

Durée de vie et propriétés de surface

Propriétés de surface

Des propriétés multiples :

mouillabilité par un corps donné (tension superficielle)

réactivité face à l'environnement...

résistance à la rayure, à l'usure...

apparence optique (réflectivité, couleur, poli miroir...)

adhérence à un autre corps

Dans le cadre de ce cours : deux propriétés essentielles pour la durée de vie des pièces

résistance à l'usure

résistance à la corrosion

} mettent en jeu plusieurs % du PNB annuel !

Pour en savoir plus, deux ES en 3A : { Surfaces, adhésion, adhérence
Corrosion et durabilité des structures

Description d'une surface libre

Trois échelles de description peuvent être utilisées

échelle atomique

perturbation des liaisons atomiques

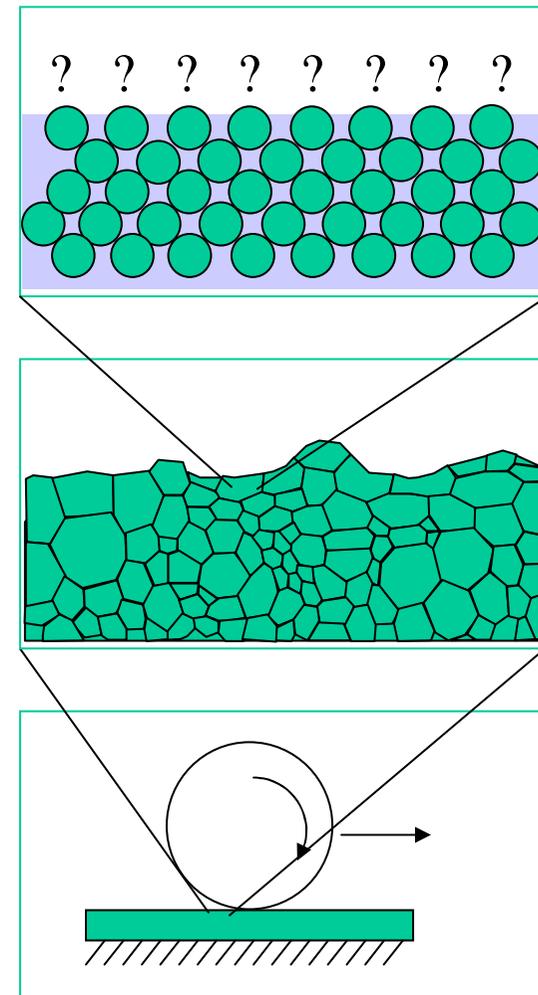
échelle moyenne (ou microscopique)

rugosité, microstructure locale

échelle macroscopique :

contraintes et déformations

au voisinage de la surface



Phénomènes de surface à l'échelle atomique (1/2)

Ségrégation d'éléments d'alliage, d'impuretés...

Changement de structure cristallographique des couches superficielles

Chimisorption (eau, composés organiques...)

Réactions chimiques {
grâce aux espèces chimisorbées
mécanosynthèse grâce aux débris (frottement)

Adhésion : formation possible de jonctions adhésives (liaisons chimiques)
entre la surface considérée et celle d'un autre solide

Phénomènes de surface à l'échelle atomique (2/2)

Adhésion et affinité chimique entre les deux corps : les surfaces « s'attirent »

Métaux purs sous vide poussé (surfaces « propres ») : coef. de frottement jusqu'à 5 !

	W	Mo	Cr	Co	Ni	Fe	Nb	Pt	Zr	Ti	Cu	Au	Ag	Al	Zn	Mg	Cd	Sn	Pb
In				◐	◐				○	◐	◐	○	○	●	◐	○	○	○	○
Pb	◐	◐	●	●	●	●	●	○	○	○	●	◐	◐	●	●	◐	◐	○	○
Sn	◐		●	◐	◐	◐	◐	○	◐	○	◐	○	○	◐	◐	◐	○		
Cd			◐	◐	◐	◐		○	○	◐	◐	○	○	●	○	○			
Mg		◐		◐	◐	◐			○	◐	○	○	○	○	◐				
Zn		◐	○	○	○	○	◐	○	◐	◐	○	○	○	○					
Al	○	◐	○	◐	○	○	○	◐	◐	○	○	○	○						
Ag	●	◐	●	●	●	●	◐	○	◐	○	◐	○							
Au	○	◐	○	◐	○	○		○	○	◐	○								
Cu	◐	●	●	○	○	◐	◐	○	○	◐									
Ti	○	○	○	◐	○	○	○	○	○										
Zr	◐	○	◐	○	◐	◐	○	◐											
Pt	○	○	○	○	○	○													
Nb	○	○	○	○	○	○													
Fe	○	○	○	○															
Ni	○	○	○																
Co	○	○																	
Cr	○																		
Mo	○																		

d'après J. Larsen-Basse,
ASM Handbook, vol. 18 (1992)

