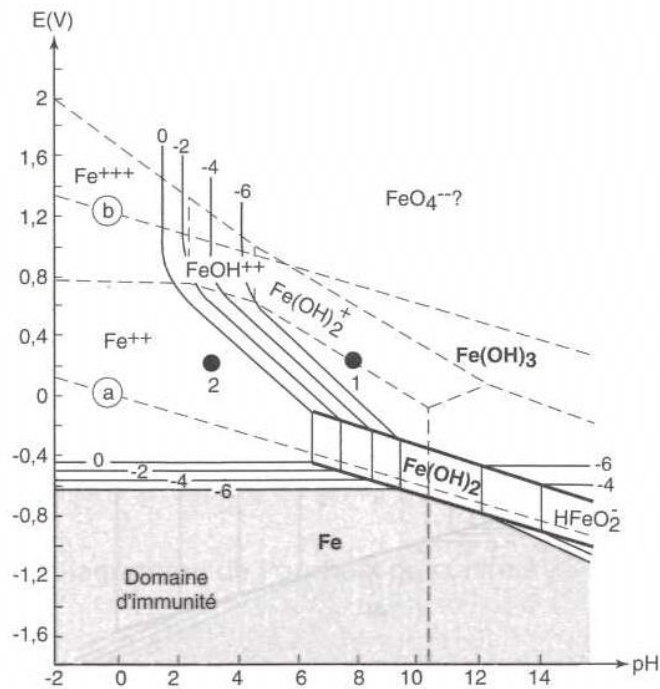


Figure IV.23 – Diagramme de Pourbaix du fer à 25 °C (d'après Pourbaix).

Cette indication ne doit toutefois pas être considérée comme une certitude mais doit être validée par des données cinétiques.

Remarque IV.5 Plusieurs types de diagrammes de Pourbaix peuvent être obtenus pour un même métal selon les espèces solides prises en compte. En effet, différentes espèces oxydées solides, notamment des hydroxydes, peuvent être thermodynamiquement stables pour un même pH et un même potentiel.

La présence de solutés tels que les chlorures et les espèces soufrées sont également de nature à modifier les espèces et leur domaine de stabilité. Certains diagrammes de Pourbaix prenant en compte ces solutés ont aussi été établis.

IV.3.1.5 Potentiel de protection et domaine d'immunité

Un domaine particulièrement important en corrosion est le domaine de stabilité du métal M, en général appelé domaine d'immunité car aucun phénomène de corrosion ne peut s'y produire. Mais, la limite supérieure de ce domaine n'est pas définie de façon univoque puisqu'elle dépend de la concentration des ions métalliques M^{n+} en solution :

$$E = E^0 + \frac{TR}{n\mathcal{F}} \log [M^{n+}] \quad (\text{IV.57})$$

Or, quand on immerge un métal dans un milieu donné, il n'y a en général pas d'ions M^{n+} en quantité décelable en solution en sorte que le potentiel d'équilibre métal/solution est très bas. Toutefois, des considérations cinétiques montrent qu'une solubilité de l'ordre $10^{-6} \text{ mol.kg}^{-1}$ correspond à des vitesses de corrosion négligeables pour la majorité des situations pratiques.

Il est donc convenu de délimiter les zones d'immunité' pratique des métaux par la ligne d'équilibre entre le métal et ses cations en solution qui correspond à une concentration de 10^{-6} mol.kg $^{-1}$. Le potentiel qui en résulte est appelé potentiel de protection car appliquer un potentiel inférieur à cette valeur est supposé garantir l'absence d'une corrosion significative du métal considéré. En conséquence, dans de nombreux diagrammes de Pourbaix, seules les lignes d'équilibre correspondant à une concentration ionique de 10^{-6} mol.kg $^{-1}$ sont tracées.

IV.3.1.6 Domaine de stabilité de l'eau

Sur le diagramme du fer (Figure IV.23) figurent également les deux lignes (a) et (b) définies au précédemment à la section IV.3.1.3. Elles permettent de voir que, dans le cas du fer, la ligne (a) traverse le domaine de stabilité des ions Fe^{2+} et de l'oxyde $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ce qui montre que en milieu acide et neutre, l'eau est un oxydant suffisant pour oxyder le fer. Il en est de même pour le chrome et l'aluminium. Les diagrammes du nickel et du cuivre (Figure IV.24) montrent au contraire que la courbe (a) traverse le domaine d'immunité dans une vaste gamme de pH. Dans des milieux proches de la neutralité et non complexants, le nickel et le cuivre peuvent donc être corrodés par l'eau désaérée.

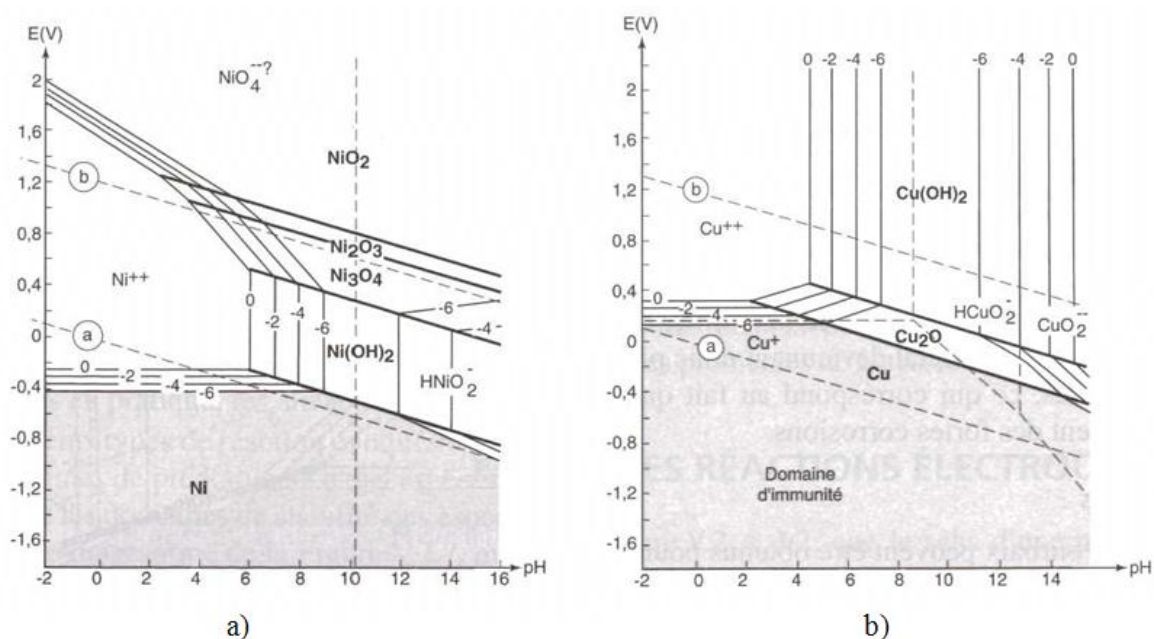


Figure IV.24 – Diagramme de Pourbaix à 25 °C (d'après Pourbaix) : a) nickel ; b) cuivre.

IV.3.1.7 Utilisation des diagrammes de Pourbaix

Il faut insister à nouveau sur le fait que les diagrammes de Pourbaix sont des diagrammes d'équilibre. Ils permettent de déterminer les espèces stables, leur solubilité et le sens des réactions possibles. Mais, sauf si un métal est dans son domaine d'immunité, ils ne permettent de tirer aucune conclusion directe sur les phénomènes de corrosion, notamment sur des aspects cinétiques.

Ils constituent néanmoins un outil indispensable à l'étude des problèmes de corrosion, depuis une quinzaine d'années, un effort important a notamment été fait pour établir des diagrammes de Pourbaix des métaux pour des températures élevées (100 à 300 °C), notamment pour l'étude des problèmes de corrosion dans les réacteurs nucléaires à eau.

IV.3.2 Cinétique de corrosion

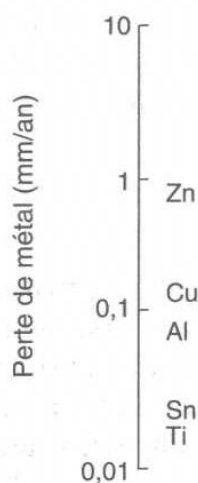


Figure IV.25 – Vitesse de corrosion de quelques métaux dans l'eau pure.

Comme on peut s'y attendre à la suite de ce que nous avons dit sur l'oxydation sèche, les vitesses d'oxydation humide observées en pratique n'ont pas grande relation avec les valeurs des potentiels moteurs pour la corrosion aqueuse, dans la limite, avant tout, où ceux-ci sont tels que le métal soit sujet à la corrosion. Pour prendre quelques exemples, les pertes approximatives d'épaisseur de quelques métaux en mm par an dans l'eau propre sont présentées sur la Figure IV.25. Ils sont presque dans l'ordre inverse de celui attendu d'après les potentiels moteurs d'oxydation aqueuse. La faible vitesse d'oxydation aqueuse de Al, par exemple, est due au fait qu'il est très difficile d'éviter la formation par oxydation sèche d'une fine pellicule d' Al_2O_3 à la surface du métal. Dans l'eau de mer, à l'inverse, Al se corrodé très rapidement car les ions chlorures tendent à détruire la couche protectrice d' Al_2O_3 . En raison de l'effet d'ions "étrangers" comme il en existe dans pratiquement tous les environnements courants, les vitesses de corrosion varient très largement pour la plupart des matériaux. Les recueils de données sur les matériaux fournissent souvent des listes d'ordres de grandeurs des résistances à l'oxydation des métaux et alliages dans divers milieux (depuis la bière jusqu'à la saumure!).

Comme nous l'avons vu, la vitesse d'une réaction (y compris celles qui se produisent lors de la corrosion) suit une loi d'Arrhenius. Ceci signifie que, pour une combinaison métal/environnement donnée, la vitesse de corrosion augmente rapidement avec la température.

Contrairement à l'oxydation, il n'y a pas toujours de couche protectrice, alors la cinétique de corrosion suit celle de la réaction d'oxydo-réduction. Elle peut donc être

déterminer à partir des droites de Tafel liée au couple redox. Des effets de polarisation des électrodes peuvent diminuer la vitesse de corrosion. Nous allons à présent les décrire.

IV.3.2.1 Polarisation d'activation

Les réactions électrochimiques ne se produisent pas instantanément ; leur cinétique dépend en effet de certaines réactions intermédiaires qui peuvent faire passer momentanément un des produits, ou un des réactants, par un état active (état d'énergie plus élevée). Prenons, par exemple, la réaction de réduction des ions hydrogène qui s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène gazeux :



et examinons toutes les étapes qui permettent aux ions H^+ de l'électrolyte de réagir ainsi. Pour être adsorbés à la surface de la cathode, l'ion H^+ doit d'abord se combiner avec un électron ; ainsi :



Cette première étape est relativement rapide ; toutefois, pour que la réaction s'achève, il faut que deux atomes adsorbés à la surface soient suffisamment proches l'un de l'autre pour former une molécule d'hydrogène, soit



Enfin, plusieurs molécules doivent se regrouper pour former une bulle dont la taille devra être suffisante afin de quitter la surface de la cathode.

De toutes ces étapes, c'est celle que représente la réaction IV.60 qui est la plus lente et qui gouverne par conséquent la cinétique globale de la réaction correspondant à l'équation IV.58. La cinétique globale de la réaction est également fonction du métal de l'électrode, de l'électrolyte et de la température.

Les réactions anodiques peuvent également être le siège d'une polarisation d'activation : en quittant le réseau cristallin du métal, les ions métalliques passent par un état activé, et cette réaction ne peut se produire qu'à une vitesse finie.

Dans tous les cas (réactions anodiques ou cathodiques), la polarisation d'activation se traduit par une surtension, η , déterminée par la loi de Tafel.

IV.3.2.2 Polarisation de diffusion

A l'anode, la libération des ions positifs entraîne une augmentation de la concentration de ces ions dans l'électrolyte ; la vitesse de mise en solution est donc limitée par la vitesse de diffusion des ions hors de la couche diffuse. Cette vitesse de diffusion détermine l'intensité d'un courant limite, i_{lim} . La polarisation de diffusion (aussi appelée polarisation de concentration) se produit également dans certaines réactions cathodiques (réduction cathodique de l'oxygène, par exemple) ; dans ce cas, la valeur du courant limite est fonction de la concentration en oxygène $[\text{O}_2]$ de l'électrolyte : la vitesse de la réaction est limitée par la diffusion des molécules d'oxygène vers la surface de la cathode (Figure IV.26). Lorsqu'elle s'ajoute à la surtension d'activation, la surtension de diffusion a pour effet d'infléchir les droites de Tafel.

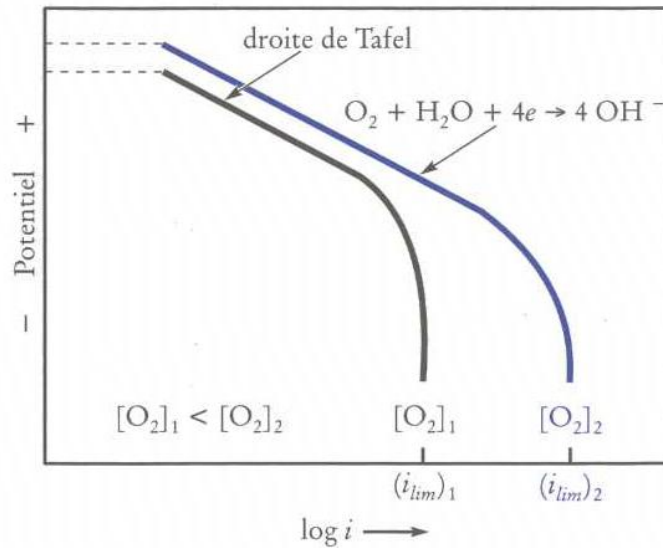


Figure IV.26 – Représentation schématique de la polarisation de diffusion pour la réduction de l'oxygène, pour deux concentrations d'oxygène $[O_2]$; lorsque $[O_2]_1 < [O_2]_2$, $(i_{lim})_1 < (i_{lim})_2$.

Celles-ci tendent vers un courant limite dont la valeur est d'autant plus élevée que la concentration en $[O_2]$ dans l'électrolyte est plus forte.

Alors que la polarisation d'activation ne dépend pas de l'agitation de l'électrolyte, mais principalement de la nature des électrodes, la polarisation de diffusion varie beaucoup selon l'agitation -une forte agitation a ainsi tendance à augmenter l'intensité de, i_{lim} , mais elle est indépendante de la nature des électrodes.

IV.3.3 Passivation

IV.3.3.1 Description du phénomène

Lorsqu'ils sont soumis à la corrosion, certains métaux et alliages adoptent un comportement tout à fait différent de celui décrit jusqu'ici : ils deviennent passifs -leur vitesse de corrosion est alors en général inférieure à 0.001 mm/a. Une expérience simple, réalisée par Faraday vers 1835, met ce phénomène en évidence : un échantillon de fer plongé dans de l'acide nitrique concentré est soumis à une dissolution accompagnée d'un dégagement d'hydrogène. Cette réaction s'arrête très rapidement, et la vitesse de corrosion devient alors presque nulle. Si l'acide dans lequel on a plongé l'échantillon de fer est par la suite dilué dans l'eau, le fer demeure inerte ; cependant, lorsqu'on gratte sa surface, il se produit, à cet endroit, un violent dégagement d'hydrogène, qui ne s'arrête pas comme dans le premier cas. Par ailleurs, un échantillon de fer non passivé immergé directement dans l'acide dilué est attaqué, et la réaction ne s'arrête pas. Lorsque, dans l'acide concentré, le courant de corrosion atteint une valeur importante, il se forme, à la surface du métal, une couche passive qui bloque littéralement la mise en solution des ions Fe^{2+} . Si le fer ainsi passivé est alors plongé dans l'acide dilué, tant que cette couche de passivation reste intacte, le fer n'est pas attaqué ; toutefois, lorsqu'on détruit la couche, elle ne peut plus se reformer spontanément comme elle le faisait dans l'acide

concentré. Enfin, un échantillon de fer non passivé plongé dans l'acide dilué demeure actif et se corrode rapidement, et la réaction s'accompagne d'un violent dégagement d'hydrogène.

Dans cet exemple, le rapport entre les courants de corrosion à l'état actif et à l'état passif est de l'ordre de $5 \cdot 10^4$! On comprend donc l'intérêt que présentent les métaux et les alliages passivables pour toutes les utilisations où la corrosion pose un problème. Le fer n'est passivable que dans des conditions très particulières ; on l'utilise d'ailleurs rarement à l'état passif. Les principaux métaux et alliages passivables sont les aciers inoxydables, les alliages de nickel et de chrome (Inconel), les alliages de cobalt et de chrome (Stellite), ainsi que le titane et ses alliages.

IV.3.3.2 Nature de la couche passive

La nature exacte des couches passives est encore relativement mal connue. Des études rendues possibles, entre autres, grâce à la spectrométrie Auger (analyse superficielle des premières couches atomiques) permettent de supposer que les couches passives contiennent de l'oxygène sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde. La réaction suivante pourrait donc se produire à la cathode :



Selon cette réaction, il y aurait, à la surface du métal, adsorption d'ions $(OH)^-$, puis formation d'un composé d'adsorption contenant des ions métalliques. Les couches passives sont très minces (de l'ordre du nanomètre), mais elles constituent une barrière efficace qui s'oppose au passage des ions métalliques du métal vers l'électrolyte ; elles freinent ainsi considérablement la vitesse de corrosion. La passivité des aciers inoxydables, des alliages de chrome, de nickel et de cobalt est due principalement à la formation d'un composé d'adsorption. Par contre, la passivité du titane, du niobium et du tantale est attribuable à la formation d'une couche d'oxyde beaucoup plus épaisse que celle des composés d'adsorption.

IV.3.3.3 Corrosion des alliages passivables

La figure IV.27 présente schématiquement la courbe de polarisation anodique d'un alliage passivable. Quand le potentiel de corrosion est supérieur à E_a^0 mais inférieur à E_F (le potentiel de Flade), la relation intensité-potential obéit à la loi de Tafel, et le courant de corrosion est contrôlé par les surtensions anodique et cathodique. Au courant critique, i_{crit} , correspond le potentiel E_F . Pour un potentiel supérieur à E_F , le courant de corrosion s'établit à i_p (courant de corrosion à l'état passif) ; de E_F à E_t , cette valeur du courant reste constante. Quand le potentiel de corrosion dépasse E_t , l'alliage est dans l'état transpassif, et le courant de corrosion augmente de nouveau : il y a alors rupture du film passif. Examinons maintenant comment se comporte un alliage passivable (l'acier inoxydable, par exemple) dans diverses conditions de corrosion.

La figure IV.28 montre les courbes de polarisation d'un alliage passivable dans trois milieux oxydants différents. Les réactions cathodiques sont les mêmes dans les trois cas ; seul le pouvoir oxydant de chacune des solutions varie. Quand le pouvoir oxydant est élevé (courbe de polarisation cathodique C_1), le potentiel de corrosion est inférieur à E_t , (point A) : la passivité est stable. Lorsque le pouvoir oxydant de l'électrolyte est

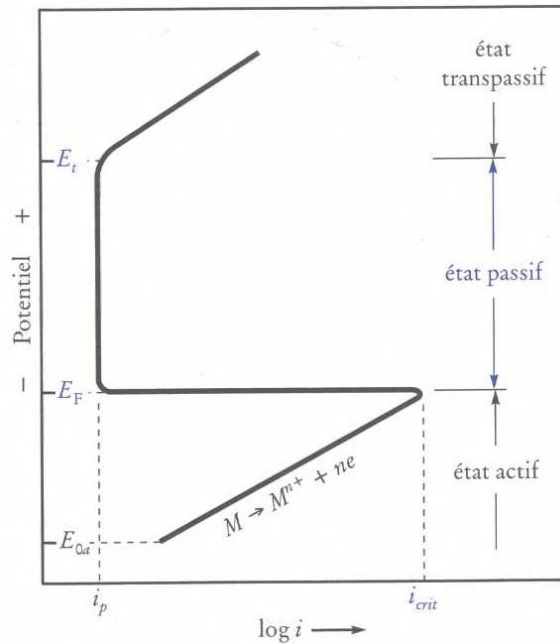


Figure IV.27 – Courbes de polarisation anodique d'un alliage passivable.

supérieur à celui représenté par la courbe de polarisation cathodique C_1 , le potentiel de corrosion s'établit à une valeur supérieure à E_t . A l'état transpassif, le film passif se dissout plus rapidement qu'il ne se forme ; dans ces conditions, il y a corrosion par piqûres.

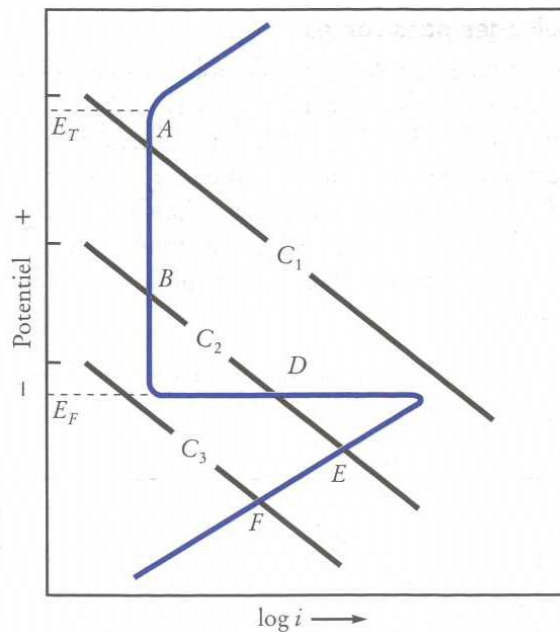


Figure IV.28 – Courbes pde olarisation d'un alliage passivable. Les courbes de polarisation cathodiques C_1 , C_2 et C_3 correspondent à des électrolytes semblables, mais dont le pouvoir oxydant $[O_1]$ est différent : $[O_2]_1 > [O_2]_2 > [O_2]_3$

Lorsque le pouvoir d'oxydation est faible (courbe C_3), le potentiel de corrosion

s'établit à une valeur représentée par le point F ; la corrosion est alors importante mais uniforme. Dans ces conditions, il ne peut évidemment pas y avoir passivation et il y a corrosion de l'anode.

Par contre, lorsque le pouvoir oxydant de l'électrolyte est moyen (courbe C_2), la passivité est instable : tant que le film passif est intact, le métal demeure à l'état passif (point B), et la vitesse de corrosion est faible. Cependant, si le film passif est rompu, il ne peut se reformer ; le potentiel de corrosion qui correspond à cette situation est représenté par le point E. Quand le potentiel de corrosion est égal à E_F (point D), la passivité est instable. Une telle situation est particulièrement dangereuse ; en effet, les zones dépassivées accidentellement se corrodent très rapidement, entraînant des piqûres de corrosion.