Solubilité entre constituants
à l'état liquide à l'état solide

●	quasi nulle	< 0,1%
◐	très faible	> 0,1%
◑	complète	0,1 à 1%
○	complète	> 1%

adhésion faible

adhésion forte

Mécanismes de frottement entre deux antagonistes

Les propriétés de frottement se réfèrent à des couples de matériaux

Echelle atomique : formation / rupture de jonctions adhésives

Echelle microscopique :

interactions entre aspérités, effets thermiques, chimiques, mécaniques

labourage d'une surface par l'autre

déformation et rupture des couches superficielles

formation de débris

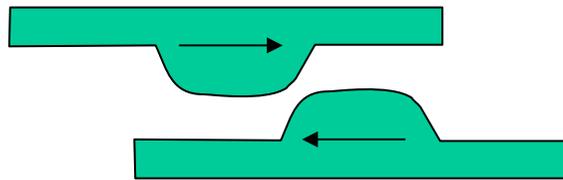
Echelle mécanique : modification des contraintes et des déformations

modification de rugosité, présence d'un « troisième corps »

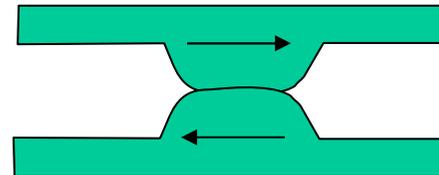
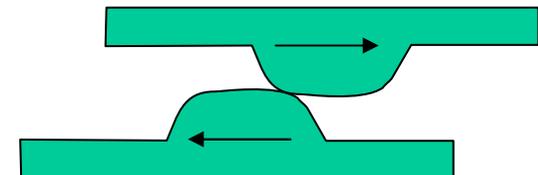
(lubrifiant, débris, oxydes...)

Interactions entre aspérités (1/2)

Interactions élémentaires



1. formation du contact

2. établissement
de la jonction adhésive

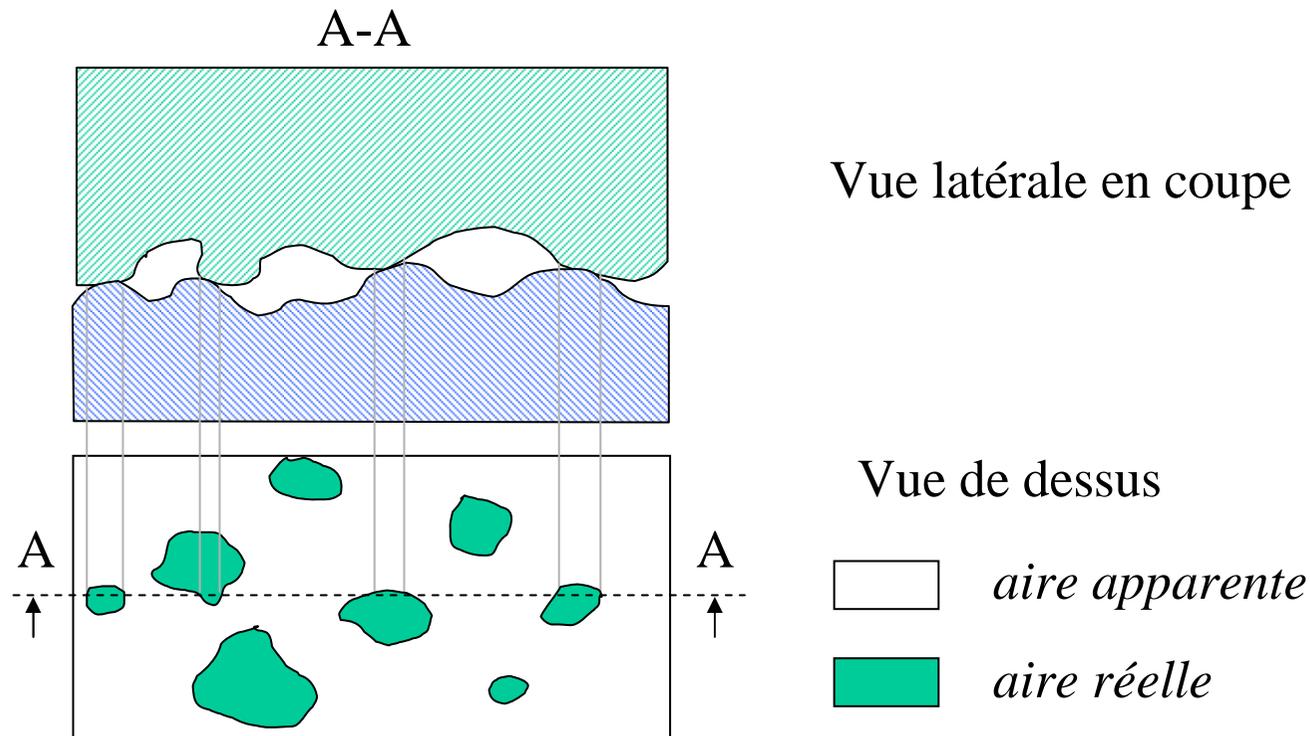
3. séparation du contact

Paramètres influents :

- aptitude des antagonistes à former une jonction adhésive
- géométrie des surfaces
- propriétés mécaniques des deux antagonistes
 - métaux : élasticité, plasticité, ténacité des interfaces
 - polymères : viscoélasticité, micro-endommagements locaux

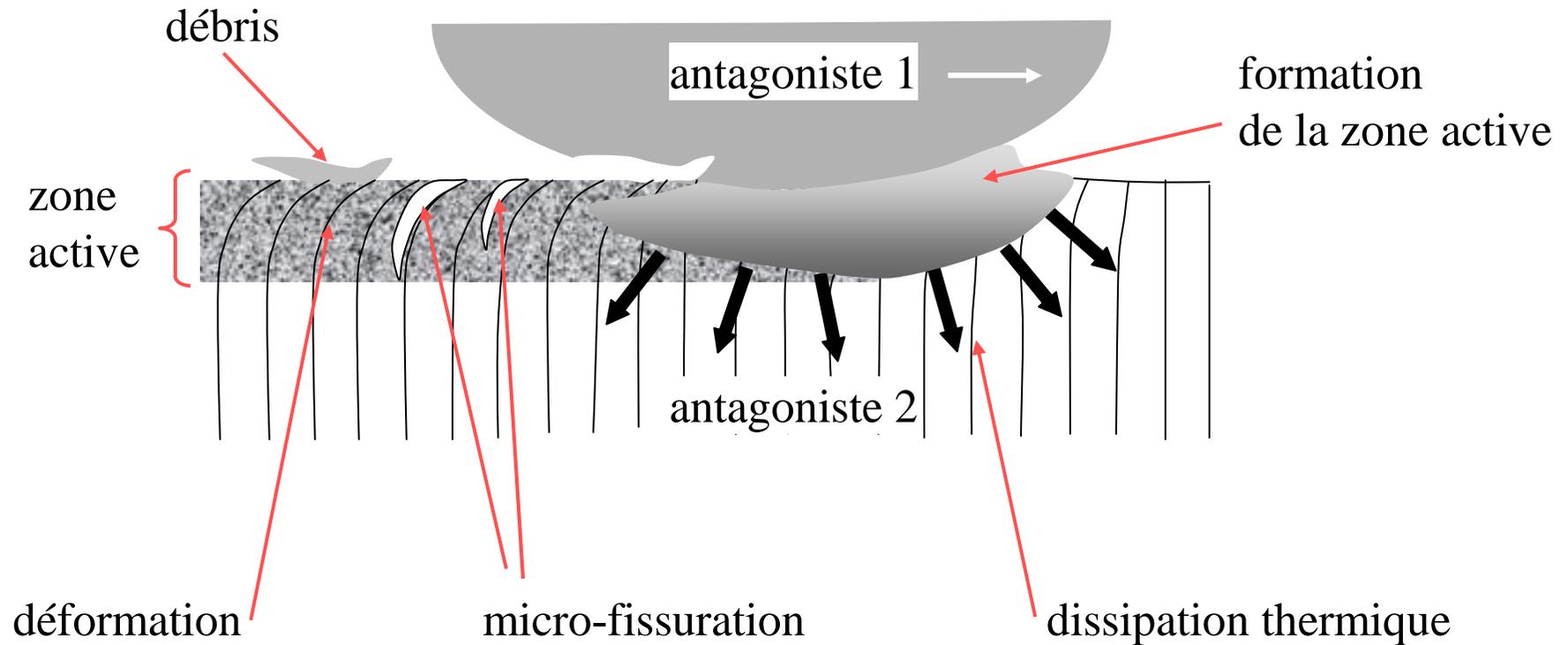
Interactions entre aspérités (2/2)