IV.3.4 Mode de corrosion

La corrosion est le résultat d'une réaction électrochimique et, à toute cathode site de la corrosion (donc du passage d'ions métalliques en solution) doit correspondre une cathode siège de la réaction cathodique (donc de la consommation d'électrons générés à l'anode). Pour qu'il y ait corrosion, il doit donc y avoir établissement d'une pile galvanique dans laquelle un courant électrique circule entre l'anode et la cathode : courant d'électrons, au niveau de la jonction métallique, et courant ionique, entre les électrodes, dans l'électrolyte. Avant d'aborder l'étude des divers facteurs de corrosion (les facteurs métallurgiques et les facteurs de mise en œuvre, le milieu de corrosion, les conditions d'utilisation), décrivons ce qui se produit au niveau des deux électrodes qui forment une pile galvanique.

IV.3.4.1 Corrosion galvanique

Considérons deux électrodes (l'une de fer, l'autre de cuivre, par exemple, Figure IV.29), plongées dans un électrolyte tel que de l'eau de mer qui contient naturellement de l'oxygène dissous. Si la résistance électrique entre les deux électrodes est infinie (Figure IV.29a, circuit ouvert), chaque électrode est le siège d'une réaction anodique :



Et



et d'une réaction cathodique, la même dans les deux cas :



La différence de potentiel de cette pile est $E_{Cu} - E_{Fe}$, le fer étant anodique par rapport au cuivre ($E_{Fe} < E_{Cu}$). La figure IV.30 montre les courbes de polarisation de chacune de ces électrodes prise séparément. Le courant de corrosion de l'électrode de cuivre est $(i_{corr})_{Cu}$, courant qui s'établit à un potentiel $(E_{corr})_{Cu}$; à l'électrode de fer, on a $(i_{corr})_{Fe}$, qui correspond à $(E_{corr})_{Fe}$.

Mais si les deux électrodes sont électriquement couplées, la figure IV.30 indique que le cuivre est plus noble que le fer puisque $(E_{corr})_{Cu} > (E_{corr})_{Fe}$. Dans un tel cas,

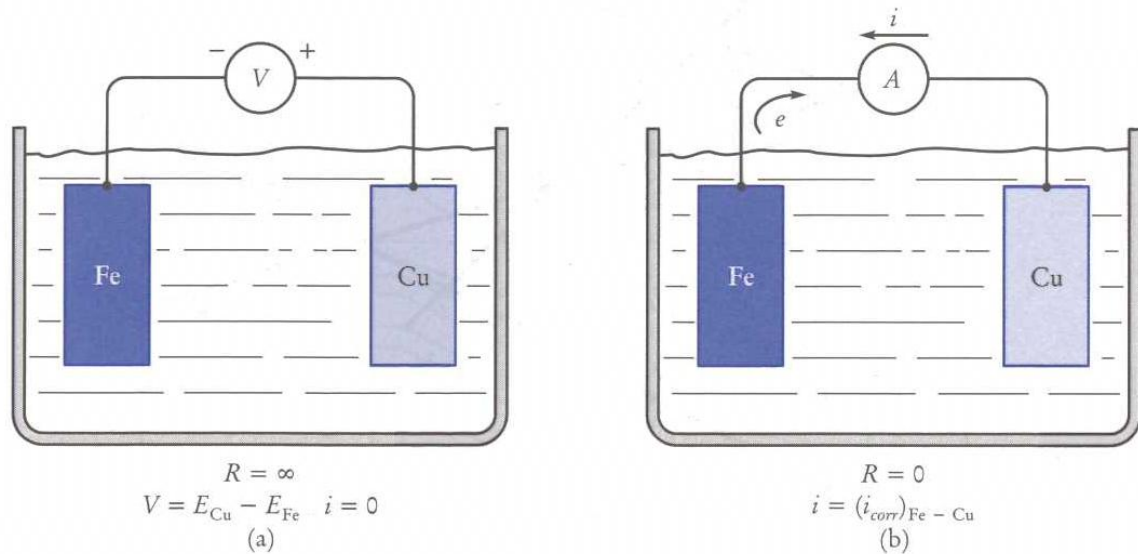


Figure IV.29 – Formation d’une pile Fe-Cu dans de l’eau de mer. a) Quand aucun courant ne circule (la résistance du voltmètre est infinie), la différence de potentiel est de l’ordre de 0.3 V, et les électrodes se corrodent indépendamment l’une de l’autre. b) Quand les électrodes sont mises en court-circuit, les électrons passent du fer (anode) vers le cuivre (cathode); le courant de corrosion circule du cuivre vers le fer (sens conventionnel).

les électrons circulent de l’anode de fer vers la cathode de cuivre. Étant cathodique par rapport au fer, le cuivre se trouve dans un état dit d’immunité et la réaction de réduction du cuivre ($Cu^{2+} + 2.e^{-} \rightarrow Cu$) se produit sur cette électrode. Sur la figure IV.30, cette réaction est caractérisée par une droite passant par le point $(E_{corr})_{Cu}$ et ayant une pente de Tafel $\eta_c = -\eta_a$; cette droite coupe la droite représentative de la réaction d’oxydation du fer ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$) au point d’abscisse $(i_{corr})_{Fe-Cu}$. On constate alors que le fer, électriquement couplé au cuivre, se corrodé plus rapidement puisque ce courant $(i_{corr})_{Fe-Cu}$ est supérieur au courant $(i_{corr})_{Fe}$, caractérisant la corrosion du fer plongé dans l’électrolyte mais sans contact avec le cuivre.

La figure IV.31 présente une classification des métaux et de quelques alliages en fonction de leur potentiel de dissolution dans l’eau de mer. Les métaux sont classés ici par ordre croissant d’activité : c’est la série galvanique. Cette série indique la tendance à la corrosion d’un couple formé de deux métaux différents. Un métal actif couplé à un métal plus noble a tendance à se corroder, c’est-à-dire qu’il devient l’anode de la pile ainsi formée, alors que le second métal (la cathode) est protégé de la corrosion. Toutefois, si une telle série indique le sens possible des réactions d’électrodes - possibilité thermodynamique : diminution de l’énergie libre du système -, elle ne donne par contre aucun renseignement sur la cinétique de la corrosion, cinétique qui dépend essentiellement des phénomènes de polarisation des électrodes. Ces facteurs cinétiques sont cependant de première importance, car ce sont eux qui régissent la vitesse de corrosion. Savoir si la corrosion est possible est certes important, mais connaître la vitesse de corrosion et, partant, la durée de vie d’un assemblage ou d’une pièce l’est davantage encore.

Comme nous l’avons vu ci-dessus, dans une pile galvanique dont les électrodes sont

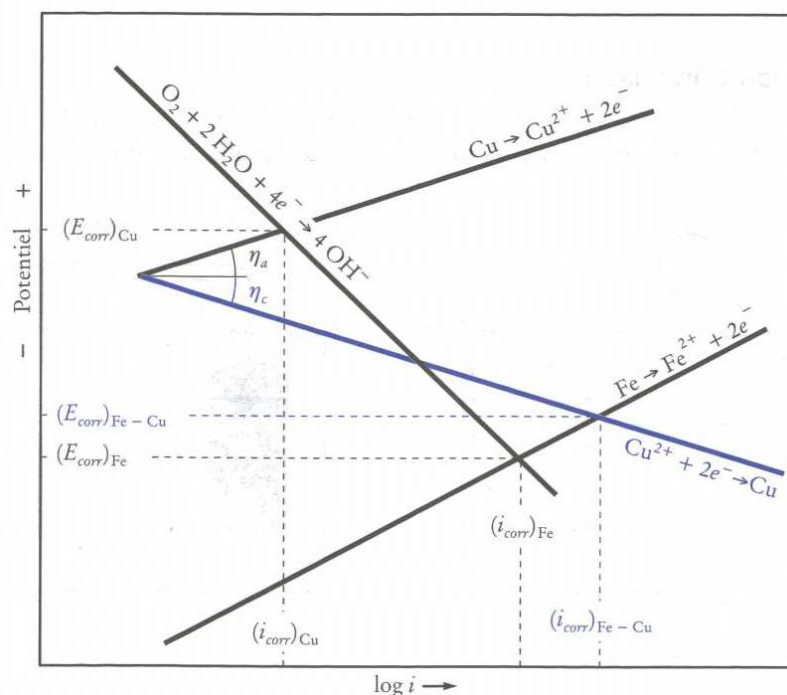


Figure IV.30 – Courbes de polarisation d’une électrode de fer et d’une électrode de cuivre plongées dans le même électrolyte. Si elles ne sont pas couplées électriquement, chacune des électrodes est le siège d’une réaction d’oxydation [courants de corrosion $(i_{corr})_{Fe}$ et $(i_{corr})_{Cu}$]. Si elles sont mises en contact, le cuivre, plus noble que le fer, subit une réaction de réduction, et le courant de corrosion à l’anode de fer devient $(i_{corr})_{Fe-Cu}$.

constituées de cuivre et de fer, le fer, anodique, se corrode. La figure IV.32 montre un tuyau d’acier doux auparavant vissé à un robinet de laiton (alliage à base de cuivre). Ce système faisait partie d’un circuit d’eau domestique. Au bout de deux ans, le tuyau d’acier était complètement corrodé. Cet exemple est caractéristique d’une corrosion galvanique. Dans certaines autres conditions d’utilisation (teneur en oxygène dissous et température de l’eau), un tel assemblage aurait pu durer soit beaucoup plus longtemps, soit beaucoup moins.

La série galvanique présentée à la figure IV.31 n’est rigoureusement valable que pour l’eau de mer (33 g.L^{-1} de sels, principalement du NaCl; $\text{pH} = 8.2$) à 25°C . On peut toutefois l’utiliser pour les eaux douces, toujours à la température ambiante. Par contre, son utilisation dans des conditions différentes peut conduire à des erreurs parfois coûteuses. Ainsi, tant en eau douce qu’en eau de mer, le zinc est anodique par rapport au fer à la température ambiante; de ce fait, on l’emploie très souvent pour protéger le fer de la corrosion : le zinc, anode, se corrode, alors que le fer, cathode, est protégé. Cependant, dans l’eau chaude, au-dessus de 70°C environ, il y a inversion des réactions : le fer, qu’on croyait protéger par le zinc, devient anode et, à son tour, en se corrodant, il protège le zinc de la corrosion !

Un autre facteur important à prendre en compte dans l’étude de la corrosion galvanique est le rapport entre les surfaces de l’anode et de la cathode. La figure IV.33 présente le diagramme potentiel-intensité d’un couple cuivre-fer, pour des rapports

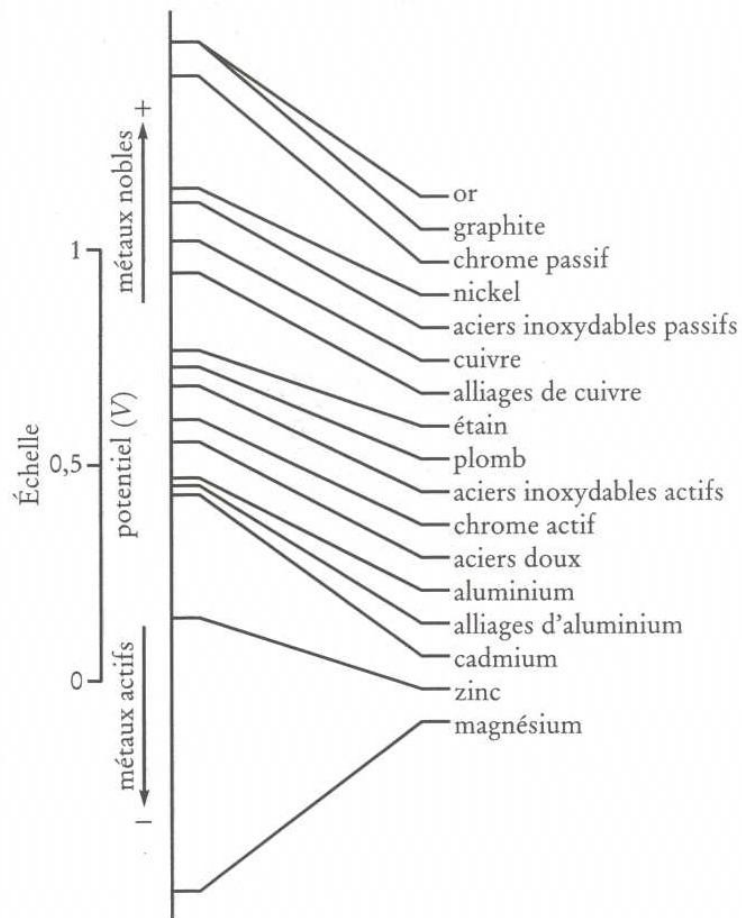


Figure IV.31 – Série galvanique des métaux dans l'eau de mer à 25°C (L'échelle, à gauche, donne les valeurs relatives des différences de potentiels).

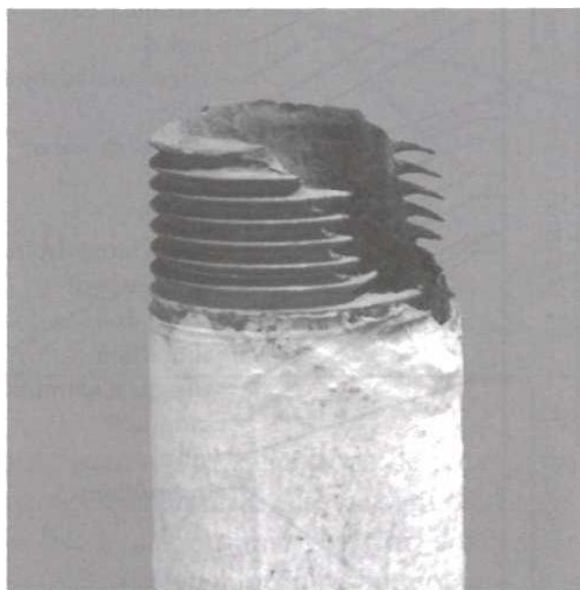


Figure IV.32 – Corrosion galvanique d'un tuyau d'acier vissé à une vanne de laiton.

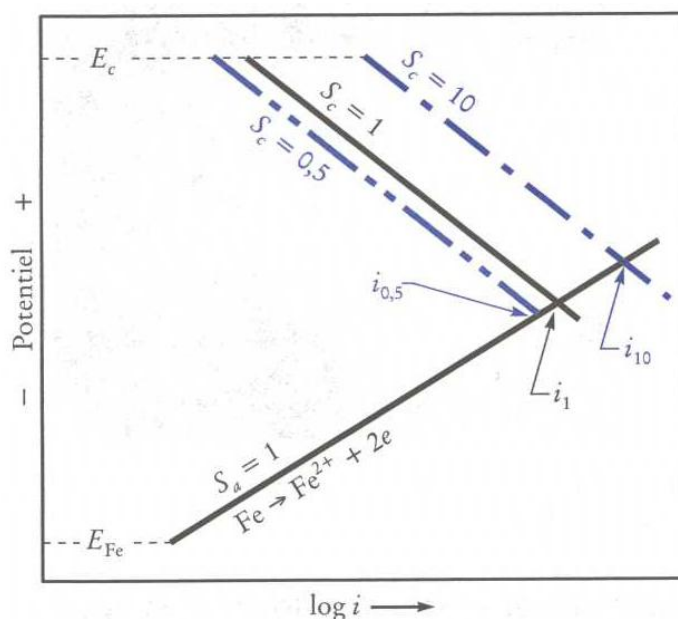


Figure IV.33 – Modification du diagramme potentiel-intensité du couple Fe-Cu quand les rapports S_c/S_a sont de 0,5, 1 et 10. Les courants de corrosion du fer s'établissent alors respectivement à $i_{0,5}$, i_1 et i_{10} .

entre les surfaces, S_c/S_a , égaux à 0,5, 1 et 10. Pour un rapport égal à l'unité, l'anode (le fer) se corrode sous un courant i_1 , ce qui signifie que, à la cathode, la densité de courant (exprimée par exemple en $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) est égale à i_1 si $S_c = S_a = 1\text{cm}^2$. Cette densité de courant demeure constante ; donc, si la surface de la cathode est dix fois plus grande que celle de l'anode, le courant total de corrosion et, par conséquent, la vitesse de corrosion du fer est également multiplié par dix (i_{10} , Figure IV.33). Par contre, si la surface de la cathode est deux fois plus petite que celle de l'anode, le courant est divisé par deux ($i_{0,5}$, Figure IV.33). Toutefois, lorsque le rapport S_c/S_a est inférieur à l'unité, le courant de corrosion du fer ne peut pas être inférieur au courant de dissolution du fer non couplé à une cathode de cuivre [$(i_{\text{corr}})_{Fe}$, Figure IV.30].

Il est donc dangereux de réaliser un assemblage en utilisant des moyens de fixation (vis, rivets...) faits d'un métal moins noble que celui de la structure ; en effet, de petites anodes (les vis, les rivets...) sont alors en contact avec une grande cathode. L'exemple suivant permet d'illustrer la corrosion accélérée qui peut résulter d'une telle erreur de conception.

On assembla la structure d'une serre faite de profilés en alliage d'aluminium au moyen de vis d'aluminium et d'acier inoxydable. L'ensemble fit preuve d'une excellente tenue à la corrosion atmosphérique en milieu semi-urbain ; en effet, aucune corrosion n'apparut là où l'aluminium était fixé par des vis en acier inoxydable (rapport $S_c/S_a \ll 1$). Cependant, on avait fixé une tôle d'acier inoxydable à cette structure au moyen de boulons d'aluminium. Au bout de deux ans et demi, une importante corrosion avait affecté les boulons d'aluminium ; dans ce cas, le rapport S_c/S_a très grand, a entraîné une corrosion accélérée des boulons. La figure IV.34 montre un de ces boulons et l'écrou correspondant.

Tous les phénomènes de corrosion en milieu aqueux sont dus à l'établissement de



Figure IV.34 – Boulon et écrou en aluminium ayant servi à fixer une tôle en acier inoxydable après deux ans et demi de service.

piles galvaniques qui délimitent des zones anodiques et des zones cathodiques. Même la dissolution d'un métal pur (électrode double) exige l'existence de telles zones, dont les positions relatives changent avec le temps ; le résultat global est une corrosion uniforme du métal. L'existence de ces zones anodiques et cathodiques dépend de facteurs métallurgiques et de facteurs de mise en œuvre du métal, du milieu de corrosion et des variations de la composition de l'électrolyte, ainsi que de facteurs associés à la conception des produits et à leur mode d'utilisation. Bien souvent d'ailleurs, tous ces facteurs peuvent agir en même temps. Toutefois, rappelons-le, si l'existence d'une pile galvanique entraîne une possibilité de corrosion de l'anode, elle ne donne par contre aucune indication en ce qui concerne la vitesse de corrosion.

IV.3.4.2 Facteurs métallurgiques et facteurs de mise en œuvre

En pratique, les métaux ne sont jamais purs et homogènes ; en effet, ils renferment toujours des hétérogénéités qui créent localement des mini-piles de corrosion. Nous allons examiner divers types d'hétérogénéités et étudier leurs conséquences sur le comportement des métaux et des alliages en milieux corrosifs.

a) Métaux purs et alliages monophasé

Les métaux usuels ne sont pas des monocristaux ; ils sont plutôt formés d'un grand nombre de grains séparés par des joints de grains. Puisque, dans les joints de grains, les atomes n'occupent pas des positions qui correspondent aux nœuds des réseaux cristallographiques des grains adjacents, leur énergie est légèrement plus élevée que celle des atomes situés aux nœuds du réseau cristallin ; le potentiel de dissolution des joints de grains est donc inférieur (anode) à celui des grains (cathode). Par ailleurs, le potentiel de dissolution peut varier d'un grain à l'autre, selon leur orientation cristallographique.

Toutefois, ces phénomènes sont rarement la cause d'une corrosion importante ; on en tire surtout parti en métallographie pour révéler la microstructure des métaux.

Certains alliages monophasés dont l'un des éléments d'addition est beaucoup plus électro-négatif que la matrice peuvent être soumis à une corrosion sélective : il se produit une lixiviation de l'élément le moins noble. Un exemple courant de ce type de corrosion est la dézincification des laitons (alliages Cu-Zn), quand leur teneur en zinc est supérieure à 15 %. Dans ce cas, la pièce s'appauvrit en zinc à partir de sa surface (Figure IV.35).

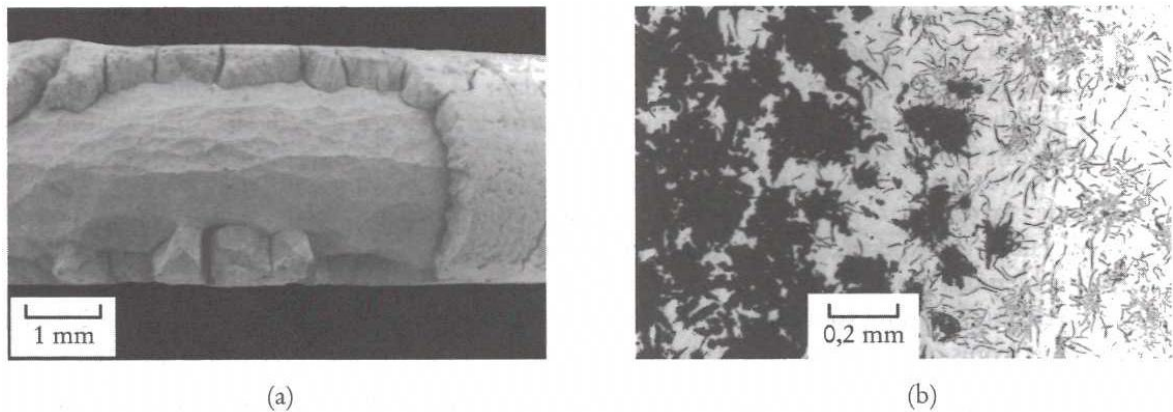


Figure IV.35 – a) Dézincification d'une tige de laiton ayant séjourné douze ans dans l'eau ; la couche de surface est devenue poreuse et friable ; b) Corrosion graphitique d'une fonte à graphite lamellaire. Dans la zone corrodée, la matrice perlitique a complètement disparu ; il ne reste que le réseau de graphite lamellaire.

b) Alliages polyphasés

La plupart des alliages sont constitués de plusieurs phases, et ils renferment des inclusions non métalliques. Ces divers constituants n'ont évidemment pas le même potentiel électrochimique et, de ce fait, l'alliage se compose d'un très grand nombre d'anodes et de cathodes. La ferrite, par exemple, est anodique par rapport à la cémentite. Dans la perlite, la ferrite est donc attaquée de préférence à la cémentite. Toutefois, étant donné la très petite taille de ces zones, il se produit une compensation statistique des zones corrodées et, à l'échelle macroscopique, l'attaque conserve un caractère uniforme.