Aire de contact : l'aire réelle est bien plus petite que l'aire apparente



Paramètres influents : géométrie des aspérités, chargement mécanique, comportement des deux antagonistes

Contraintes et déformations locales très élevées → possibilité de micro-ruptures₈

Interactions à l'échelle microscopique

Zone active : matériau modifié par les sollicitations thermiques et mécaniques liées au frottement

Débris (+ lubrifiant) (+ oxydes) → « troisième corps »

Phénomènes dissipatifs

De nombreux phénomènes dissipatifs se produisent en frottement :

plasticité → {
échauffement local
modification des aspérités et du relief de surface

formation / séparation des jonctions adhésives
(ruptures à l'échelle atomique)

corrosion : des surfaces, des débris

Réponse du matériau au traitement thermomécanique qu'il subit en surface :

forte déformation + température élevée

adoucissement, micro-endommagement, dégradation des liaisons,
transformations de phase, recristallisation...

Mécanismes d'endommagement des interfaces (1/5)

Usure par adhérence (usure cohésive)

Transfert de matière d'un des deux solides sur l'autre

rupture locale sur un point faible d'un des substrats, près de la jonction cohésive
généralement du matériau le moins dur vers le matériau le plus dur

Conséquences :

dégradation de l'état de surface

exemple : outils de mise en forme

pollution par le corps déposé

exemple : dépôt de Zn (tôles galvanisées) lors de l'emboutissage
de carrosseries automobiles

Moyens de lutte : contrôler l'environnement chimique et la réactivité des surfaces

Mécanismes d'endommagement des interfaces (2/5)

Usure par abrasion

labourage d'une surface par l'autre → création de sillons

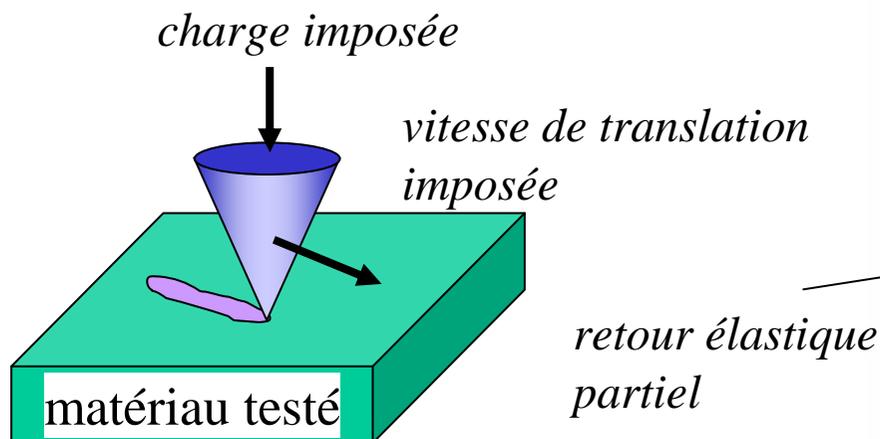
→ plasticité, rupture

production de débris (3e corps)

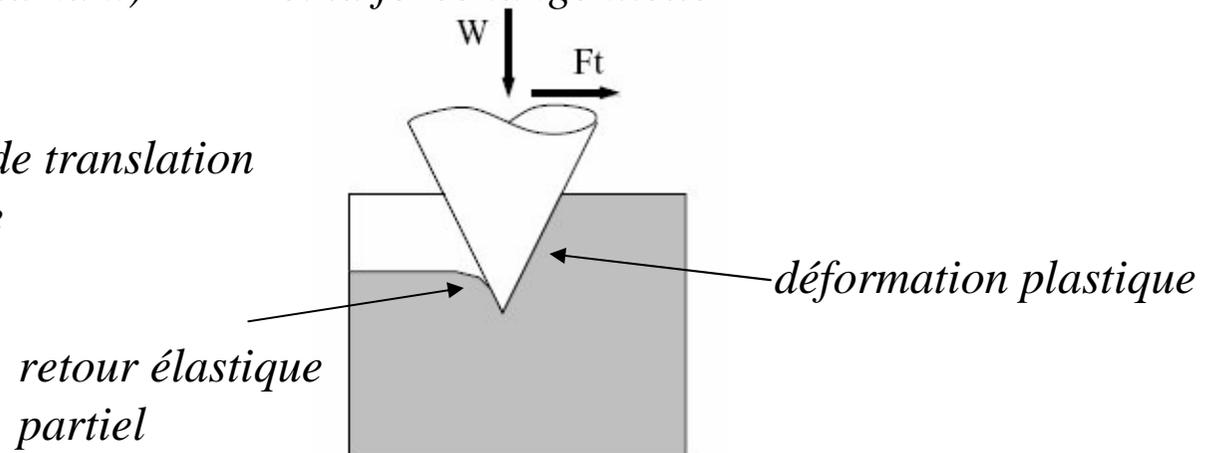
ces débris s'oxydent, deviennent durs et abrasifs à leur tour

Exemple : essai de rayage

*On raye la surface à tester
par un indenteur (cône en diamant)*



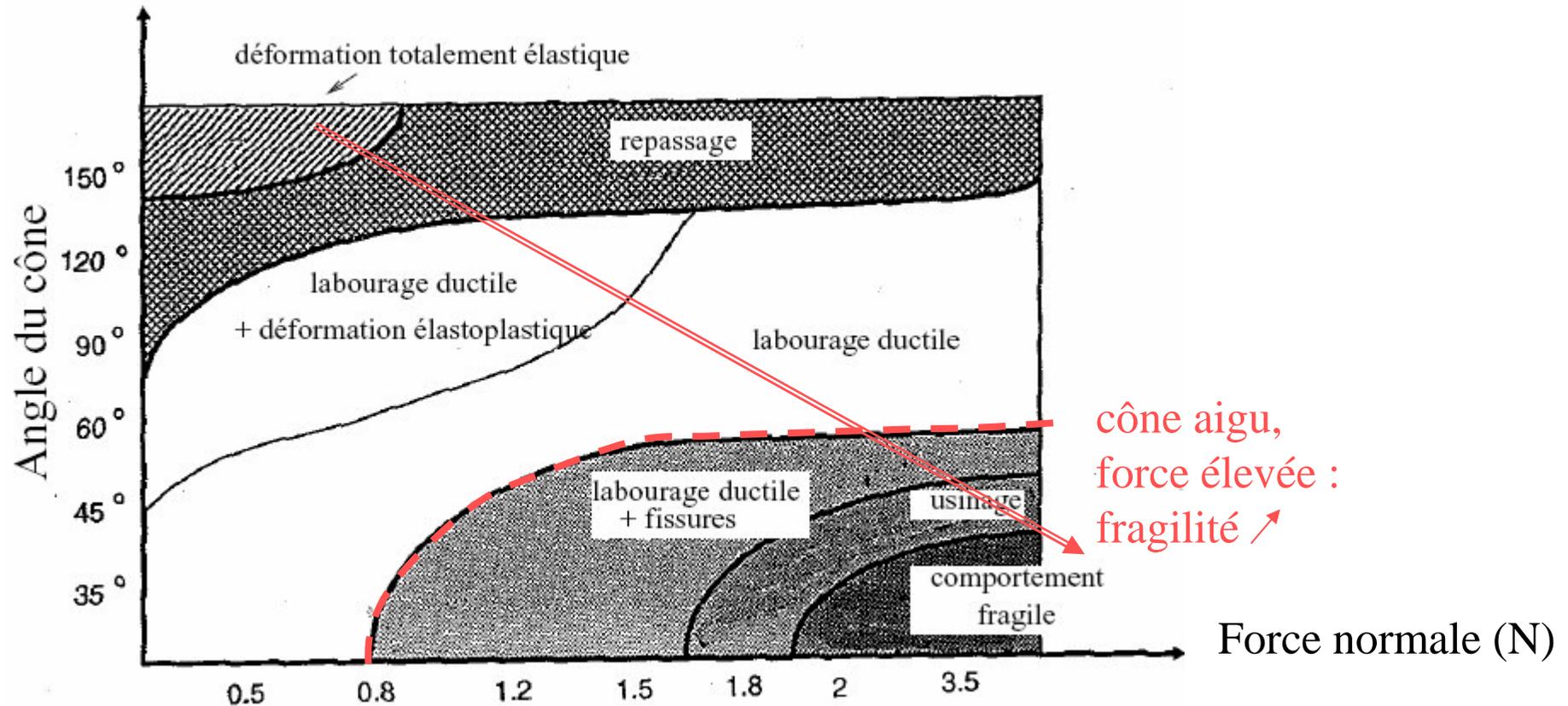
*On mesure la profondeur d'indentation
et la force tangentielle*