Le duralumin (Al-4.5 % Cu), à l'état trempé et vieilli (matrice d'aluminium avec des précipités), résiste assez bien à la corrosion, car les valeurs des potentiels électrochimiques des phases en présence sont très voisines. Cependant, à l'état survieilli (matrice d'aluminium et précipités de CuAl_2), sa résistance à la corrosion est nettement inférieure, car la différence de potentiel entre les deux phases est augmentée.

Dans les fontes à graphite lamellaire, la matrice (ferrite et cémentite) est attaquée de préférence au graphite, parce que celui-ci est beaucoup plus cathodique plus noble que ces phases. La figure IV.35 montre une coupe métallographique d'une conduite d'eau en fonte ; cette conduite souterraine était en place depuis 75 ans au moment où on la retira à cause de sa rupture. A l'intérieur, la corrosion était faible et uniforme, de l'ordre de 1 mm, alors qu'à l'extérieur (en contact avec le sol), il s'était produit une

corrosion préférentielle de la matrice perlitique, corrosion qui avait laissé à peu près intact le réseau de graphite. A certains endroits, la profondeur de la corrosion atteignait 8 mm.

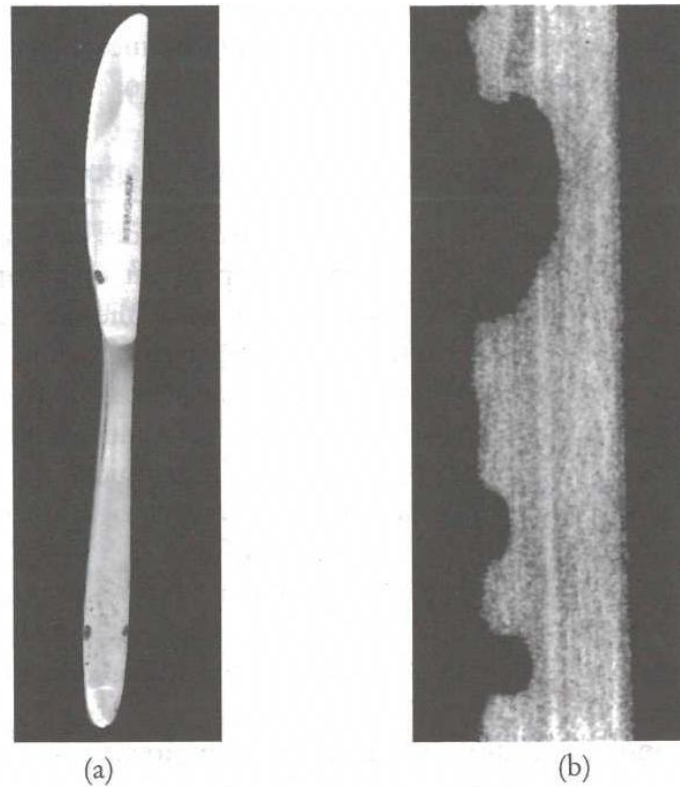


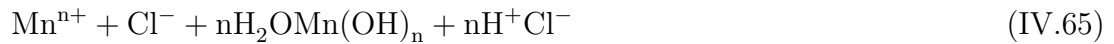
Figure IV.36 – a) Piqûres de corrosion sur un couteau en acier inoxydable (12 % Cr). b) Coupe métallographique de piqûres (plan de coupe perpendiculaire à la lame).

Certains aciers inoxydables sont le siège de piqûres de corrosion lorsqu'ils séjournent dans de l'eau aérée qui contient des ions Cl^- , comme l'eau de mer et beaucoup d'eaux dites "douces". La figure IV.36a montre un couteau de cuisine dont le manche et la lame présentent de nombreuses piqûres; certaines de ces piqûres atteignent une profondeur de 0.4 mm. La figure IV.36b présente une coupe métallographique de ce couteau. L'acier utilisé pour la fabrication d'un tel couteau est un acier inoxydable contenant 12 % de chrome; pendant 14 ans, on a toujours utilisé cet ustensile comme il se devait (il servait à couper des aliments et on le lavait régulièrement); malgré tout, des piqûres se sont développées.

Ce type de corrosion par piqûres est particulièrement dangereux, car, même si la perte de poids du métal est faible, cette perte est localisée aux piqûres de corrosion et, dès qu'une tôle est perforée, il faut, dans bien des cas, la changer. A ce propos, citons le cas d'un réservoir, destiné au traitement de l'eau et contenant une solution chlorée, fait de tôles d'acier inoxydable de type 304, de 0.8 mm d'épaisseur. Après quatre mois d'utilisation, ce réservoir était devenu une véritable passoire!

En général, les piqûres s'amorcent sur des défauts de surface ou d'interface entre le métal et certaines inclusions (MnS, par exemple dans les aciers). Localement, le métal est dépassivé; à cet endroit, à cause de la présence d'ions métalliques en excès, la courbe de polarisation cathodique est modifiée, et la repassivation ne peut plus se

produire. La figure IV.37 présente de façon schématique le mécanisme de progression d'une piqûre. Dans la piqûre, il y a un excès d'ions M^{n+} qui attirent les ions Cl^- de la solution. Ces ions Cl^- exercent une action catalytique sur la réaction ; ainsi :



Cette réaction s'accompagne de la formation d'ions H^+ . Dans la piqûre, il y a en outre abaissement du pH, lequel peut atteindre des valeurs inférieures à 2, ce qui favorise encore davantage la progression de la piqûre.

L'addition de 2 à 4 % de molybdène aux aciers inoxydables austénitiques (Fe-Cr-Ni) diminue considérablement le risque de corrosion par piqûres en milieu chloré, car le molybdène augmente le potentiel transpassif E_t .

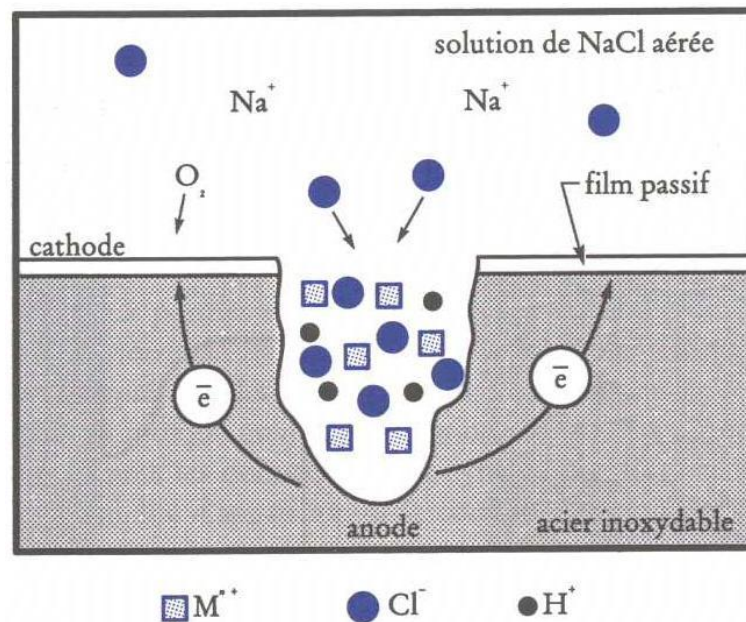


Figure IV.37 – Représentation schématique du mécanisme de progression d'une piqûre dans un acier inoxydable. Le fond de la piqûre constitue la zone anodique ; la réaction cathodique se produit à la surface passivée, autour de la piqûre.

c) Ségrégation

A cause de leur mise en œuvre, les alliages peuvent présenter des variations locales de composition, c'est-à-dire de la ségrégation. De tels défauts peuvent être imputables à la fonderie ou à certains traitements thermiques. C'est particulièrement le cas pour les aciers inoxydables austénitiques ; chauffés à des températures comprises entre 500 et 800°C et refroidis lentement, ces aciers sont soumis à la sensibilisation : aux joints de grains, il se produit une précipitation de carbures de chrome ($Cr_{23}C_6$) et, dans les zones adjacentes, il y a appauvrissement en chrome. La figure IV.38a montre une coupe métallographique qui illustre ce phénomène, et la figure IV.38b présente la variation de la teneur en chrome de part et d'autre d'un joint de grains. La zone appauvrie en chrome a une largeur de l'ordre de 2 μm , et la teneur en chrome y est inférieure à 10 %. Une telle situation est particulièrement dangereuse pour la tenue du métal en

milieu corrosif ; en effet, de part et d'autre des joints de grains, la teneur en chrome est insuffisante pour permettre une passivation du métal qui requiert une concentration en chrome au moins égale à 13 % et, par ailleurs, ces zones sont anodiques par rapport à l'intérieur des grains. Il s'ensuit une corrosion intergranulaire très rapide.

Ce phénomène peut également se produire le long des cordons de soudure, dans le métal de base, là où le cycle thermique imposé par l'opération de soudage favorise la sensibilisation. Pour contrer cet effet, on utilise un alliage qui contient moins de 0.03 % de carbone, ou on ajoute un élément stabilisateur dont la tendance à former des carbures est plus marquée que celle du chrome (le titane ou le niobium, par exemple). On peut homogénéiser de nouveau une pièce sensibilisée en la chauffant à 1100°C (dissolution des carbures) et en la refroidissant rapidement (hypertrempe). Toutefois, cette solution ne peut s'appliquer, cela va de soi, à un assemblage soudé d'une taille tant soit peu importante.

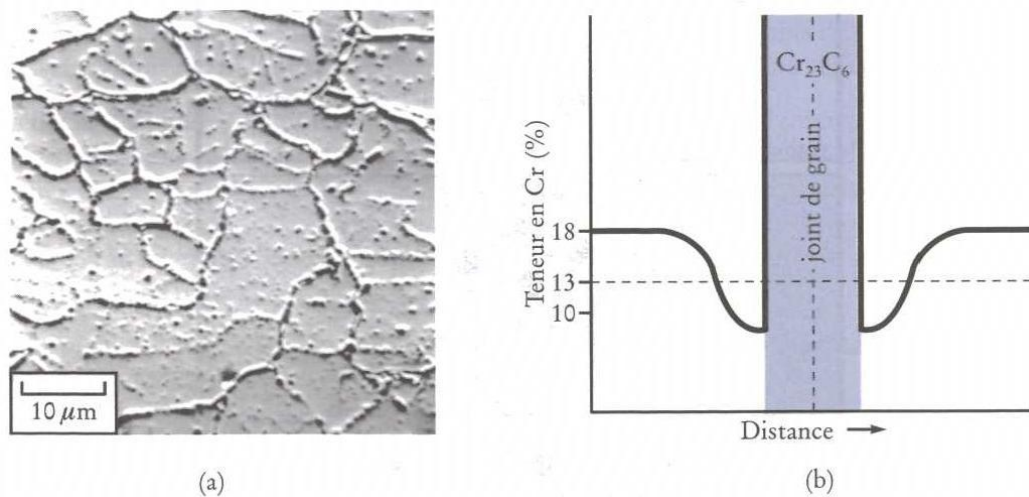


Figure IV.38 – a) Formation de carbures de chrome (Cr_{23}C_6) aux joints de grains d'un acier inoxydable. b) Variation de la teneur en chrome de part et d'autre d'un joint contenant un carbure de chrome Cr_{23}C_6 .

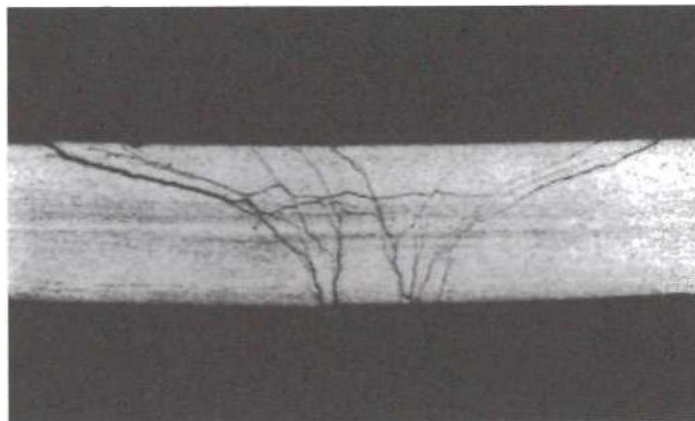


Figure IV.39 – Corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable 304 (corrosion transgranulaire).

d) Effet de l'écrouissage et des contraintes

Un métal déformé plastiquement par écrouissage est très souvent le siège de contraintes résiduelles. Son énergie interne est supérieure à celle du même métal à l'état recuit ; une zone écrouie ou une zone sous contrainte est donc anodique par rapport à une zone non écrouie ou libre de contrainte. Le milieu de corrosion exerce une grande influence sur la corrosion sous contrainte. Ainsi, les laitons sont très sensibles à la présence d'ammoniac, et les aciers inoxydables, à celle d'ions Cl^- (Figure IV.39).

IV.3.4.3 Effets du milieu de corrosion

Les milieux de corrosion sont des électrolytes qui permettent le passage du courant ionique entre l'anode et la cathode. Les principaux paramètres à connaître pour évaluer l'agressivité d'un milieu de corrosion sont :

- son pH ;
- son pouvoir oxydant ;
- sa conductibilité électrique ;
- sa température.

Les diagrammes de Pourbaix permettent de localiser des zones de corrosion, d'immunité et de passivité d'un métal, en fonction du pH du milieu et du potentiel que le métal prend ou se voit imposer. Dans ces diagrammes, la passivité correspond aux zones où il y a formation, en surface, d'un film d'oxyde stable et protecteur. Cependant, comme les données thermodynamiques, les diagrammes de Pourbaix ne renseignent que sur la possibilité d'apparition de la corrosion, et non sur la cinétique de celle-ci ; on les utilise toutefois fréquemment pour étudier la corrosion et les méthodes de protection. En général, un accroissement de température a pour effet d'augmenter la vitesse de corrosion des métaux ; il y a cependant des exceptions : ainsi, une augmentation de la température de l'eau entraîne une baisse de la solubilité de l'oxygène et du gaz carbonique, ce qui peut rendre ce milieu moins agressif et diminuer ainsi la vitesse de corrosion des métaux qui y séjournent.

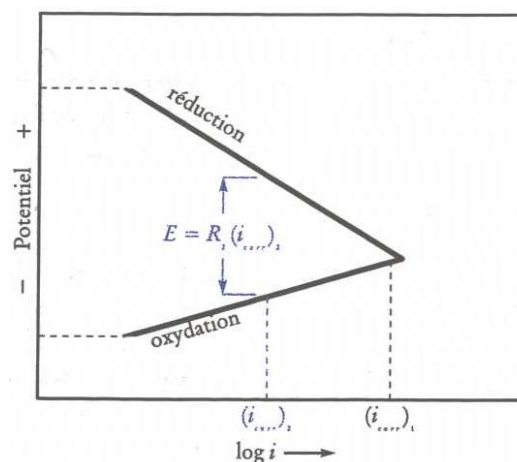


Figure IV.40 – Courant de corrosion, pour deux électrolytes de conductibilité électrique σ différente : lorsque $\sigma_1 > \sigma_2$, $(i_{corr})_1 > (i_{corr})_2$; R : résistance de l'électrolyte entre l'anode et la cathode.

Une faible conductibilité électrique de l'électrolyte a pour effet d'augmenter les pertes ohmiques dans le milieu corrosif et, de là, de diminuer le courant de corrosion (Figure IV.40). Dans le cas de la corrosion galvanique, la conductibilité électrique de l'électrolyte exerce également une influence sur l'étendue des zones anodiques et cathodiques (Figure IV.41).

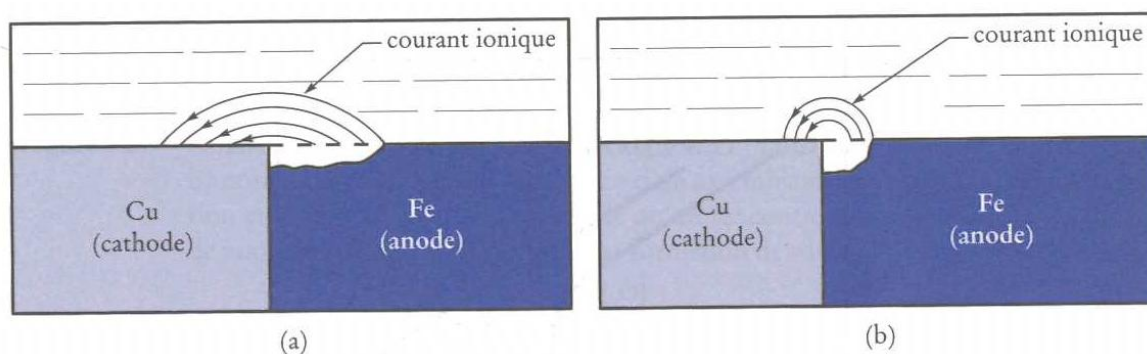


Figure IV.41 – Influence de la conductibilité électrique de l'électrolyte sur l'étendue de la corrosion galvanique : a) conductibilité élevée ; b) conductibilité faible.

Dans l'électrolyte, une variation de la concentration en ions réductibles entraîne une variation du potentiel d'équilibre de la réaction cathodique, ce qu'indique d'ailleurs la relation de Nernst. Il y a alors formation d'une pile de concentration (ou pile d'Evans) : en pratique, on observe une telle pile principalement en présence d'une variation locale de la concentration en oxygène dissous. La figure IV.42a illustre schématiquement une pile de concentration : la seule différence entre les deux demi-piles est une différence de concentration en oxygène. L'électrode de fer qui est en contact avec la solution la plus pauvre en oxygène est anodique par rapport à l'autre, qui est plongée dans l'électrolyte le plus aéré.

En outre, une polarisation de diffusion, polarisation qui amplifie le courant de corrosion à l'anode, se superpose au fait que le potentiel des deux réactions cathodiques soit différent. La figure IV.42b présente le diagramme intensité-potentiel d'une pile de concentration dont les électrodes sont en fer.

De nombreux problèmes de corrosion découlent de l'existence des piles de concentration. La figure IV.43 illustre deux de ces cas : la corrosion du fer lorsqu'il est placé sous une goutte d'eau, et la corrosion qui se produit dans un interstice d'assemblage entre deux pièces de fer, ou corrosion caverneuse. Par ailleurs, toute accumulation de boues ou de débris en un point d'une structure accentue la corrosion à cet endroit, car les zones couvertes par ces boues ou ces débris sont soumises à une concentration plus faible en oxygène.

Dans les cas décrits précédemment, la corrosion des aciers inoxydables peut survenir plus rapidement en présence d'ions Cl^- : dans les zones les plus pauvres en oxygène, il peut y avoir dépassivation, favorisée par la présence de chlore, et formation rapide de piqûres.

Le type d'écoulement de l'électrolyte (écoulement laminaire ou turbulent) ainsi que sa vitesse exercent également une influence sur la vitesse de corrosion du métal. Ces deux facteurs jouent d'ailleurs dans le même sens, car, bien souvent, à grande vitesse, l'écoulement est turbulent. Plus la vitesse d'écoulement du liquide corrosif est grande,

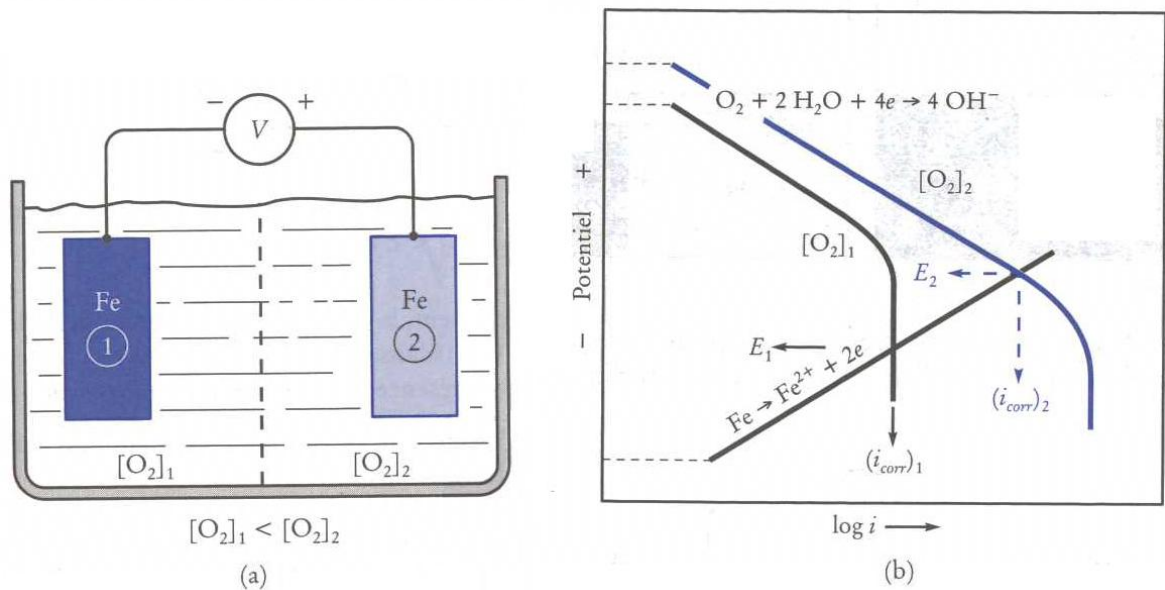


Figure IV.42 – a) Pile de concentration (pile d’Evans) : $[O_2]_1 < [O_2]_2$; l’électrode 1 de fer est anodique par rapport à l’électrode 2 de fer ; b) Diagramme intensité-potentiel de la pile de concentration $E_1 < E_2$.