*J.L.Bucaille, E. Felder, G. Hochstetter,
Wear 249 (2001) 422-432*

Mécanismes d'endommagement des interfaces (3/5)

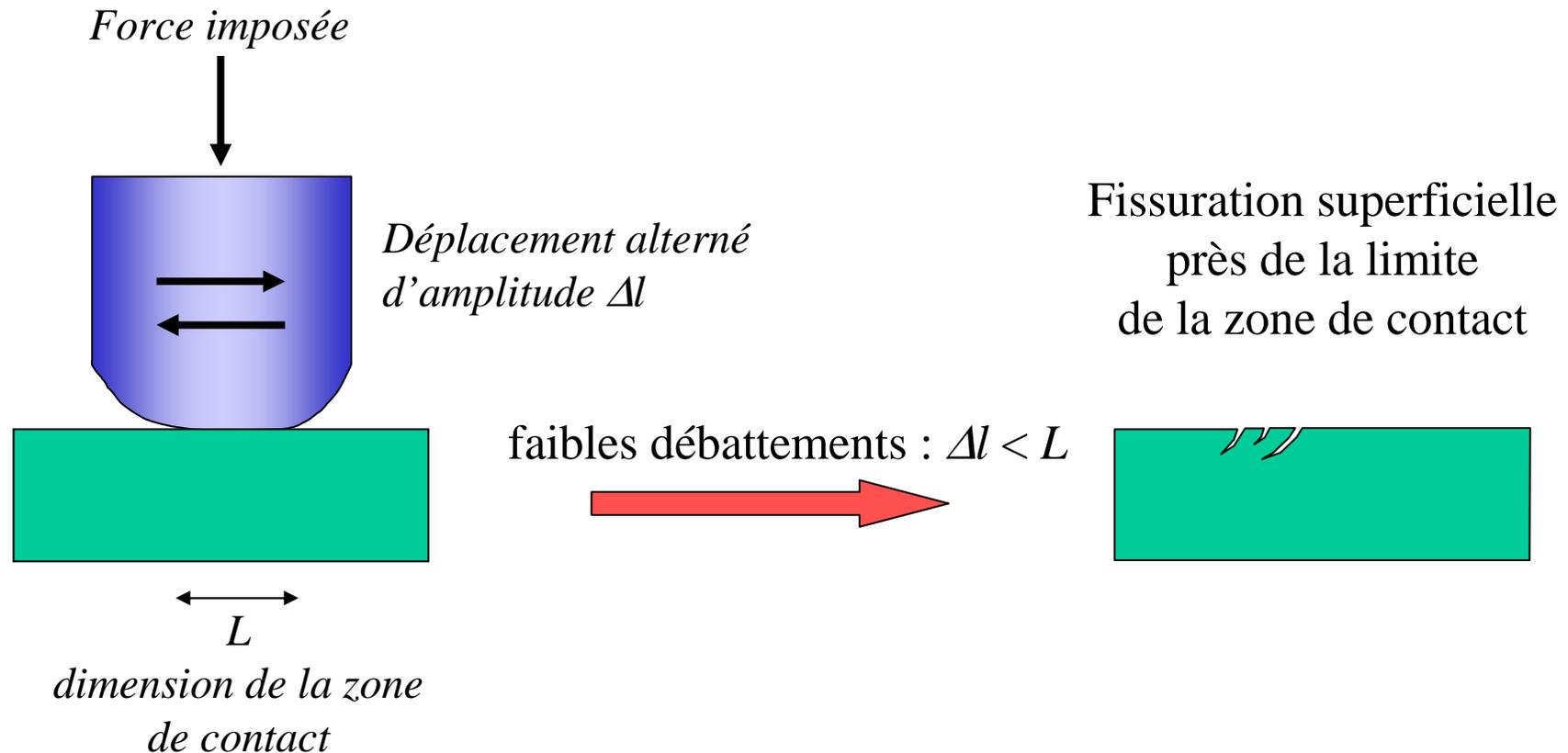
Modes d'endommagement en rayage en fonction des conditions opératoires



Carte de comportement au rayage d'un verre organique (polycarbonate) pour lunettes
Essais à 20°C et 0,156 mm/min

Mécanismes d'endommagement des interfaces (4/5)

Usure par fatigue de contact (fretting fatigue)



Exemples : câbles, assemblages mécaniques (boulonnés, rivetés...)

Mécanismes d'endommagement des interfaces (5/5)

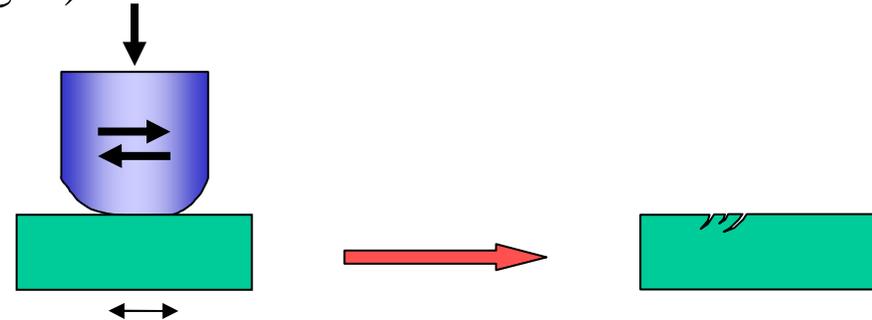
Usure par fatigue de contact (fretting fatigue)

micro-plasticité locale

→ abrasion localisée

→ fissuration superficielle

→ enlèvement de matière, amorce de rupture

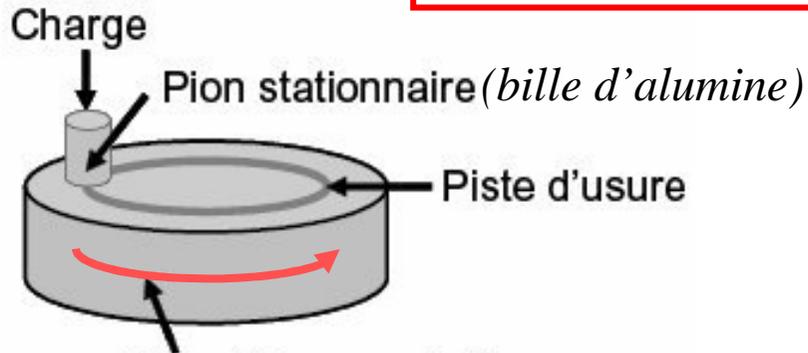


Conséquence : forte diminution de la tenue en fatigue

disparition de la limite en fatigue (aciers, alliages de titane)

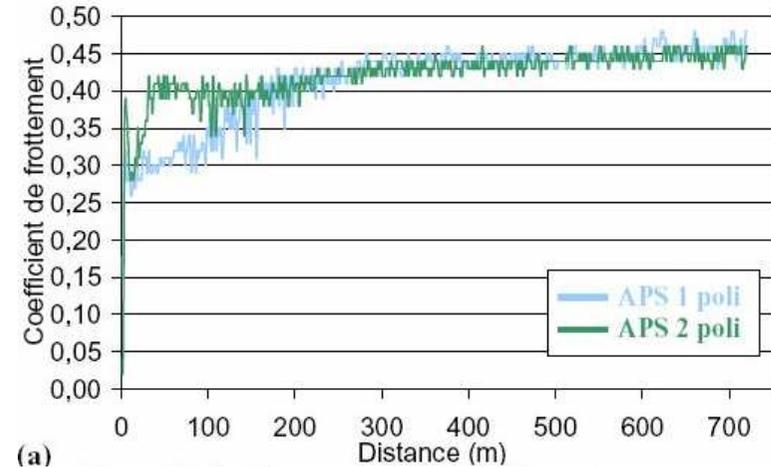
Exemples : câbles, assemblages mécaniques (boulonnés, rivetés...)