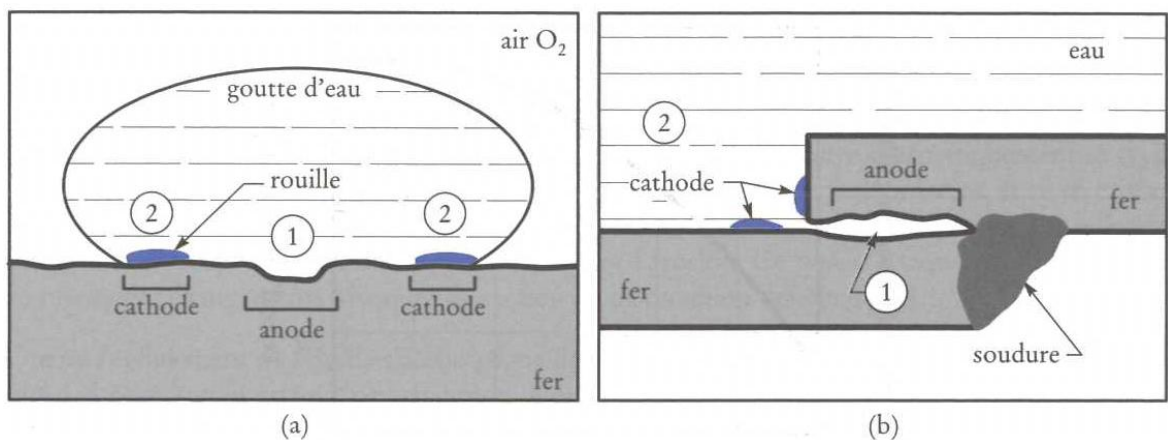


Figure IV.43 – Corrosion due à une pile de concentration : a) corrosion sous une goutte d’eau ; b) corrosion caverneuse à l’interstice d’un assemblage. Aux points 1, la concentration en oxygène est inférieure à celle qu’on rencontre aux points 2 ; il y a création de zones anodiques et cathodiques et formation de rouille.

moins la polarisation de diffusion à la cathode est importante. La figure IV.44 présente le diagramme de polarisation du fer dans l’eau ainsi que la polarisation cathodique, pour diverses vitesses d’écoulement de l’eau. Le courant de corrosion tend vers une valeur limite, donnée par l’intersection des droites de Tafel. La figure IV.45 illustre graphiquement la variation de la vitesse de corrosion du fer dans l’eau de mer en fonction des vitesses relatives de l’électrolyte et de l’électrode.

A cause du phénomène de passivation, la vitesse d’écoulement de l’eau exerce un effet contraire sur la tenue des aciers inoxydables à la corrosion (Figure IV.46). Pour des vitesses d’écoulement inférieures à 1 m.s^{-1} , ces alliages sont attaqués par piqûres

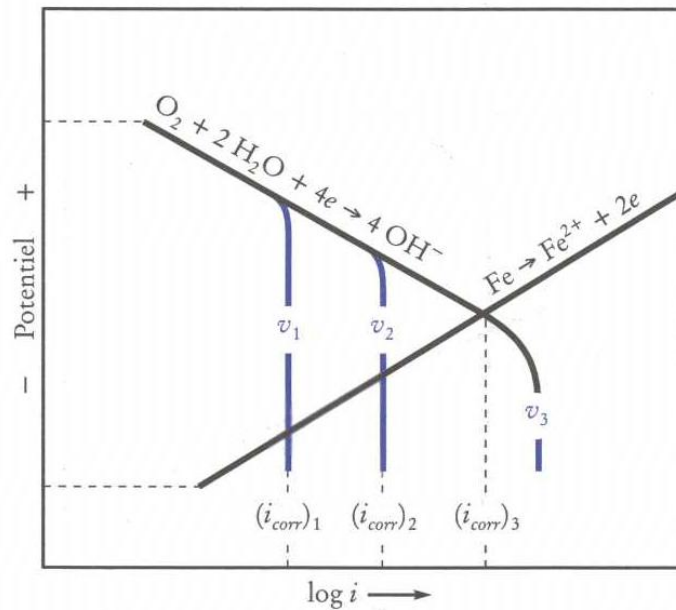


Figure IV.44 – Diagramme intensité-potentiel du fer pour diverses vitesses d'écoulement ; de l'eau $v_1 < v_2 < v_3$.

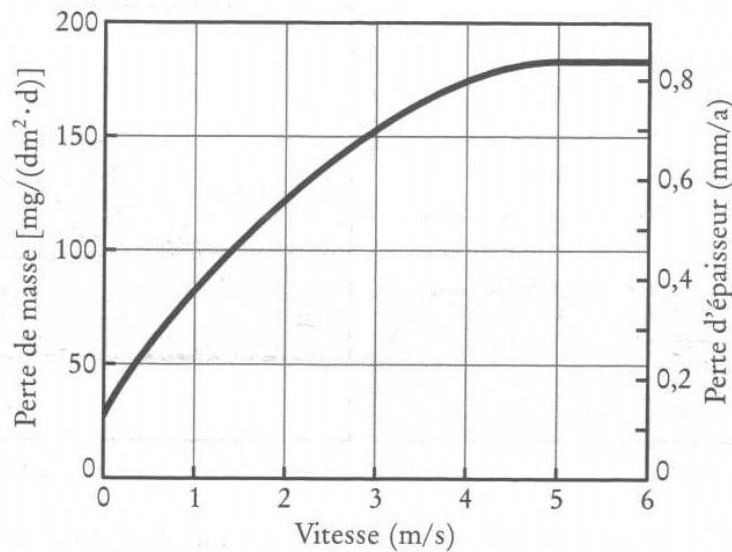


Figure IV.45 – Influence de la vitesse d'écoulement de l'eau de mer sur la corrosion de l'acier.

dans l'eau de mer, alors que pour des vitesses d'écoulement supérieures, leur taux de corrosion est inférieur à $0.01 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$.

Quand la vitesse d'écoulement est très grande, deux nouveaux modes de corrosion peuvent apparaître : la corrosion par érosion et la corrosion par cavitation.

Avec les écoulements très rapides et turbulents, il peut y avoir simultanément usure mécanique et corrosion du métal : c'est la corrosion par érosion. La figure IV.47 illustre schématiquement ce type d'attaque. Le fond de la zone érodée est anodique par rapport aux surfaces intactes, et ce en raison de deux facteurs : la turbulence de l'écoulement et

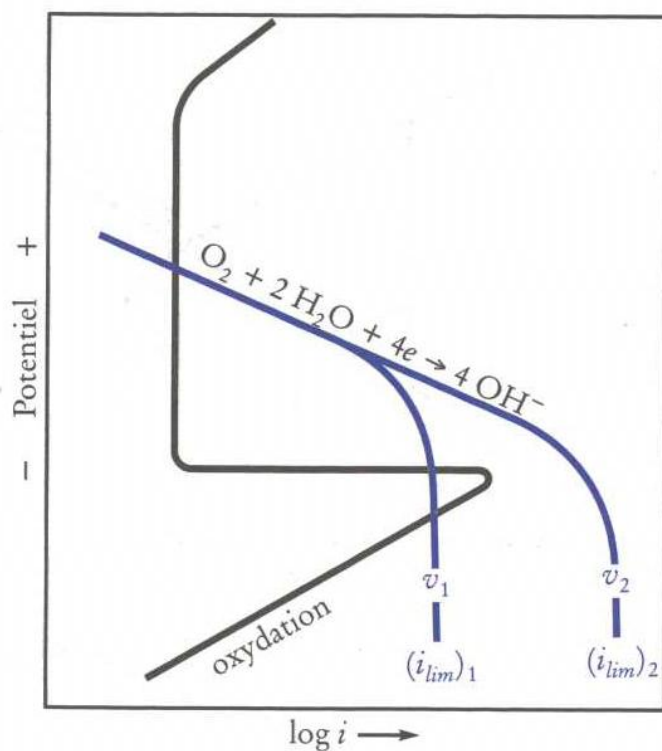


Figure IV.46 – Comportement d'un acier inoxydable passivable dans l'eau de mer : pour une vitesse d'écoulement v_1 , il y a corrosion par piqûres, alors que pour une vitesse $v_2 > v_1$, le taux de corrosion est pratiquement nul.

la déformation plastique du métal. Par ailleurs, des solides en suspension dans le liquide accentuent l'érosion. Ce type d'attaque peut se produire au niveau des changements brusques de section ou de direction des conduites.

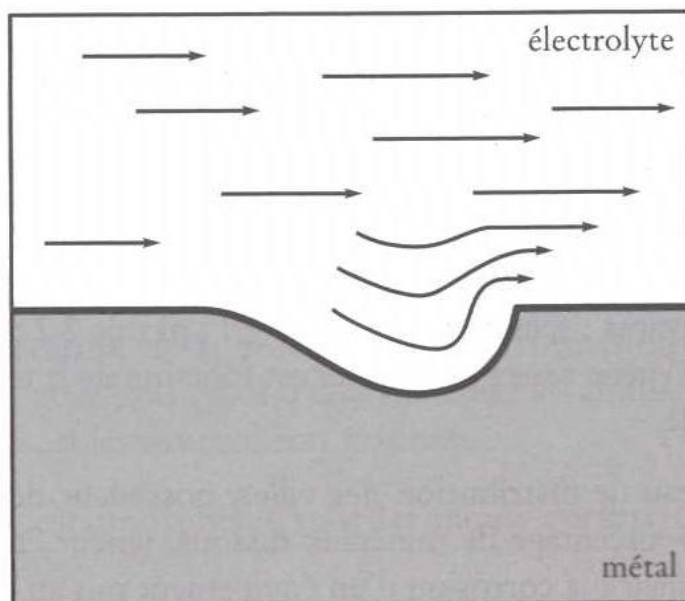


Figure IV.47 – Représentation schématique de la corrosion par érosion.

Quand l'écoulement du liquide s'accompagne de variations de pression importantes à la surface du métal, il peut y avoir attaque par cavitation. Une telle attaque se produit quand il y a formation de bulles de vapeur d'eau ou d'oxygène à la surface du métal. Ces bulles sont instables; en se recondensant rapidement, elles créent des ondes de compression intenses qui provoquent une érosion mécanique de la surface du métal. La figure IV.48 illustre le principe de ce type d'attaque. Comme la corrosion par érosion, la corrosion par cavitation procède par un effet tant mécanique qu'électrochimique. On rencontre souvent ce type de corrosion sur les hélices de bateaux, sur les pales de turbines et dans les pompes.

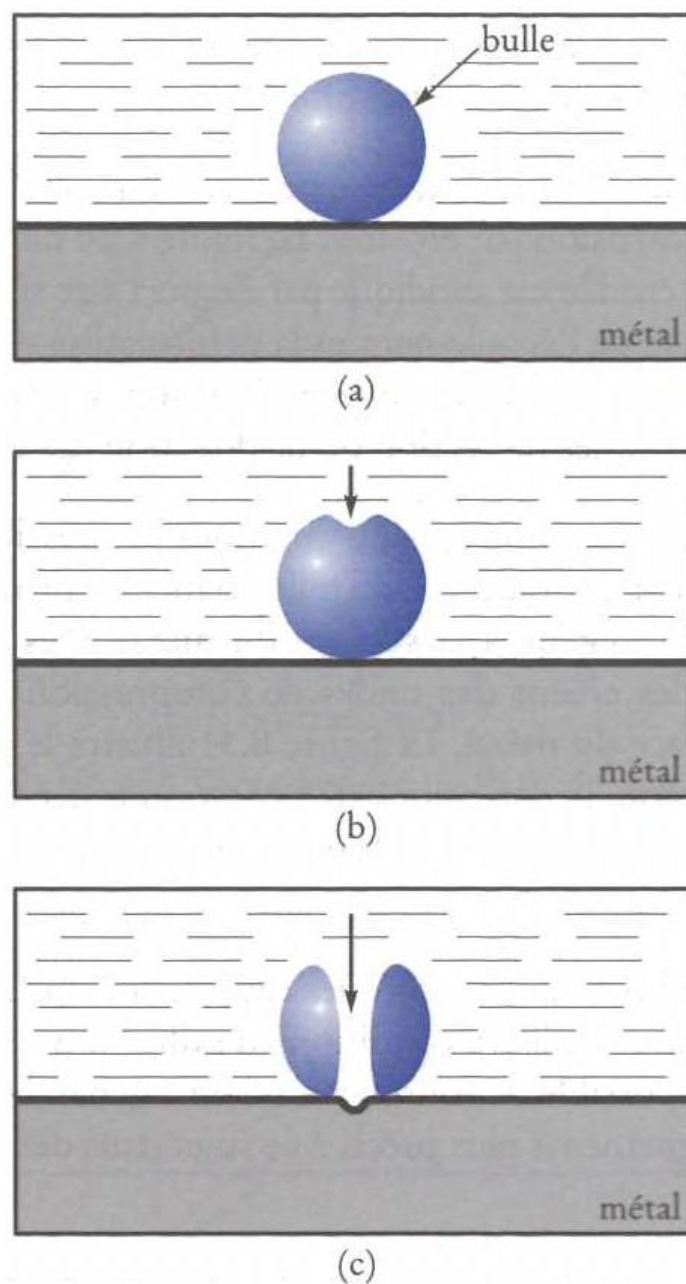


Figure IV.48 – Phénomène de cavitation : a) formation d'une bulle de vapeur dans le liquide b) condensation de la bulle ; c) formation d'un microjet qui attaque le métal.

Les milieux de corrosion les plus fréquents sont les eaux, l'atmosphère et les sols. Dans l'industrie chimique, le nombre de produits et leurs conditions d'utilisation et de stockage étant quasiment infinis, il est pratiquement impossible de fournir un schéma général de leur action. Le lecteur intéressé peut trouver des renseignements plus précis à ce sujet dans des textes spécialisés.

a) Corrosion par les eaux

L'eau de mer est un milieu particulièrement agressif. On peut définir l'eau de l'océan Atlantique à partir des paramètres suivants : salinité totale de 34 g.L^{-1} ; pH de 8.2 ; conductivité de 4 S.m^{-1} . Par ailleurs, la solubilité de l'oxygène dans l'eau de mer est fonction de la température : g.L^{-1} à 5°C , 7 g.L^{-1} à 25°C , par exemple.

Les eaux douces, dont l'eau de distribution des villes, possèdent des caractéristiques diverses, selon leur composition (pourcentage de minéraux dissous, teneur en oxygène et en gaz carbonique, pH, etc.). La résistance à la corrosion d'un équipement mis au contact de l'eau douce peut varier considérablement selon le type d'eau. En certains endroits, des conduites d'eau en acier durent plus de vingt ans, alors qu'ailleurs, il faut les changer au bout de deux ou trois ans.

Les eaux douces peuvent être incrustantes ou agressives (dures ou douces). Dans le premier cas, il s'agit d'eaux très minéralisées qui laissent un dépôt de calcaire et de carbonate provoquant l'entartrage des conduites. Ce dépôt, qui isole le métal de l'eau, ralentit ainsi la corrosion. Cependant, s'il n'est pas uniforme, il peut y avoir corrosion par piqûres ; c'est ce qui se produit parfois, dans des conditions très particulières, pour les tubes de cuivre. Les eaux agressives, quant à elles, sont peu minéralisées ; elles sont donc plus corrosives que les eaux incrustantes, car elles ne favorisent pas la formation d'un dépôt protecteur. Par ailleurs, elles sont plus agressives envers les conduites en fonte ou en acier qu'envers les conduites en cuivre. La figure IV.49 illustre graphiquement la corrosion de l'acier doux dans divers types d'eaux.

b) Corrosion atmosphérique

La corrosion atmosphérique agit en formant, sur les surfaces des métaux, un dépôt de films ou de gouttelettes d'eau. Ces dépôts d'eau, dus à la pluie, à la condensation ou aux embruns, contiennent en solution des contaminants qui proviennent de l'atmosphère ; à cause de l'évaporation, la concentration de ces contaminants augmente de façon appréciable. Par ailleurs, sous les gouttelettes d'eau, il y a accélération de la corrosion par la formation de piles de concentration (Figure ??a). On peut distinguer trois types d'atmosphères :

Atmosphères rurales Ces atmosphères sont les moins corrosives, car la concentration des contaminants y est très faible.

Atmosphères urbaines et industrielles Dans ces atmosphères, le principal contaminant est le dioxyde de soufre SO_2 formé par la combustion des produits pétroliers ou du charbon. En présence de SO_2 , il y a acidification de l'eau, dont le pH peut atteindre 3.5. Si la dépollution de l'atmosphère exerce un effet bénéfique sur nos bronches, elle présente également l'avantage de réduire la vitesse de corrosion des métaux.

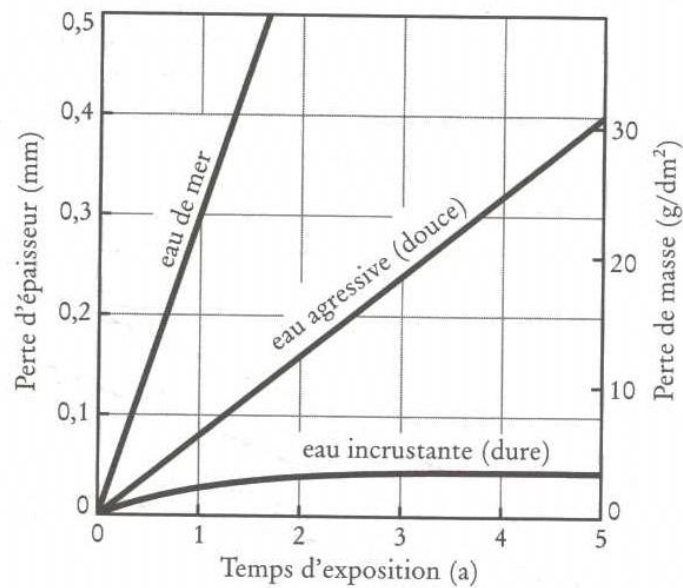


Figure IV.49 – Corrosion de l'acier doux (0.2 % C), en fonction de la durée d'exposition (en années) : dans l'eau de mer, dans une eau agressive et dans une eau incrustante.

Atmosphères marines Dans ces atmosphères, l'eau, portée par les embruns sous forme de gouttelettes, ou même d'aérosols, contient des chlorures.

La figure IV.50 illustre graphiquement la corrosion de l'acier doux dans diverses atmosphères.

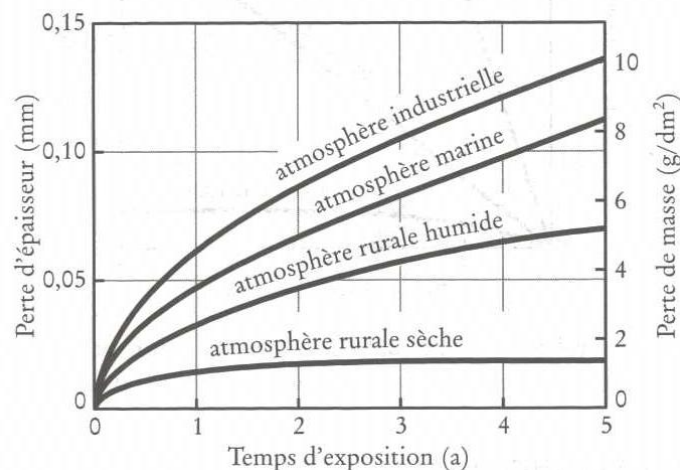


Figure IV.50 – Corrosion de l'acier doux en fonction de la durée d'exposition (en années) atmosphères industrielle, marine et rurales (humide et sèche).

En atmosphère rurale, les toitures faites d'acier galvanisé (acier recouvert de zinc) peuvent résister pendant une vingtaine d'années avant que la couche de zinc ne soit totalement dissoute, alors qu'en atmosphère industrielle, elles ne résistent que pendant quelques années; c'est pourquoi il faut les protéger avec de la peinture. Par contre, en atmosphère urbaine, les toitures en cuivre résistent très bien, car le vert-de-gris

qui s'y forme (carbonates et sulfates cuivriques) constitue une couche protectrice. Toutefois, le prix du cuivre rend souvent cette solution trop coûteuse. Pour chacune de ces atmosphères, il faut également prendre en compte les facteurs climatiques : vents dominants, pluviosité, humidité et température.

c) Corrosion par les sols

Les sols sont loin d'être des milieux homogènes ; ils présentent en effet, d'un site à l'autre, des caractéristiques très variées. Le caractère corrosif des sols est fonction des paramètres suivants :

- leur perméabilité à l'air et à l'eau, qui dépend de leur porosité et de la granulométrie des matériaux constitutifs ;
- leur taux d'humidité ;
- leur teneur en sels ;
- leur alcalinité ou leur acidité (c'est à dire leur pH) ;
- leur conductibilité électrique.

En général, ce sont ces deux derniers paramètres (pH et conductibilité électrique) qu'on mesure. Dans la grande majorité des cas, le pH est compris entre 6 et 9. On peut dire, par exemple, qu'un sol acide, humide, peu aéré et dont la conductibilité électrique est bonne (conductivité supérieure à 0.2 S.m^{-1}) est très agressif.

Quand une canalisation traverse des sols de nature différente, le potentiel d'équilibre du métal avec chacun de ces milieux peut être différent, ce qui entraîne la formation de zones anodiques et de zones cathodiques. Par exemple, la différence de potentiel d'équilibre entre l'acier enfoui dans le sable et l'acier enfoui dans l'argile est d'environ 0.3 V : la partie de la conduite située dans l'argile est donc anodique par rapport à celle placée dans le sable. Par ailleurs, comme on l'observe dans les milieux liquides, une aération différentielle s'accompagne d'un effet de pile.

IV.3.4.4 Conditions d'utilisation

Certaines conditions d'utilisation ont pour effet d'accélérer la corrosion et de raccourcir ainsi la vie des pièces ou des assemblages. Parmi ces conditions, nous aborderons ici : la fissuration par corrosion sous contrainte, la fatigue-corrosion, le frottement, les différences de températures entre deux parties d'une même pièce et les courants vagabonds.

a) La fissuration par corrosion sous contrainte

Dans certains matériaux et certains environnements, les fissures progressent constamment sous une intensité de contrainte constante K largement inférieure à K_{Ic} (Figure IV.51). De toute évidence, ceci est dangereux : une structure qui est sûre à sa construction peut devenir défectueuse au cours du temps. Des exemples en sont le laiton dans l'ammoniaque, l'acier doux dans la soude caustique, et certains alliages d'aluminium et de titane dans l'eau salée.

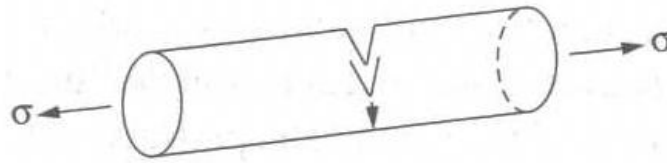


Figure IV.51 – Fissuration par corrosion sous contrainte.

b) Fatigue-corrosion

En milieu corrosif, la résistance à la fatigue de beaucoup d'alliages se trouve diminuée. Cette diminution est due à l'effet combiné de facteurs électrochimiques (amorçage des fissures à la racine des piqûres de corrosion et corrosion en fond de fissure) et de facteurs mécaniques (rupture du film d'oxyde en fond de fissure). La figure IV.52 présente les courbes de fatigue-endurance d'un alliage d'aluminium 2024 dans l'air, dans l'eau douce et dans l'eau de mer.

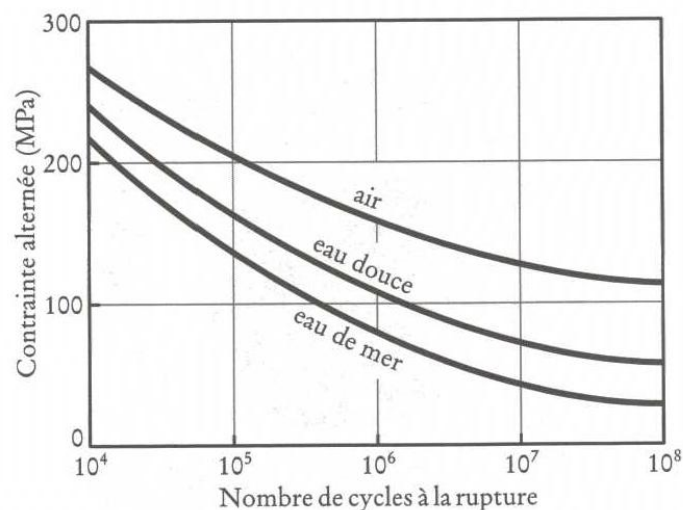


Figure IV.52 – Courbes de fatigue-endurance de l'aluminium 2024 : dans l'air, dans l'eau douce et dans l'eau de mer.

c) Corrosion pur frottement

Des déplacements de très faible amplitude (inférieurs au micromètre) entre des pièces sont la cause, aux points de contact, de la corrosion par frottement. Puisque les surfaces ne sont jamais parfaitement lisses, elles sont en contact par leurs aspérités. Par conséquent, le déplacement relatif de deux surfaces entraîne une usure de leurs crêtes et une rupture du film d'oxyde, ce qui accélère la corrosion. La figure IV.53 illustre schématiquement le mécanisme de ce type de corrosion. La corrosion par frottement se produit particulièrement entre la couronne d'un roulement à billes assujettie par frettage à un axe et cet axe, ou entre la tête d'une vis et la surface de la plaque dans laquelle elle prend appui (Figure IV.54).

La corrosion par frottement est fonction du milieu, du fini de surface et de la nature des métaux en contact.

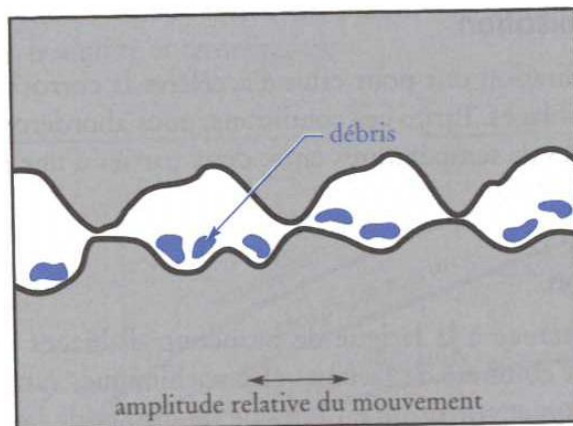


Figure IV.53 – Représentation schématique du mécanisme de la corrosion par frottement. Les contacts se produisent entre les crêtes des surfaces : il y a usure, dépôts de débris métalliques ou d'oxyde, et corrosion.

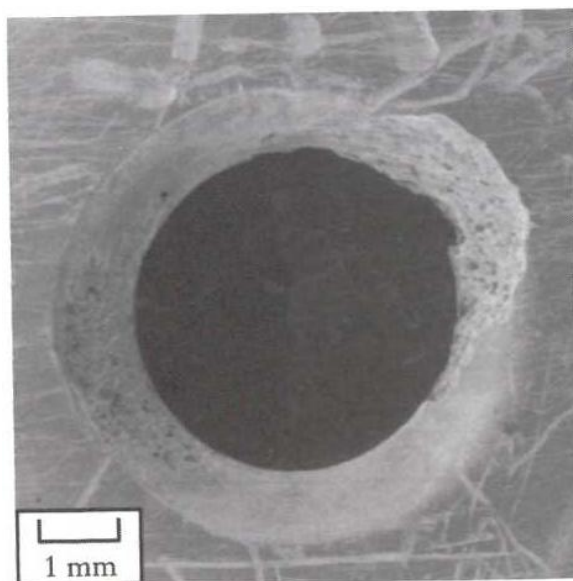


Figure IV.54 – Corrosion par frottement au niveau d'un trou, sur une plaque en acier inoxydable le frottement s'est produit entre le chanfrein du trou et la tête d'une vis.

d) Gradient de température

Dans une pièce métallique, un gradient de température entraîne l'apparition d'un gradient de potentiel entre la partie froide et la partie chaude. D'après la relation de Nernst, la zone froide, qui est anodique par rapport à la zone chaude, peut être le siège de corrosion.

e) Courants vagabonds

Quand on fait la mise à la terre par le sol d'une installation électrique, il y a passage de courant dans le sol. Si des conduites métalliques sont enterrées à proximité de cette installation, le courant peut y circuler, car leur résistance électrique est inférieure à celle du sol. Il y a alors formation de zones anodiques sur les conduites et, par conséquent, accélération de la corrosion. Les conduites enfouies près des lignes de chemin de fer électrifiées sont très souvent le siège d'une telle corrosion. La figure IV.55 illustre le principe de la corrosion par courants vagabonds.

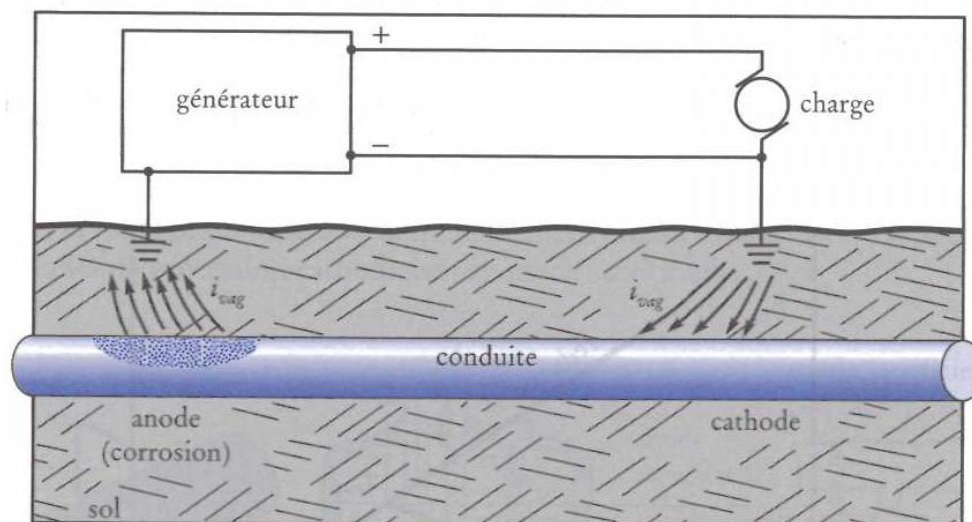


Figure IV.55 – Principe de la corrosion par courants vagabonds, i_{vag} : une partie du courant retourne au générateur par la terre et par le tuyau.

IV.4 Protection des métaux

IV.4.1 Protection contre l'oxydation

Dans cette section nous envisageons tout d'abord une importante classe d'alliages conçus pour résister à la corrosion : les aciers inoxydables. Ensuite nous examinerons un cas plus complexe : celui de la protection contre la corrosion par les gaz des modèles les plus avancés d'aubes pour turbo-réacteurs. Le principe de base utilisé dans les deux cas consiste à revêtir l'acier ou l'aube d'une couche de céramique stable : habituellement Cr_2O_3 ou Al_2O_3 . Mais les manières d'y parvenir sont extrêmement diverses. Les plus efficaces sont celles qui produisent un film de céramique qui s'auto-répare en cas d'endommagement comme nous allons le décrire maintenant.

IV.4.1.1 Les aciers inoxydables

L'acier doux est un excellent matériau de structure : il est bon marché, facile à travailler, et possède une bonne résistance mécanique. Mais à basse température, il rouille, et à haute température, il s'oxyde rapidement. Il existe une demande, pour des

applications qui vont des évier de cuisine aux tubes de surchauffeur en passant par les réacteurs chimiques, pour un acier qui soit résistant à la corrosion. En réponse à cette demande, toute une gamme d'aciers et d'alliages ferreux inoxydables a été développée. Quand l'acier doux est exposé à l'air chaud, il s'oxyde rapidement pour former FeO (ou des formes plus oxydées). Mais si l'un des éléments du haut du tableau IV.2, possédant une énergie d'oxydation plus élevée, est mis en solution dans l'acier, alors cet élément s'oxyde préférentiellement (car son oxyde est beaucoup plus stable que FeO), et il se forme une couche de son oxyde à la surface. Et s'il s'agit d'un oxyde protecteur, comme Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 ou BeO , il étouffe toute croissance d'oxyde ultérieure, et protège l'acier.

Une quantité importante de cet élément d'alliage est nécessaire pour obtenir une bonne protection. Le plus efficace est le chrome, dont 18 % produit un film d'oxyde très protecteur : il fait chuter la vitesse d'attaque, par exemple, de plus de deux ordres de grandeur à 900°C.

D'autres éléments, en solution dans l'acier, ralentissent également la vitesse d'oxydation. Al_2O_3 et SiO_2 se forment tous les deux préférentiellement à FeO (Tableau IV.2) et constituent des films protecteurs. Ainsi 5 % d'Al dissous dans l'acier divisent par 30 la vitesse d'oxydation, et 5 % de Si par 20. Le même principe peut être utilisé pour induire une résistance à la corrosion dans d'autres métaux. Nous verrons dans la prochaine étude de cas que le nickel et le cobalt peuvent être alliés suivant ce procédé. Il en est de même pour le cuivre ; bien qu'il ne dissolve pas assez de chrome pour former une couche efficace de Cr_2O_3 , il peut en revanche dissoudre assez d'aluminium, pour donner une série d'alliages inoxydables appelés cupro-aluminium (couramment appelés bronzes d'aluminium). On peut même empêcher l'argent de se ternir (par réaction avec le soufre) en l'alliant à de l'aluminium ou du silicium, qui produisent des couches superficielles protectrices de Al_2O_3 ou SiO_2 . Et les archéologues pensent que la colonne de Delhi - une colonne ornementale en fonte qui est demeurée intacte, sans trace de corrosion, après des centaines d'années passées dans un endroit particulièrement humide - doit sa protection au fait que le fer qui la compose contient quelque 6 % de silicium. Les céramiques elles-mêmes sont parfois protégées de cette manière. Le carbure de silicium SiC et le nitrure de silicium Si_3N_4 , ont tous deux des énergies d'oxydation grandes et négatives (ce qui signifie qu'ils s'oxydent facilement). Mais lorsqu'ils le font, le silicium qu'ils contiennent se transforme en SiO_2 qui forme rapidement un revêtement protecteur et empêche la poursuite de l'attaque. Cette protection par effet d'alliage présente un avantage considérable par rapport à la protection par revêtement de surface (comme le dépôt de chrome ou d'or) : elle se répare elle-même en cas d'endommagement. Si le film protecteur est rayé ou abrasé, du métal neuf est mis à nu, et le chrome (ou l'aluminium, ou le silicium) qu'il contient s'oxyde immédiatement, cicatrisant les ruptures de la couche.

IV.4.1.2 Protection des aubes de turbines

a) Vitesse d'oxydation de la couche d'oxyde

Les matériaux utilisés actuellement pour les aubes de turbine sont constitués principalement de nickel, avec divers éléments d'addition ajoutés pour obtenir les propriétés voulues en fluage. Avec le développement des aubes à solidification dirigée, ces alliages opéreront normalement aux alentours de 950°C, ce qui est proche de $0.7 T_f$

pour le nickel. En regardant le tableau IV.3, nous pouvons voir qu'à cette température le nickel perd 0.1 mm d'épaisseur par oxydation en 600 heures. Mais l'épaisseur de métal entre la surface externe de l'aube et les conduits internes de refroidissement est de l'ordre de 1 mm, de sorte qu'en 600 heures l'aube perdrait environ 10 % de sa section utile.

Table IV.3 – Temps (en heures) nécessaire pour oxyder le matériau sur une épaisseur de 1 mm à $0.7 T_f$ dans l'air (N.B : données sujettes à de nombreuses variations en fonction de la pureté de l'alliage, son traitement de surface éventuel et la présence d'impuretés atmosphériques telle que le soufre).

Matériau	Temps (heures)	Température de fusion (K)	Matériau	Temps (heures)	Température de fusion (K)
Au	Infini ?	1 336	Ni	600	1 726
Ag	Très long	1 234	Cu	25	1 356
Al	Très long	933	Fe	24	1 809
Si ₃ N ₄	Très long	2 173	Co	7	1 765
SiC	Très long	3 110	Ti	< 6	1 943
Sn	Très long	505	Cermet à base WC	< 5	1 700
Si	2×10^6	1 683	Ba	<< 0,5	983
Be	106	1 557	Zr	0,2	2 125
Pt	$1,8 \times 10^5$	2 042	Ta	Très court	3 250
Mg	> 105	923	Nb	Très court	2 740
Zn	> 104	692	U	Très court	1 405
Cr	1 600	2 148	Mo	Très court	2 880
Na	> 1 000	371	W	Très court	3 680
K	> 1 000	337			

Ceci représente une sérieuse atteinte à l'intégrité mécanique, et, de plus, ne laisse aucune marge pour les variations statistiques de la vitesse d'oxydation - qui peuvent être très importantes - ou pour une oxydation préférentielle (aux joints de grains par exemple) provoquant des piqûres. En raison du coût élevé du remplacement d'un aubage complet (70 000 € par rotor), on en attend une durée de vie supérieure à 5 000 heures.

Le nickel s'oxyde avec une cinétique parabolique de sorte qu'après un temps t_2 , la réduction d'épaisseur x_2 est obtenue en reportant nos valeurs numériques dans :

$$\frac{x_2}{x_1} = \left(\frac{t_2}{t_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.66})$$

ce qui donne $x_2 = 0.29\text{mm}$

Une telle perte n'est évidemment pas admissible, mais comment l'éviter ?

Les alliages utilisés pour les aubes de turbine contiennent une forte proportion de chrome, en solution solide dans la matrice de nickel. Or, d'après notre tableau des énergies (Tableau IV.2) libérées lors de la formation des oxydes à partir des divers matériaux, nous voyons que la formation de Cr_2O_3 libère beaucoup plus d'énergie que celle de NiO . Ceci signifie que Cr_2O_3 se forme préférentiellement à NiO à la surface

de l'alliage. Il va de soi que plus il y a de chrome dans l'alliage, plus grande est la tendance à former Cr_2O_3 . Avec une teneur en chrome de 20 %, il se forme à la surface de l'aube de turbine une quantité de Cr_2O_3 suffisante pour que le matériau se comporte pratiquement comme du chrome pur.

Supposons un instant que notre matériau soit effectivement du chrome. Le tableau IV.3 montre que le chrome perdrait 0.1 mm en 1 600 heures à $0.7 T_f$. Bien sûr, il ne faut pas oublier un détail : c'est que $0.7 T_f$ pour Cr est 1 504 K (1 213°C), alors que, comme nous l'avons dit, pour Ni, c'est 1 208 K (935°C). Par conséquent, nous devons examiner quelle est l'efficacité comme barrière contre l'oxydation de Cr_2O_3 à 1 208K plutôt qu'à 1 504 K. L'oxydation du chrome suit une cinétique parabolique avec une énergie d'activation de 330 kJ.mol^{-1} . Le rapport des durées requises pour enlever 0.1 mm est donc :

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{\exp\left(-\frac{Q}{RT_1}\right)}{\exp\left(-\frac{Q}{RT_2}\right)} = 0.65 \cdot 10^3 \text{ heures} \quad (\text{IV.67})$$

La durée à 1 208 K est donc :

$$t_2 = 0.65 \cdot 10^3 \times 1\,600 \text{ heures} = 1.04 \cdot 10^6 \text{ heures} \quad (\text{IV.68})$$

Cependant, comme nous l'avons dit, il y a seulement tout au plus 20 % de Cr dans l'alliage et l'alliage ne se comporte que partiellement comme s'il était protégé par Cr_2O_3 . En fait, expérimentalement, on constate que 20 % Cr n'accroît le temps nécessaire pour une perte donnée de métal que d'un facteur 10 environ, ce qui signifie que le temps nécessaire pour perdre 0.1 mm à la température de service d'une aube n'est que de $600 \times 10 = 6\,000$ heures plutôt que 10^6 heures.

Pourquoi cet écart important ? C'est que dès l'instant où on considère un alliage plutôt qu'un matériau pur, la couche d'oxyde - quelle que soit sa nature (NiO , Cr_2O_3 ...) - contient elle aussi des éléments étrangers. Certains d'entre eux peuvent accroître considérablement soit les coefficients de diffusion, soit la conductivité électrique dans la couche, et rendre la vitesse d'oxydation à travers la couche considérablement plus élevée qu'elle ne serait en l'absence de contamination par ces impuretés. En conséquence on doit être très prudent lorsqu'on transpose des caractéristiques de couches protectrices de matériaux purs à des alliages mais cette approche nous donne néanmoins une idée des effets à attendre. Dans toute étude d'oxydation, néanmoins, des déterminations expérimentales sur les alliages réels sont essentielles pour obtenir des données fiables.

b) Utilisation d'un revêtement

Cette perte de 0.1 mm en 6 000 heures pour un alliage à 20 % Cr à 935°C, bien que meilleure que pour le nickel pur, n'est pas encore satisfaisante. Qui plus est pour améliorer la tenue en fluage, la quantité de chrome a été réduite à 10 %, et le film d'oxyde qui en résulte est encore moins protecteur. L'issue évidente de ce problème consiste à effectuer un revêtement des aubes avec une couche protectrice (Figure IV.50). Ceci est fait habituellement en pulvérisant des gouttelettes d'aluminium fondu sur la surface de l'aube, de manière à former une couche continue de quelques microns d'épaisseur. L'aube est ensuite chauffée dans un four pour faire diffuser Al dans la

couche superficielle du nickel. Pendant cette opération, une partie de l'aluminium forme avec le nickel des composés comme AlNi - qui constituent eux-mêmes des barrières efficaces contre l'oxydation du nickel - tandis que le reste s'oxyde pour donner Al_2O_3 - qui, comme nous pouvons le voir d'après nos données de vitesses d'oxydation, devrait constituer une excellente barrière contre l'oxydation, même compte tenu de la température élevée ($0.7 T_f$ pour Al = 653 K, 380 °C). Un autre intérêt inattendu de cette couche d'AlNi relativement épaisse est sa mauvaise conductibilité thermique - ceci contribue à isoler le métal de l'aube refroidie du contact des gaz chauds, et autorise un léger accroissement de la température de travail de l'aube.

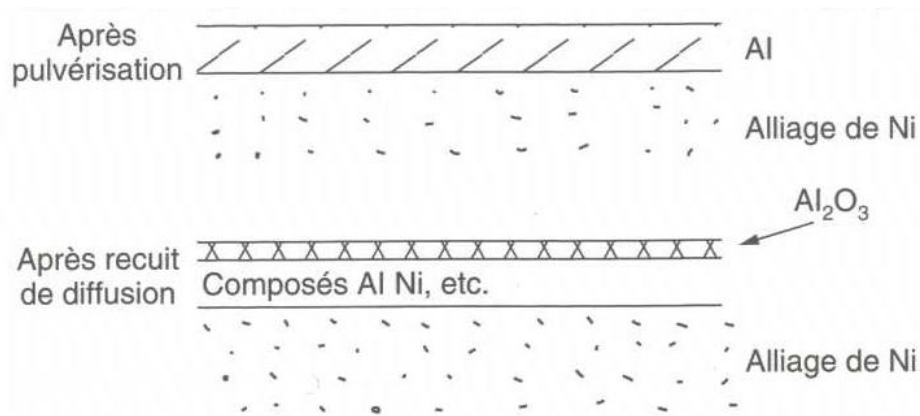


Figure IV.56 – Protection des aubes de turbine par pulvérisation d'aluminium.

D'autres revêtements, bien que plus difficiles à appliquer, sont encore plus intéressants. AlNi est fragile, et il y a donc un risque qu'il s'écaille à la surface de l'aube, et laisse le métal exposé sans protection. Il est possible de souder par diffusion une couche d'alliage Ni-Cr-Al sur la surface de l'aube (par pulvérisation d'une poudre ou pression d'une feuille mince, suivie d'un chauffage) pour obtenir un revêtement ductile qui forme encore un film d'oxyde très protecteur.

c) Influence des revêtements sur les propriétés mécaniques

Jusqu'à présent, dans notre étude de cas, nous n'avons parlé que des avantages d'une couche d'oxyde pour réduire la perte de métal par oxydation. Les films d'oxydes ont néanmoins aussi des inconvénients.

Les oxydes étant généralement très fragiles aux températures rencontrées à la Surface d'une aube de turbine, ils peuvent se fissurer, surtout au moment des changements de température de l'aube, où apparaissent des contraintes engendrées par les contractions et dilatations thermiques différentes de l'alliage et de l'oxyde. Les fissures peuvent jouer le rôle de sites d'initiation parfaits pour des fissures de fatigue thermique, et, comme les couches d'oxyde des alliages de nickel adhèrent bien à leur substrat (elles ne seraient d'aucune utilité dans le cas contraire), la fissure peut se propager dans l'alliage lui-même (Figure IV.57). Les propriétés du film d'oxyde sont donc importantes à travers les conséquences qu'elles ont sur la tenue en fatigue de toute la pièce.

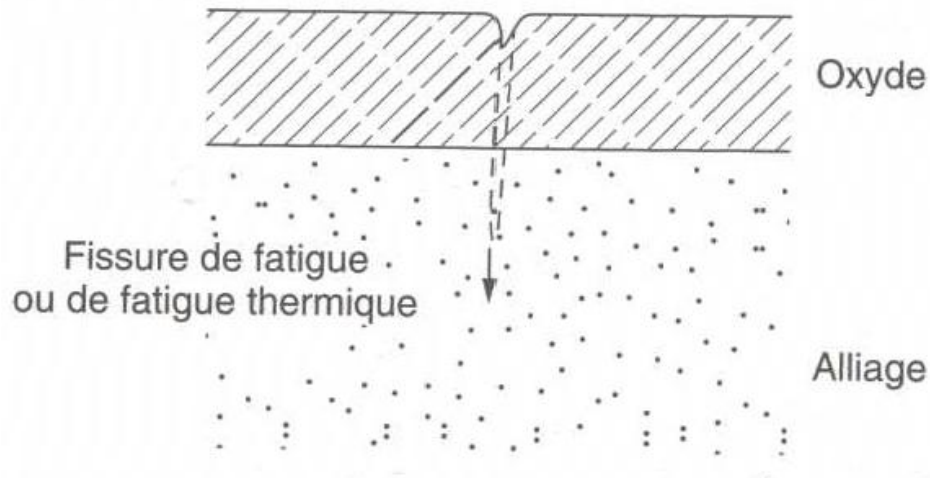


Figure IV.57 – Les fissures de fatigues peuvent se propager depuis la couche d’oxyde jusque dans le matériau lui-même.

d) La protection des futurs matériaux pour aubes

Qu’en est-il de la résistance à la corrosion des nouveaux alliages pour aubes de turbine, comme les eutectiques orientés par solidification dirigée ? Eh bien, un alliage comme $\text{Ni}_3\text{Al} - \text{Ni}_3\text{Nb}$ perd 0.05 mm d’épaisseur en 48 heures à la température de 1 155°C prévue pour l’utilisation de ces alliages. Ceci ne constitue évidemment pas une bonne performance, et des revêtements devront être employés pour que ces matériaux soient utilisables. A des vitesses d’oxydation plus faibles, un effet plus insidieux se produit : l’attaque préférentielle de l’une des phases, avec pénétration aux joints interphases. Ainsi, ce type d’attaque, se produisant sous une fissure du revêtement, peut facilement provoquer une rupture par fatigue, et pose un problème supplémentaire pour l’utilisation des eutectiques orientés. Vous vous demandez peut-être pourquoi nous n’avons pas cité les métaux “réfractaires” purs, Nb, Ta, Mo, W, dans notre chapitre sur les matériaux pour aubes de turbine. Ces métaux ont des températures de fusion très élevées, comme on peut le voir, et devraient donc avoir d’excellentes propriétés en fluage :

$$T_f \left\{ \begin{array}{l} \text{Nb} \quad 2740 \text{ K} \\ \text{Ta} \quad 3250 \text{ K} \\ \text{Mo} \quad 2880 \text{ K} \\ \text{W} \quad 3680 \text{ K} \end{array} \right.$$

Mais ils s’oxydent tous extrêmement vite, et sont totalement inutilisables sans revêtement. Le problème des métaux réfractaires avec revêtement de surface, c’est que si une rupture du revêtement se produit (par exemple par fatigue thermique, ou par abrasion par des particules de poussière...) une oxydation catastrophique du substrat métallique est déclenchée, conduisant à une rupture rapide. L’“insécurité” d’une telle situation est un problème majeur qui doit être résolu avant que nous puissions utiliser ces matériaux, par ailleurs potentiellement excellents. Les céramiques SiC et Si_3N_4 ne présentent pas cet inconvénient. Elles s’oxydent inéluctablement ; mais ce faisant, une couche superficielle de SiO_2 se forme, qui procure une protection suffisante jusqu’à

1 300°C. Et puisque le film est produit par oxydation du matériau lui-même, il est auto-cicatrisant.

e) Remarque finale : opération de soudage

On pourrait imaginer qu'il est toujours bénéfique d'avoir une couche d'oxyde protectrice sur un matériau. Ce n'est pas le cas : si vous voulez assembler des matériaux par brasage dur ou tendre (température de brasage modérée ou basse), la couche protectrice d'oxyde peut poser problème. C'est ce qui rend l'acier inoxydable difficile à brasier avec une brasure forte et presque impossible avec une brasure tendre ; même la soudure par points et le soudage par diffusion deviennent difficiles. Les films protecteurs procurent de médiocres contacts électriques ; c'est pourquoi l'aluminium n'est pas utilisé plus largement comme conducteur. Et la fabrication de pièces par métallurgie des poudres (qui comprend, à partir du matériau en poudre, la compaction et le frittage - en fait, un soudage par diffusion - à la forme désirée) est rendue difficile par la présence des films protecteurs de surface.

IV.4.2 Protection contre la corrosion

La lutte contre la corrosion doit être une préoccupation constante, depuis la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien. Si les moyens à mettre en œuvre sont variés et dépendent en grande partie des situations d'utilisation particulières, le but recherché est le même : enrayer la dégradation des équipements pour augmenter la durée de leur vie, en empêchant que se produisent les réactions électrochimiques qui entraînent une dissolution et une attaque du métal ; autrement dit, réduire ou même annuler la circulation des électrons de l'anode vers la cathode.

IV.4.2.1 Protection électrochimique

Pour effectuer la protection électrochimique d'un métal, on modifie son potentiel de dissolution de façon à l'utiliser soit dans la zone d'immunité, soit dans la zone de passivité. Dans le premier cas, le potentiel de corrosion doit être inférieur au potentiel d'équilibre métal-solution ; on parle alors de protection cathodique. Dans le second cas, il doit être supérieur à ce potentiel d'équilibre, et c'est la protection anodique.

a) Protection cathodique

Le principe de la protection cathodique repose sur les données du diagramme intensité-potentiel d'une anode et d'une cathode. Le comportement normal de ces électrodes est présenté à la figure IV.58 et illustré schématiquement à la figure IV.59a. Le potentiel des électrodes s'établit à E_{corr} , valeur à laquelle correspond un courant de corrosion i_{corr} . Lorsque le potentiel des électrodes est ramené à E_1 (Figure IV.58) à l'aide d'une source de courant extérieure (Figure IV.59b), le nouveau courant de corrosion de l'anode est $(i_{corr})_1$; pour qu'il en soit ainsi, le générateur extérieur fait circuler, dans le sens opposé à i_{corr} , un courant i_1 . Dans ce cas, la protection cathodique est partielle. Par contre, lorsque le potentiel des électrodes est égal ou inférieur au potentiel d'équilibre de dissolution de l'anode E_{Ox} , le courant imposé par le générateur

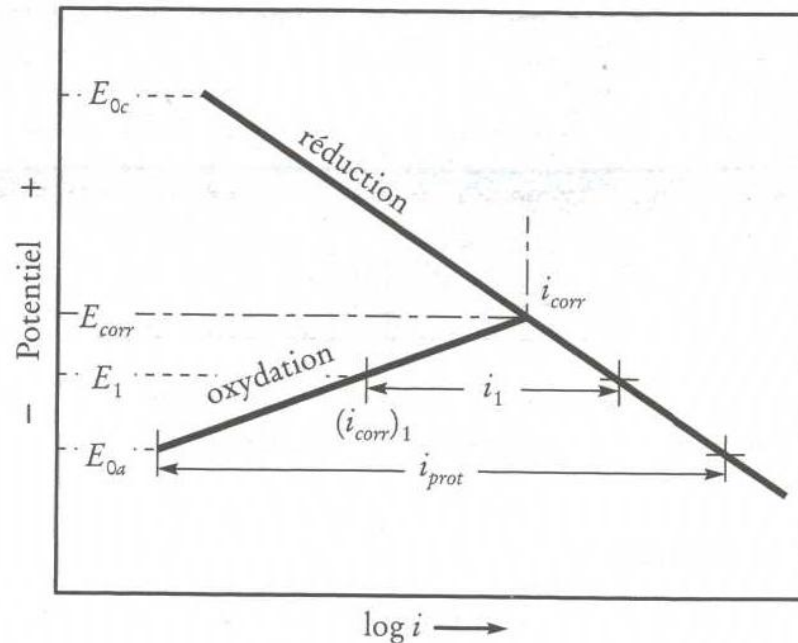


Figure IV.58 – Diagramme intensité-potentiel de la protection cathodique par courant extérieur imposé : un courant imposé, i_1 , entre l’anode et la cathode, et de sens contraire à i_{corr} , entraîne la protection de l’anode. Celle-ci est entièrement protégée si le courant i_1 est égal à i_{prot} .

est égal à i_{prot} ; la protection cathodique est alors complète, et l’anode ne se corrode plus.

Il existe deux formes de protection cathodique : par anode sacrificielle ou par courant extérieur imposé.

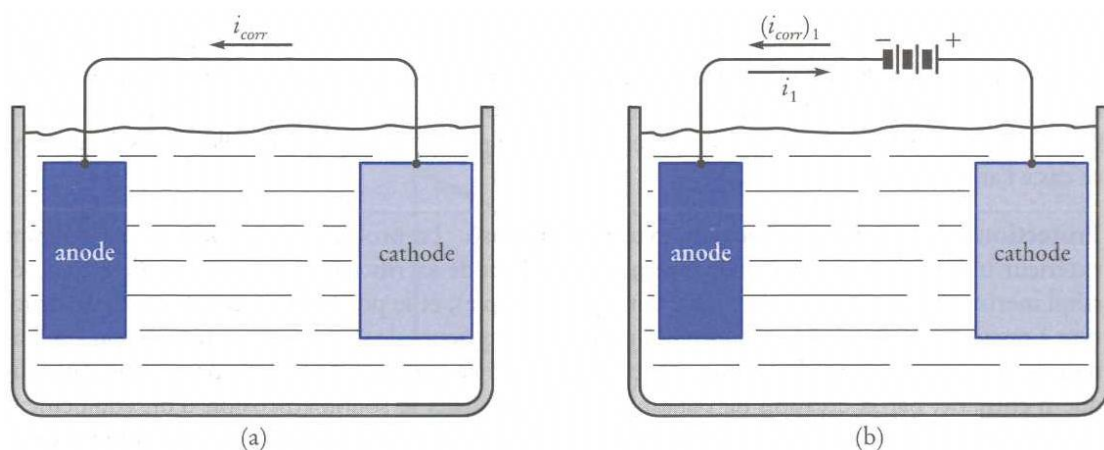


Figure IV.59 – Représentation schématique de la protection cathodique. a) Normalement, l’anode se corrode sous un courant i_{corr} ; b) sous l’effet d’un champ électrique extérieur, un courant i_1 circule en sens inverse de i_{corr} qui s’en trouve diminué.

Protection cathodique par anode sacrificielle. Il y a protection cathodique quand le métal à protéger est couplé à un métal moins noble. Le potentiel de

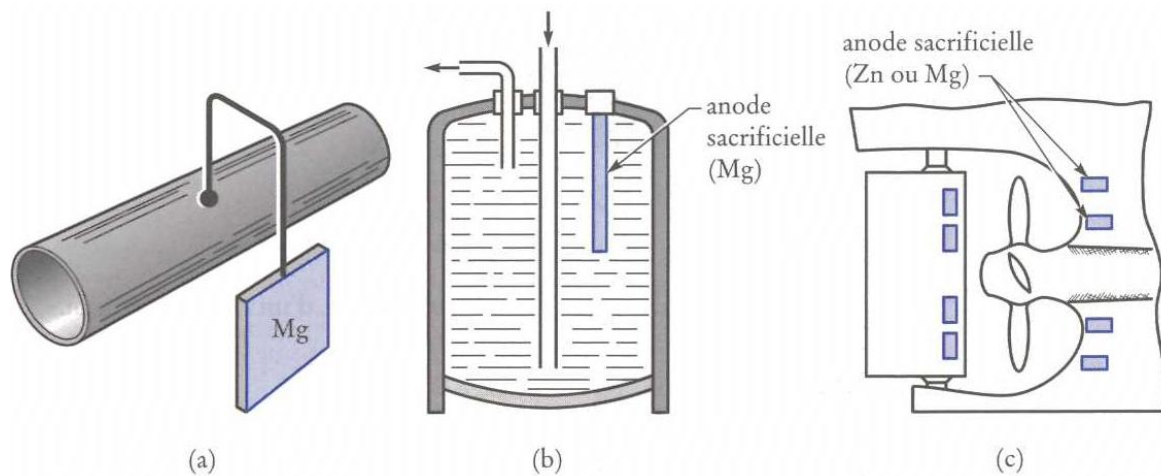


Figure IV.60 – Protection cathodique par une anode sacrificielle : a) canalisation enterrée; b) réservoir d'eau; c) carène d'un bateau : corrosion due au couple acier (coque)-bronze (hélice).

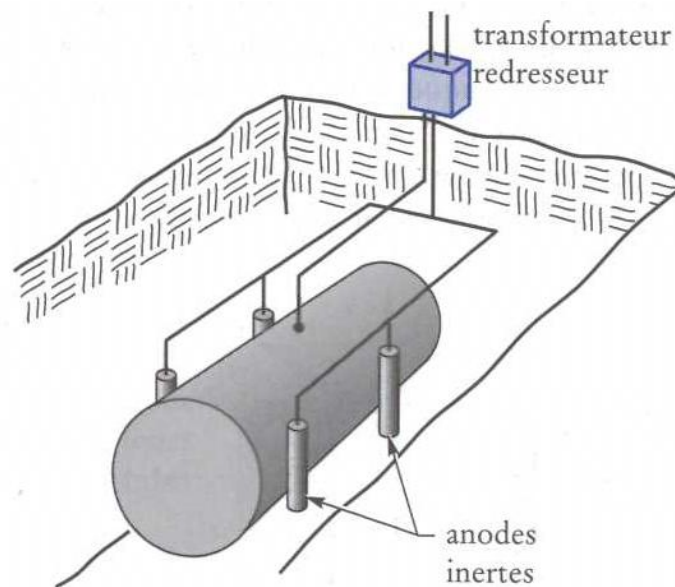


Figure IV.61 – Protection cathodique, par courant extérieur imposé, d'un réservoir enfoui.

corrosion de l'ensemble doit être inférieure au potentiel de dissolution du métal à protéger; ce dernier devient alors cathodique par rapport à l'anode, qui se corrode. La protection cathodique par anode sacrificielle est une application du phénomène de corrosion galvanique. On utilise abondamment cette méthode pour protéger les structures et les équipements en acier. Les anodes sacrificielles sont faites en zinc, en magnésium ou en aluminium, métaux nettement moins nobles que l'acier. La figure IV.60 donne quelques exemples de protection cathodique par anode sacrificielle.

La protection cathodique par anode sacrificielle requiert un entretien des installations : en effet, puisque les anodes se corrodent (c'est d'ailleurs leur rôle),

il faut les changer périodiquement. En moyenne, le taux de corrosion en eau de mer de ces anodes est de $10 \text{ kg} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$. On peut considérer que la couche de zinc qui recouvre l'acier galvanisé est une anode sacrificielle comme nous le verrons plus tard.

Protection cathodique par courant extérieur imposé. La protection cathodique par courant extérieur imposé repose sur le même principe que l'anode sacrificielle, mais ici, l'anode est en général inerte (elle est sacrificielle en graphite, par exemple), et le potentiel de corrosion de la structure à protéger est abaissé par l'action d'une source extérieure de courant (rectificateur ou générateur de courant continu). Il est bien sûr préférable d'éviter qu'un système de protection cathodique n'entraîne, par la création de courants vagabonds dans le sol, la corrosion d'un équipement situé à proximité. La figure IV.61 présente un exemple de protection cathodique par courant extérieur imposé.

Selon les milieux, la densité de courant à imposer aux structures peut varier (entre 5 et $0.075 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$). Dans l'industrie chimique, les densités de courant peuvent atteindre des valeurs beaucoup plus considérables : ainsi, la protection cathodique de réservoirs en acier doux contenant de l'acide sulfurique chaud nécessiterait une densité de courant de l'ordre de $400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$!

b) Protection anodique

Le principe de la protection anodique diffère de celui de la protection cathodique, en ce sens qu'on fait augmenter le potentiel de corrosion de façon qu'il se situe dans la zone passive. Cette méthode est donc uniquement applicable aux métaux passivables. La figure IV.62 illustre graphiquement la différence entre les méthodes de protection cathodique et anodique.

On assure la protection anodique d'un métal passivable en maintenant constant, à l'aide d'un potentiostat (appareil de régulation électronique, Figure IV.63), le potentiel d'équilibre entre la structure à protéger et une électrode de référence. Avant de pouvoir se stabiliser à la valeur i_p , le courant doit atteindre une valeur plus élevée, i_{crit} , (Figure IV.62). Pour protéger de cette façon un réservoir en acier doux contre l'attaque par de l'acide sulfurique chaud, il faut, afin que la passivation soit assurée, une densité de courant, i_{crit} , de $3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ et une densité de courant d'entretien, i_p , de l'ordre de $0.2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Une telle densité de courant est évidemment beaucoup plus avantageuse que celle que requiert la protection cathodique par courant imposé, soit $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$. Pour obtenir la protection anodique d'un acier inoxydable de type 316 utilisé dans les mêmes conditions, la densité de courant de passivation serait de $4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, et celle du courant de protection, de $8 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$. La protection anodique requérant toutefois un appareillage électronique compliqué et cher, on ne l'utilise guère que dans des milieux très corrosifs, comme ceux qu'on rencontre dans l'industrie chimique.

IV.4.2.2 Protection par revêtements et traitements des surfaces

Un revêtement ayant pour fonction d'isoler le métal du milieu corrosif, il doit être continu, adhérent et inerte par rapport à l'environnement. A cet effet, il faut préparer soigneusement les surfaces à traiter ; c'est-à-dire éliminer toute trace d'oxydation, de

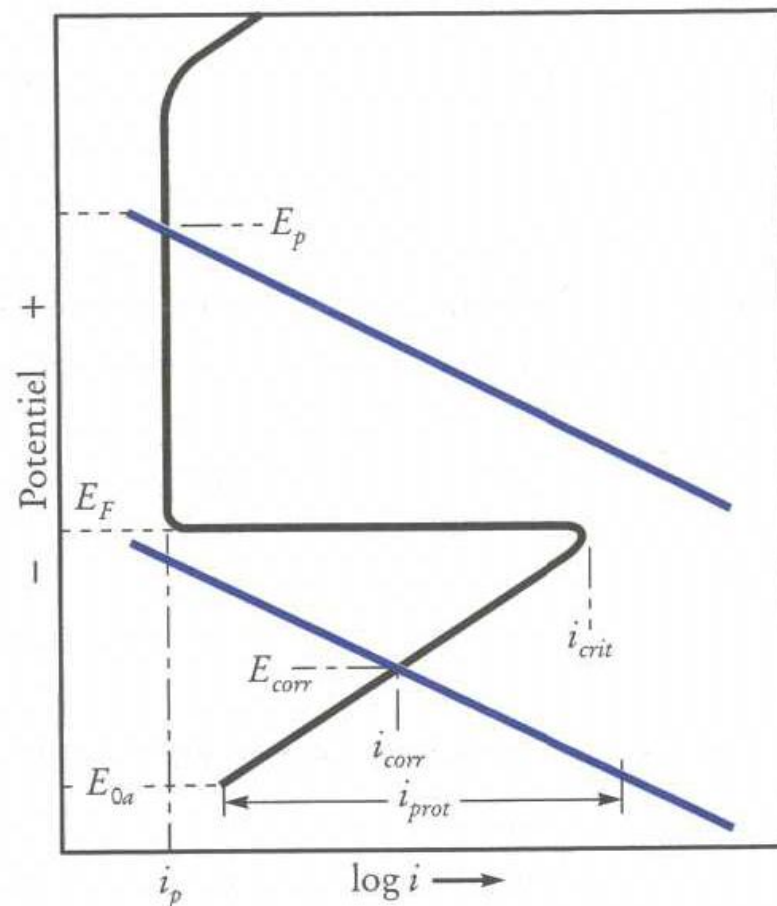


Figure IV.62 – Principe de la protection anodique. En l'absence de toute protection, le courant de corrosion est i_{corr} , pour E_{corr} ($E_{corr} > E_{Ox}$). Pour assurer une protection cathodique, il faut établir un courant i_{prot} : le potentiel de corrosion devient alors égal ou inférieur à E_{ox} . Par contre, pour obtenir une protection anodique, il faut élever la valeur du potentiel de corrosion jusqu'à E_p ($E_p > E_F$) ; le courant de corrosion est alors i_p , courant de corrosion à l'état passif.

graisse ou de tout autre corps étranger, afin que le revêtement joue totalement son rôle de barrière au passage des électrons.

a) Revêtements non métalliques

Les revêtements non métalliques sont soit des peintures, soit des polymères, soit des goudrons. En ce qui concerne les peintures, il faut en appliquer au moins deux types différents : une couche de fond et des couches de finition. La peinture utilisée pour les couches de fond doit mouiller parfaitement la surface à peindre et y adhérer fortement. Ces peintures contiennent souvent des poudres de zinc ou d'aluminium, qui agissent comme anode, ou des pigments (comme le chromate de Zinc), qui peuvent jouer le rôle d'inhibiteur.

Les polymères utilisés comme revêtements sont soit thermoplastiques (PET, PVC...), soit thermodurcissables (polyépoxydes...).

Les structures enfouies sont souvent protégées par des revêtements à base de

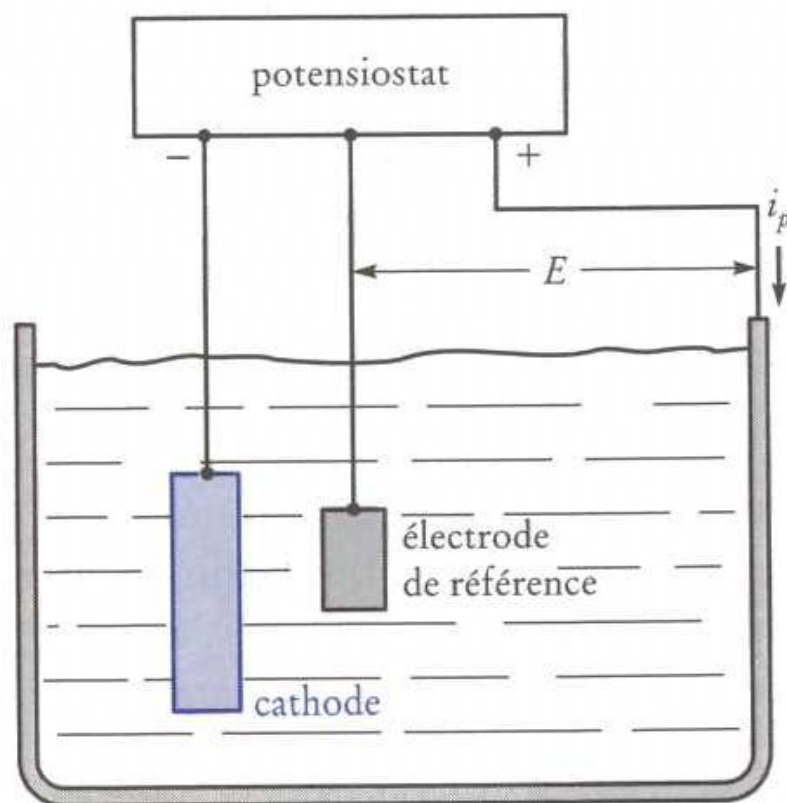


Figure IV.63 – Représentation schématique d'une installation destinée à assurer une protection anodique. Le potentiel E , entre l'électrode de référence et le réservoir, est maintenu constant grâce au potentiostat ; le courant de corrosion qui circule entre la cathode et l'anode (le réservoir) est i_p , courant de corrosion à l'état passif.

goudron, d'asphalte ou de bitume.

Les revêtements doivent être continus et adhérents ; toutefois, en pratique et en cours d'utilisation, ils ne le sont jamais parfaitement. C'est pourquoi, afin de minimiser les risques de corrosion, il faut prévoir des moyens de protection supplémentaires, comme la protection anodique ou des traitements de surface préalables (par exemple, la phosphatation), et également concevoir adéquatement les structures.

b) Revêtements métalliques

Par rapport au métal à protéger, les revêtements métalliques peuvent être soit anodiques, soit cathodiques. Ainsi, le Zinc, qui est anodique par rapport à l'acier, joue le rôle d'anode sacrificielle dans les pièces en tôle galvanisée. Le chrome, par contre, est cathodique par rapport à l'acier ; par conséquent, au niveau de chaque discontinuité du revêtement, il y a corrosion de l'acier sous la couche de chrome figure IV.64 et IV.65.

On peut effectuer les revêtements métalliques par placage électrolytique, par immersion dans un bain de métal liquide (galvanisation de l'acier), par métallisation à la flamme, par soudage, par laminage...

Les turbines des générateurs hydroélectriques et les cuves des réacteurs nucléaires qui sont faites d'acier ordinaire au carbone, respectivement par fonderie et par assemblage mécanosoudé, sont protégées de la corrosion généralisée et de la cavitation

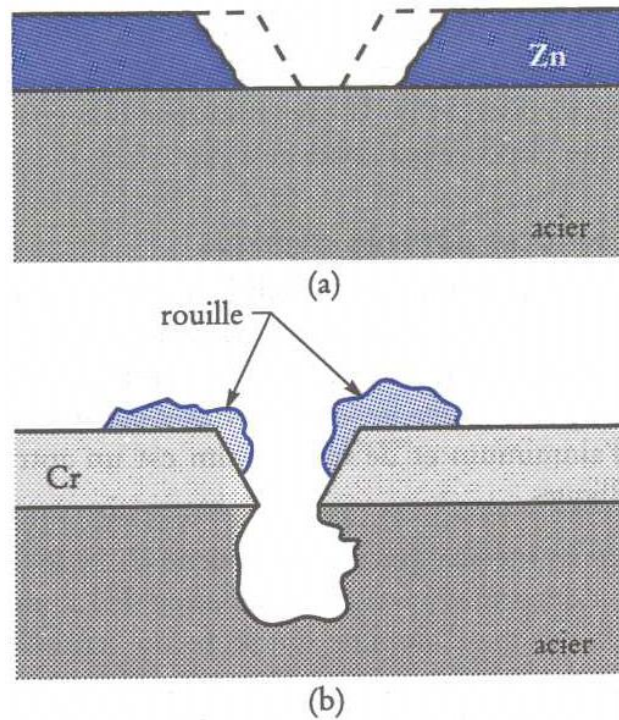


Figure IV.64 – Représentation schématique de la corrosion au niveau d'une discontinuité dans un revêtement métallique. a) Revêtement de zinc sur de l'acier ; le zinc, anodique, se corrode ; b) revêtement fe chrome sur l'acier, l'acier se corrode.

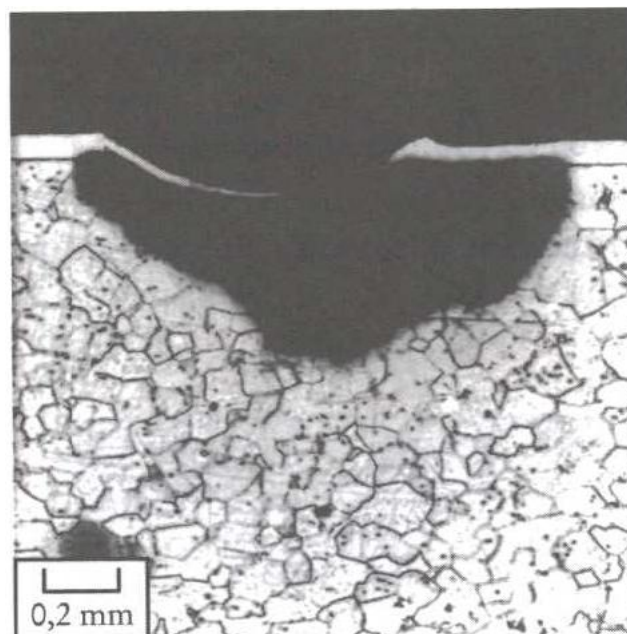


Figure IV.65 – Coupe métallographique d'une discontinuité dans la couche de chrome d'un parechocs d'automobile, montrant la corrosion de l'acier.

par une épaisse couche (environ 1 cm) d'acier inoxydable austénitique, déposée par soudage à l'arc.

c) Traitements des surfaces par voie chimique

Les traitements des surfaces par voie chimique modifient chimiquement les surfaces des métaux de façon à leur conférer une meilleure résistance à la corrosion. Ainsi, lorsqu'on trempe une pièce d'acier dans un bain d'acide phosphorique, il se forme, à sa surface, du phosphate de fer. On utilise ce procédé, la phosphation, pour traiter les carrosseries d'automobile avant de les peindre. La chromatisation des alliages d'aluminium et de magnésium est un autre exemple de modification chimique des surfaces métalliques.

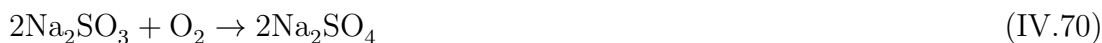
Dans certains cas, on protège les métaux grâce à une couche d'oxyde formée artificiellement à leur surface. Le bronzage de l'acier des armes à feu et l'anodisation de l'aluminium sont des exemples de ce procédé. L'épaisseur de la couche d'alumine qui se forme naturellement sur l'aluminium est inférieure à 0.1 μm . Par oxydation anodique et hydratation, on augmente l'épaisseur de cette couche d'alumine; on obtient ainsi une meilleure résistance de l'aluminium à l'abrasion et à la corrosion. Par ailleurs, cette couche d'alumine pouvant être teintée dans la masse, on peut obtenir une grande variété de couleurs.

IV.4.2.3 Action sur le milieu de corrosion

On peut exercer une action sur le milieu essentiellement en modifiant la cinétique de la corrosion. Ce type de protection ne peut par conséquent s'appliquer qu'à un système fermé.

a) Diminution du pouvoir oxydant de l'électrolyte

Quand la réaction électrochimique de réduction est une réaction de réduction de l'oxygène, la vitesse de corrosion est nettement réduite lorsqu'on élimine préalablement l'oxygène dissous. On fait ainsi subir aux eaux de chaudière, après un dégazage thermique, un traitement à l'hydrazine (N_2H_4) ou au sulfite de sodium (Na_2SO_3), afin d'en éliminer l'oxygène; les réactions sont alors les suivantes :



b) Addition d'inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion agissent sur la polarisation cathodique; la pile de corrosion fonctionne alors sous contrôle cathodique, et le courant de corrosion en est diminué (Figure IV.66).

Les inhibiteurs agissent en très faible concentration; par ailleurs, leur nature varie en fonction du type de métal à protéger et du milieu corrosif avec lequel celui-ci est en contact. La figure IV.67 illustre graphiquement la différence entre les taux de corrosion, avec et sans inhibiteur, du fer plongé dans l'acide chlorhydrique 5 N. Ici, l'inhibiteur est de l'hexaméthylènetétramine, qu'on utilise dans les bains de décapage de l'acier. Avec une concentration de 0.5 g.L^{-1} d'inhibiteur, la vitesse de corrosion est 5000 fois plus faible qu'en l'absence d'inhibiteur!

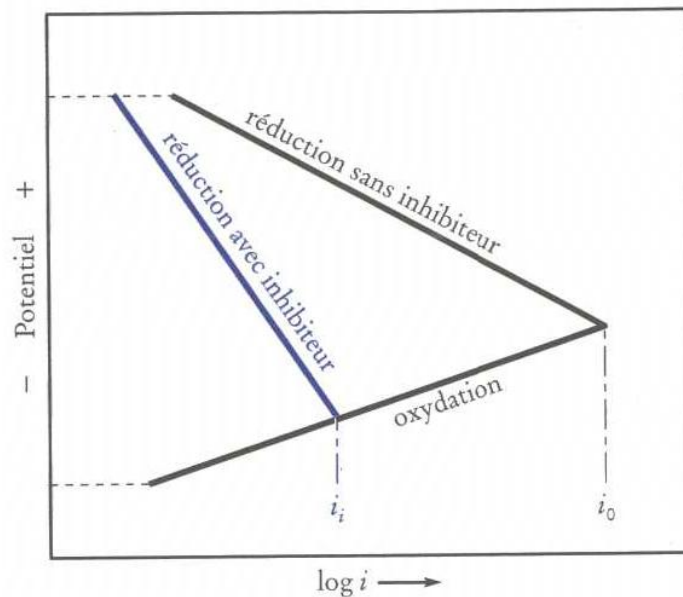


Figure IV.66 – Diagramme intensité-potentiel d'un couple de corrosion, avec et sans inhibiteur. L'inhibiteur augmente la polarisation cathodique, et le courant de corrosion passe de i_0 à i_1 .

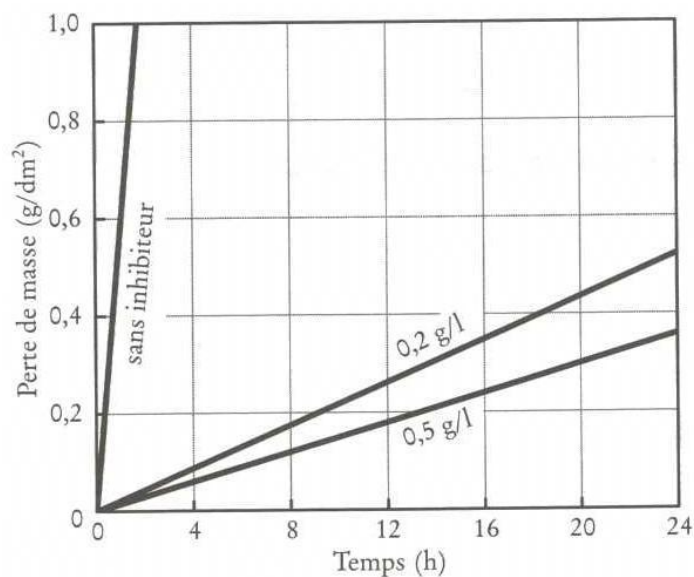


Figure IV.67 – Corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique 5 N, à 30°C, avec et sans inhibiteur (hexaméthylènetétramine).

c) Addition de passivateurs

Contrairement aux inhibiteurs, les passivateurs agissent sur la surtension anodique. Ce sont des agents oxydants (chromates, nitrites), qui élèvent la valeur du potentiel de corrosion des métaux passivables jusque dans leur domaine de passivité. On utilise surtout les passivateurs pour les aciers au carbone et les aciers inoxydables. Leur emploi est toutefois délicat, car, si leur concentration est insuffisante, ils accélèrent la corrosion. Par ailleurs, ils doivent être stables dans les solutions utilisées ; en effet, s'ils sont

réduits, leur concentration effective diminue, ce qui entraîne un accroissement rapide de la vitesse de corrosion du métal.

IV.4.2.4 Choix des matériaux

Le concepteur soucieux d'éviter la corrosion choisit avant tout des matériaux qui ne se dégraderont pas dans leur environnement ou, du moins, qui se corroderont de façon uniforme afin qu'on puisse connaître le plus exactement possible la durée de vie utile de l'équipement. Il lui faut en outre porter une attention spéciale aux conditions d'utilisation (matériau, milieu corrosif, contraintes) qui entraînent des types particulièrement pernicious de corrosion, comme la corrosion sous contrainte ou la corrosion par piqûres.

Le matériau miracle qui, dans toutes les conditions d'utilisation, aurait un comportement idéal face à la corrosion n'existe pas. Les aciers "inoxydables", par exemple, font preuve, dans beaucoup de milieux, d'une excellente résistance à la corrosion; toutefois, dans certains cas, leur emploi peut s'avérer désastreux. Par exemple, rappelons le cas du réservoir, destiné au traitement de l'eau et contenant une solution chlorée, fait de tôles d'acier inoxydable de type 304 qui après quatre mois d'utilisation, était devenu une véritable passoire à cause des piqûres d'oxydation. Si, au lieu d'utiliser un acier inoxydable pour la construction du réservoir, on avait choisi un acier ordinaire au carbone auquel on aurait assuré une protection cathodique par une anode sacrificielle en magnésium, le réservoir aurait pu rester en service de nombreuses années, à condition que l'anode sacrificielle ait été changée tous les deux ans environ. L'utilisation d'un polymère renforcé de fibres de verre aurait pu constituer une autre solution; dans ce cas, aucun entretien n'aurait été nécessaire. La résistance en service et la dégradation possible des matériaux doivent donc, on le voit, entrer en ligne de compte lorsqu'on établit des critères pour le choix des matériaux.

IV.4.2.5 Conception et tracé des assemblages

Avant d'utiliser des méthodes de protection comme celles que nous venons de décrire, il faut lutter contre la corrosion dès le début, c'est-à-dire à la table à dessin. En fait, pour minimiser les possibilités de corrosion, il faut étudier très soigneusement la conception des équipements et des assemblages. Les règles à respecter sont aussi nombreuses que variées, car chaque assemblage est un cas d'espèce; on peut toutefois les regrouper comme suit.

1. Eviter la formation de couples galvaniques entre des métaux différents. Lorsqu'on doit assembler des éléments faits de métaux différents, il faut les isoler électriquement l'un de l'autre (Figure IV.68a,b).
2. Eviter la formation d'interstices dans les assemblages, afin de ne pas favoriser la corrosion cavernieuse, ou obturer les interstices à l'aide d'un mastic hydrofuge (par exemple, un silicone ou un butyle) ou de cordons de soudure (Figure IV.69 et IV.70). Les joints d'étanchéité hydrophiles ou trop grands peuvent par ailleurs être à l'origine d'une corrosion cavernieuse (Figure IV.71).
3. Eviter, où que ce soit, l'accumulation d'eau stagnante ou de résidus de boues, causes de corrosion par aération différentielle (Figure IV.72). Pour les mêmes

raisons, éviter de créer des espaces renfermés et difficiles d'accès qui rend l'entretien et les inspections pratiquement irréalisables.

4. Eviter tout tracé qui risque d'entraîner des concentrations de contrainte dans les matériaux sensibles à la corrosion sous contrainte. Les recuits de détente permettent d'éliminer en grande partie les contraintes résiduelles introduites au cours de la fabrication (soudage, déformations à froid).
5. Eviter dans les conduites, les changements brusques de section, les vannes trop petites ou les irrégularités, qui peuvent engendrer des zones de turbulence et favoriser ainsi la corrosion par érosion (Figure IV.73).
6. Eviter tous les points chauds et les gradients de température qui créent des couples thermogalvaniques (Figure IV.74).

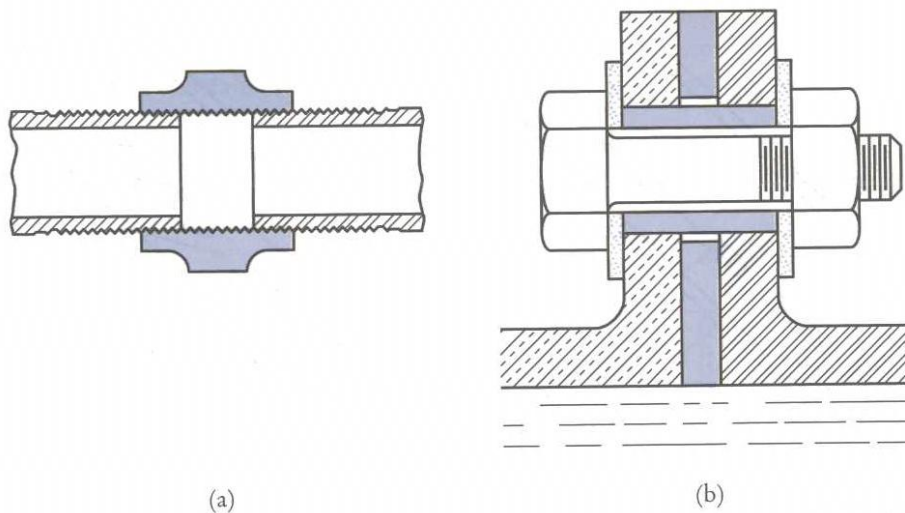


Figure IV.68 – a) Utilisation d'un raccord isolant électrique pour assembler un tube de cuivre et un tube d'acier. b) Isolation électrique de deux pièces, l'une en acier, l'autre en bronze, par des rondelles de polymères.

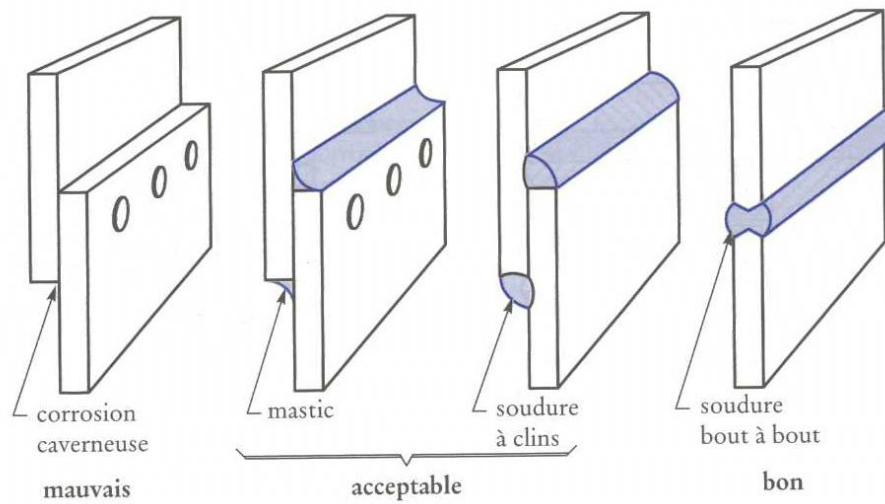


Figure IV.69 – Assemblage de tôles.

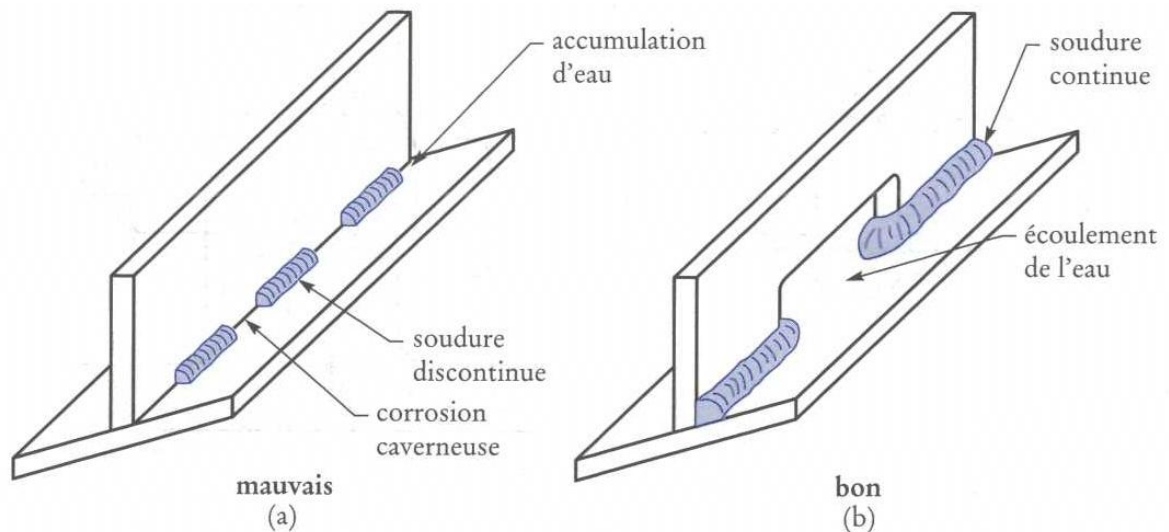


Figure IV.70 – a) Un cordon de soudure discontinu engendre des interstices, sources de corrosion caverneuse. b) L'accumulation d'eau étant également une source de corrosion, il faut prévoir un bon écoulement.

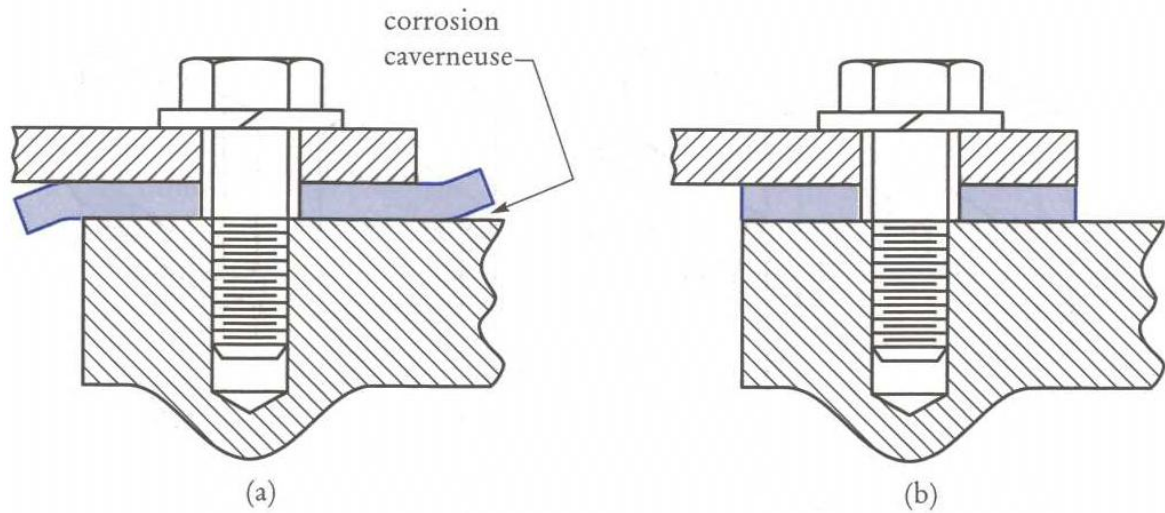


Figure IV.71 – a) Corrosion caverneuse sous un joint trop grand. b) Joint adéquat.

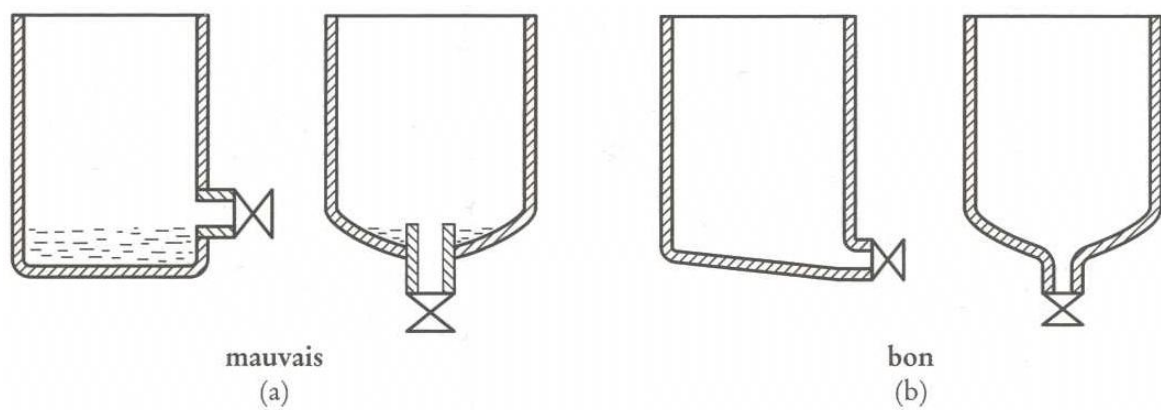


Figure IV.72 – Réservoirs : a) dans lesquels il y a accumulation d'eau ; b) pouvant être vidangés complètement.

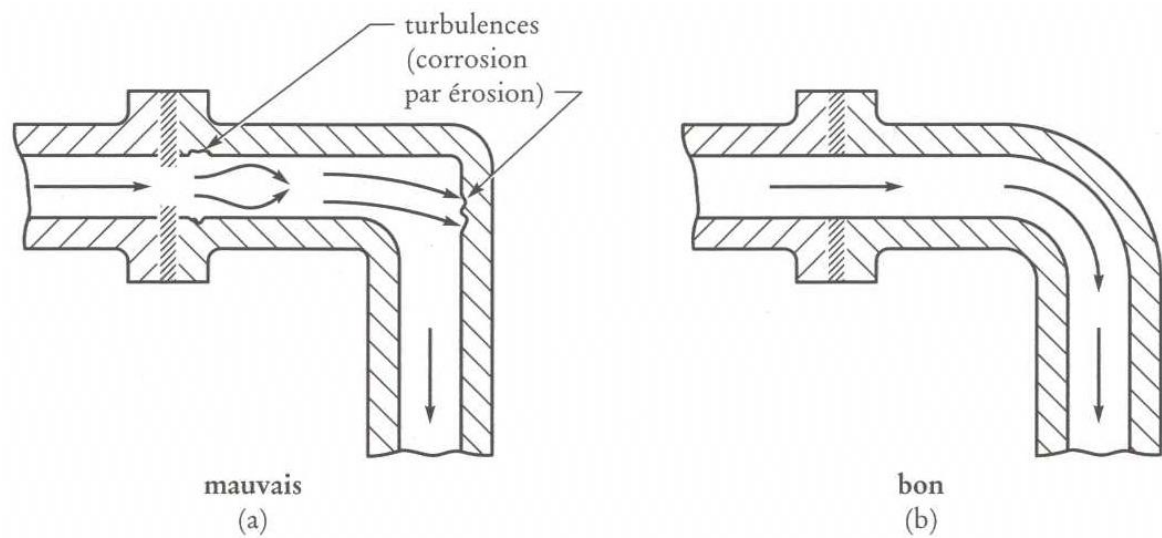


Figure IV.73 – a) Un joint trop petit et un changement brusque de direction créent des turbulences qui peuvent entraîner de la corrosion par érosion. b) Joint et coude permettant d'éviter la corrosion par érosion.

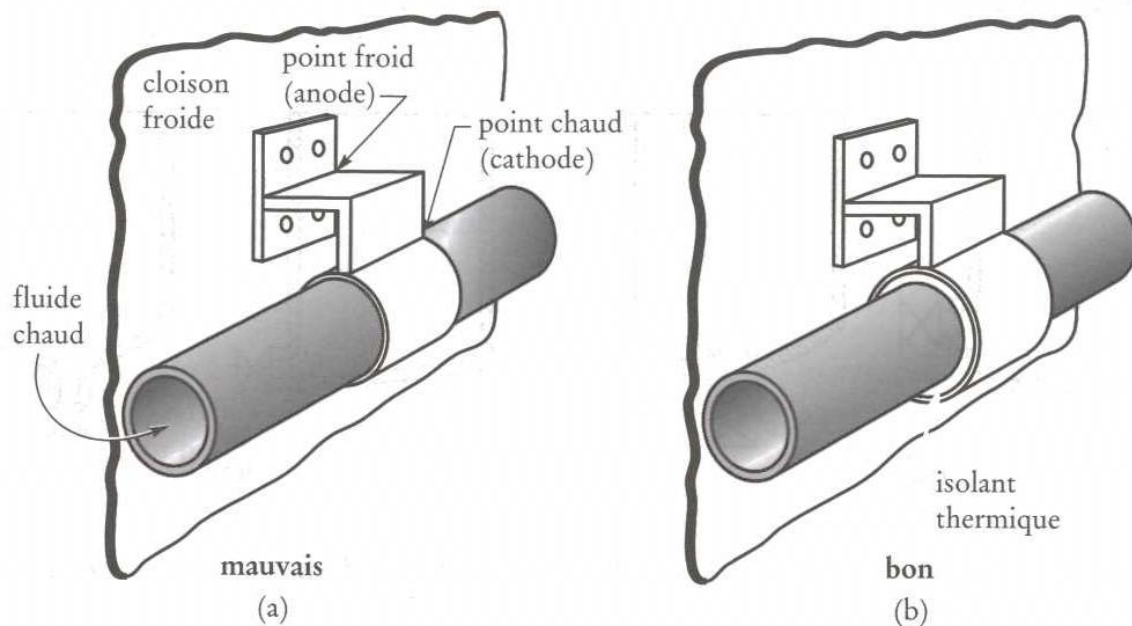


Figure IV.74 – Corrosion dans la zone froide d’une bride retenant un tuyau chaud.
 b) Isolation thermique de la bride.

Règle IV.3 En résumé, il faut éviter toute hétérogénéité de l’assemblage comme du milieu qui entraîne une l’établissement d’une pile de corrosion.

Pour en savoir plus

Pour en savoir plus, sur l’oxydoréduction et l’électrochimie, vous pouvez consulter l’ouvrage de référence :

- B. Fosset, J.-B. Baudin, F. Lahitète & V. Prévost (2009) *Chimie : tout-en-un : PC - PC** Dunod (540 CHI)
- F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert & R. Méallet-Renault (2011) *Électrochimie : des concepts aux applications* Dunod (541.37 ELE)

Pour en savoir plus, sur la corrosion et l’oxydation des métaux, vous pouvez consulter l’ouvrage de référence :

- M. F. Ashby & D. R. H. Jones (2008). *Matériaux. 1. Propriétés, applications et conception* Dunod (620.11 ASH)
- J.-P. Baïlon & J.-M. Dorlot (2000). *Des Matériaux (3^e édition)* Presses Internationales Polytechnique (620.112 BAI)
- J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet & P. Combrade (2002). *Métallurgie. Du minéral au matériau.* Dunod (669 MET)
- D. Landolt (1997) *Traité des matériaux 12 : Corrosion et chimie de surfaces des métaux.* Presses Polytechnique et Universitaires Romandes (620.11 TRA)

Vocabulaire anglais technique

Français	Anglais
anode	anode
anode sacrificielle	sacrificial anode, consumable anode, galvanic anode, intentional anode, expendable anode, active anode
cathode	cathode
corrosion	corrosion
corrosion galvanique	galvanic corrosion
couche d'oxyde	oxide coating, oxide layer, oxide film
diagramme de Pourbaix	potential-pH diagram, Pourbaix diagram
électrode	electrode
électrolyte	electrolyte
état transpassif	transpassive state
oxydant	oxidizing agent
oxydation	oxidation, oxidizing
oxydation intergranulaire	intergranular oxidation
passivation	passivation, passivating
potentiel de Flade	Flade potential
potentiel standard d'oxydoréduction	standard electrode potential
protection anodique	anodic protection
protection cathodique	cathodic protection
réaction d'oxydo-réduction	oxidation-reduction reaction
réducteur	reducing agent
revêtement	coating

Exercices

Devoir maison

Question 1 *Quelle est la différence entre oxydation et corrosion ?*

Oxydation

Question 2 *Quels sont les deux types de cinétique d'oxydation ? Expliquez l'origine de ces différences ?*

Question 3 *Quels sont les impacts de l'oxydation sur la métallurgie et la microstructure des alliages métalliques ?*

Question 4 *Quels sont les moyens classiques de protection contre l'oxydation des alliages métalliques ?*

Question 5 *Quels sont les avantages et inconvénients de la présence d'une couche d'oxyde sur un alliage métallique ?*

Corrosion

Question 6 *Qu'est-ce qu'un diagramme de Pourbaix ? A quoi sert-il ?*

Question 7 *Pourquoi ne faut-il pas assembler une structure en acier avec des vis ou boulons réalisés avec un métal moins noble ?*

Question 8 *Quels sont les effets sur la corrosion de la métallurgie et la mise en œuvre des métaux ?*

Question 9 *Expliquez l'effet de la concentration dans l'électrolyse sur la corrosion, ainsi que celui de la vitesse d'écoulement.*

Question 10 *Quelles conditions d'utilisation peuvent impacter la corrosion des alliages métalliques ?*

Question 11 *Quels sont les moyens classiques de protection contre la corrosion des alliages métalliques ?*

Question 12 *Quelles sont les règles de tracés et de conception pour éviter la corrosion ?*

Exercice 1 : Vrai-Faux

Déterminer si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses :

1. L'anode est la région qui se dégrade au cours de la corrosion électrolytique.
2. Plus les potentiels standards d'oxydo-réduction de deux métaux sont voisins, plus le danger de corrosion électrolytique de l'un des deux est élevé, s'ils sont en contact électrique.
3. La vitesse de corrosion de l'anode d'une pile galvanique est d'autant plus élevée, que la densité du courant parcourant la pile est grande.
4. Plus les réactions cathodiques se produisent aisément, plus la vitesse de corrosion de l'anode est faible.
5. Toutes choses étant par ailleurs, la perte de masse de l'anode par unité de temps est d'autant plus faible que la valence de cette anode est élevée.
6. Après avoir été passivé, un métal devient totalement immunisé contre la corrosion quel que soit la nature de l'électrolyte ou la réaction apparaissant dans un couple de corrosion auquel ce métal participe.
7. Grâce aux diagrammes de Pourbaix, il est possible de déterminer la vitesse de corrosion d'un métal ou d'un alliage.

Exercice 2 : Construction du diagramme de Pourbaix du zinc

Pour construire le diagramme de Pourbaix du zinc on considère les quatre espèces suivante

Le zinc, Zn : qui un métal gris ;

L'ion zinc, Zn^{2+} : qui est une espèce dissoute incolore ;

L'hydroxyde de zinc (II), $Zn(OH)_2$: précipité blanc ;

L'ion tétrahydroxozinate (II), $Zn(OH)_4^{2-}$: espèce dissoute incolore ;

Question 1 Déterminez le nombre d'oxydation de chacune des espèces.

Question 2 Déterminez le nombre d'oxydation de l'atome de Zn dans $Zn(OH)_2$ et $Zn(OH)_4^{2-}$.

Pour un ($pH < 7$) acide l'ion zinc est stable, lorsque le pH dépasse 7, on observe la formation du précipité d'hydroxyde de zinc. Si l'on continue à augmenter le pH, il y a dissolution du précipité d'hydroxyde de zinc qui se transforme alors en ion $Zn(OH)_4^{2-}$ pour un $pH = 13.25$.

Par convention, on choisit que

$$[Zn^{2+}] + [Zn(OH)_4^{2-}] = 0.01 \text{ mol.L}^{-1} \quad (\text{IV.71})$$

De plus, on pose $K_s = 10^{-16}$

$$K_s = [Zn^{2+}][OH^-]^2 \quad (\text{IV.72})$$

et on a $K_F = 10^{-15.5}$

$$K_F = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}][OH^-]^4} \quad (\text{IV.73})$$

Question 3 Déterminer les réactions d'oxydo-réduction entre les quatre espèces pour les trois domaines de pH suivant :

- $pH < 7$;
- $7 \leq pH < 13.25$;
- $pH \geq 13.25$;

Question 4 A l'aide de la formule de Nernst, déterminez l'équation des frontières correspondant à ces réactions d'oxydoréduction.

Question 5 Tracez le diagramme de Pourbaix du zinc.

Question 6 Placez sur le diagramme le domaine de stabilité de l'eau.

Question 7 Quels sont les domaines de passivation du zinc ?

Données :

- Potentiel standard du couple Zn/Zn^{2+} : $E_{Z, / Zn^{2+}} = -0.76$ V

Exercice 3 : Cinétique d'oxydoréduction

Un réservoir de stockage d'une solution non aérée de $ZnCl_2$ est fabriqué en acier revêtu intérieurement d'une couche de zinc de 2 mm d'épaisseur. Les réactions de polarisation sont caractérisées par les paramètres de Tafel suivants :

Réaction	E_0 à 10^{-9} A.cm ⁻²	η (volt/décades)
Cathodique $2H^+ + 2.e^- \rightarrow H_2$	0.0	-0.1
Anodique $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2.e^-$	-0.84	0.04

Question 1 Donnez la valeur de la densité de courant de corrosion (en A.cm⁻²) et le potentiel absolu du zinc (en V).

Question 2 Au bout de combien de temps (en jours) le revêtement de zinc sera complètement corrodé ?

Données :

- Masse atomique du zinc : $A_{Zn} = 63.4$ g.mol⁻¹
- Masse volumique du zinc : $\rho_{Zn} = 7\ 100$ kg.m⁻³
- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96\ 500$ C.mol⁻¹

Exercice 4 : Oxydation

Question 1 Parmi les nombreux métaux présents dans l'écorce terrestre, pourquoi l'or est-il le seul qu'on puisse trouver à l'état natif, c'est-à-dire directement sous forme de morceaux de métal ?

Question 2 L'énergie libérée lorsque l'argent réagit avec l'oxygène à la température ambiante est faible : seulement 5 kJ par mole d'oxygène. A 230°C, cette énergie est nulle, et au-dessus de 230°C, elle est positive (c'est-à-dire que l'argent est stable et ne s'oxyde pas). Utilisez cette information pour expliquer pourquoi les petits contacts électriques sont souvent recouverts d'une fine couche d'argent.

Pourquoi n'utilise-t-on pas de l'or à la place ?

Question 3 Un volume de 1 cm³ de magnésium est oxydé en MgO. Quel est le volume de l'oxyde formé ?

Question 4 Pourquoi la vitesse à laquelle un métal s'oxyde n'est-elle pas nécessairement corrélée avec l'énergie libérée par la réaction d'oxydation ?

Question 5 Expliquez pourquoi certains métaux présentent une cinétique linéaire de gain de masse ou de perte de masse pendant leur oxydation.

Données :

- masse volumique de magnésium 1 738 kg.m⁻³ ;
- masse volumique de MgO 3 580 kg.m⁻³ ;
- masse atomique de magnésium 24.3 g.mol⁻¹ ;
- masse atomique de l'oxygène 16 g.mol⁻¹.

Exercice 5 : Vitesse d'oxydation

Les vitesses d'oxydation de l'acier doux à haute température sont paraboliques, avec :

$$K_p[\text{kg.m}^{-4}.\text{s}^{-1}] = 37 \exp \left\{ \frac{-138[\text{kJ.mol}^{-1}]}{RT} \right\} \quad (\text{IV.74})$$

Question 1 Trouvez l'épaisseur de métal perdue à la surface d'une barre d'acier de surface ($S = 10\text{m}^2$) dans un four à 500°C après un an. Vous pouvez faire l'hypothèse que la couche d'oxydes est constituée majoritairement de FeO.

Question 2 Quelle serait l'épaisseur perdue à 600°C ?

Données :

- La masse atomique du fer est 55.9 kg.kmol⁻¹ ;
- sa masse volumique est 7 870 kgm⁻³ ;
- La masse atomique de l'oxygène est 16 kg.kmol⁻¹.

Exercice 6 : Mode de corrosion

Considérez les quatre figures suivantes (1, 2, 3, 4) qui présentent des cas typiques de corrosion.

Question 1 Pour chacun de ces cas, dites quel est le mode de corrosion ?

Question 2 Pour chacun de ces cas, quelles sont les zones (repérées par une lettre) qui sont le siège de la réaction anodique et celui de la réaction cathodique.

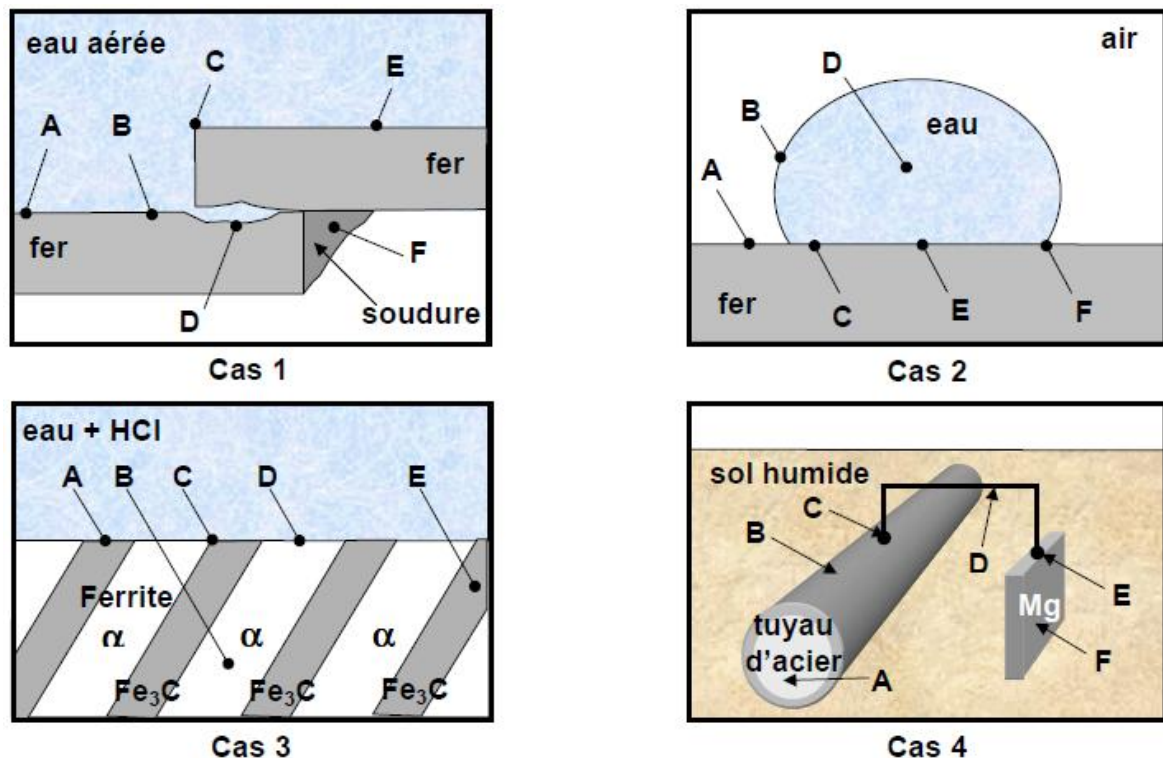


Figure IV.75 – Différents cas typiques de corrosion.

Exercice 7 : Taille des électrodes

Le schéma de la figure IV.76 illustre les courbes de polarisation d'une anode et d'une cathode d'un couple de corrosion. L'anode peut avoir une petite surface (PA) ou une grande surface (GA) ; la cathode peut avoir une petite surface (PC) ou une grande surface (GC). C'est le logarithme du courant I de corrosion qui est porté en abscisse.

Question 1 A chacune des courbes de polarisation (1, 2, 3 et 4), associez le type d'électrode qui lui correspond.

Question 2 Pour quelle combinaison "Anode-Cathode" le courant de corrosion I est le plus élevé ?

Question 3 Si le rapport des surfaces "Grande électrode/Petite électrode" est égal à 5, pour quelle combinaison "Anode-Cathode" la densité du courant de corrosion sera la plus élevée ?

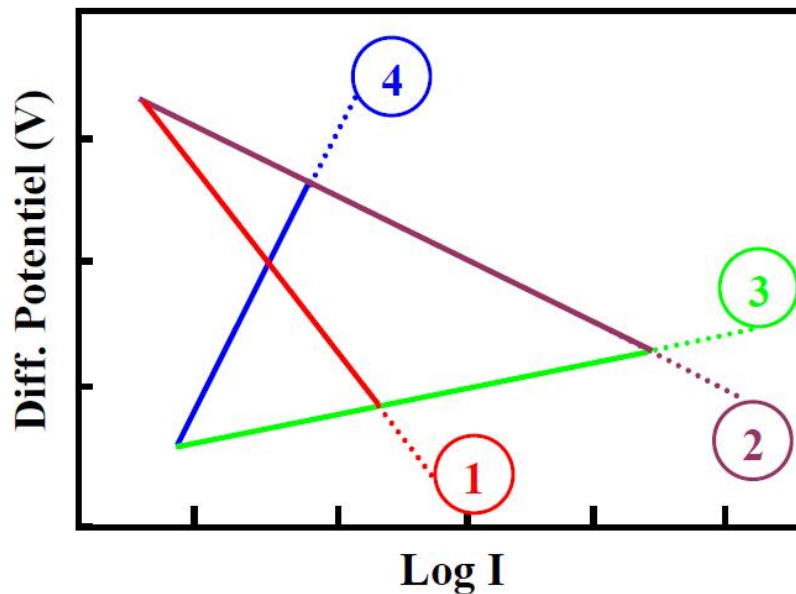


Figure IV.76 – Différents cas typiques de corrosion.

Exercice 8 : Protection des métaux

Vous devez protéger de la corrosion les équipements suivants, tous fabriqués d'acier doux.

Question 1 Dans chaque cas, proposez la méthode de protection la plus appropriée :

1. réservoir d'eau (250 l) pour usage domestique ;
2. structure d'un pont ;
3. circuit fermé d'eau chaude d'un système de chauffage central ;
4. citerne d'essence enfouie dans le sol.

Question 2 Expliquez pourquoi de nombreux composants utilisés à haute température, comme les cheminées de fours ou les réservoirs d'échangeurs de chaleur, sont faits en acier inoxydable plutôt qu'en acier doux.

Question 3 Pourquoi l'oxydation est-elle un problème lors de l'assemblage par brasage des pièces métalliques ? Pourquoi les plots de connexion des petits composants électriques sont-ils généralement fournis pré-étamés ?

Question 4 Pour éviter la corrosion d'une structure en acier doux immergée dans l'eau de mer, un ingénieur fraîchement diplômé a suggéré la fixation de plaques de titane, sous prétexte de leur forte action de protection cathodique. Il s'est aperçu plus tard que la structure avait subi une corrosion intense. Expliquez pourquoi.

Question 5 Des clous en acier utilisés pour fixer des plaques de toiture en cuivre se dégradent rapidement par corrosion. Expliquez pourquoi.