Analyse d'un test d'usure (1/2)

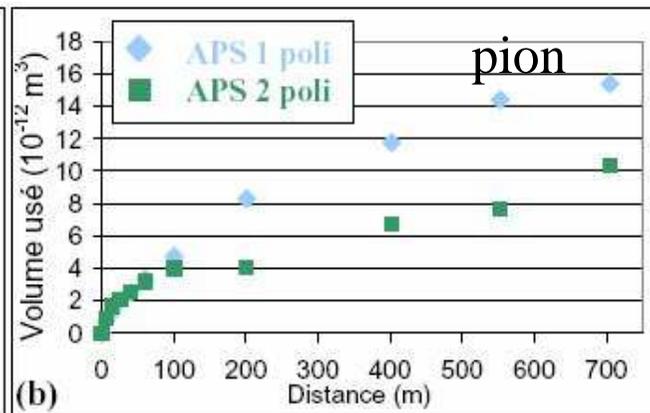
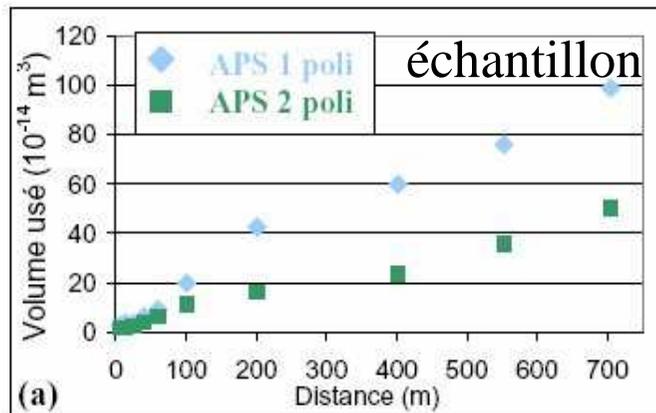


échantillon : acier revêtu (Cu-Al-Fe + alumine)
 application visée : paliers (automobile)

L'essai pion-disque :
 on parcourt des centaines de mètres



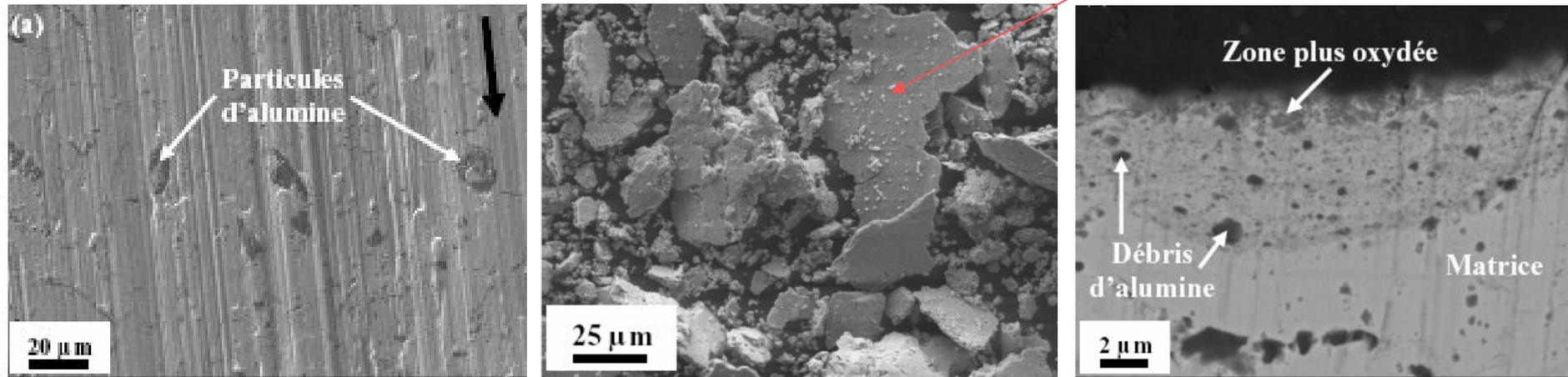
(a) Mesure du coefficient de frottement



Volume de matière usée

M. Delqué, thèse ENSMP, 2007

Analyse d'un test d'usure (2/2)



Observation de la piste d'usure : rayures, devenir des renforts en alumine

Morphologie (et analyse chimique) des débris

Vue de la piste en coupe

usure de l'échantillon :

- usure adhésive + microruptures de la matrice
- oxydation des débris
- fragmentation du film de débris
- et on recommence...

M. Delqué, thèse ENSMP, 2007

Améliorer la résistance à la dégradation mécanique de surface

En présence d'un comportement plastique :

- limiter les contraintes locales : la zone active doit rester élastique
- diminuer l'effort normal
- augmenter la limite d'élasticité : utiliser un matériau plus dur
exemple : dépôt dur pour garder une pièce globalement déformable

En présence d'une fissuration fragile :

- améliorer la lubrification
- réduire le chargement mécanique

La corrosion : une dégradation superficielle d'origine chimique

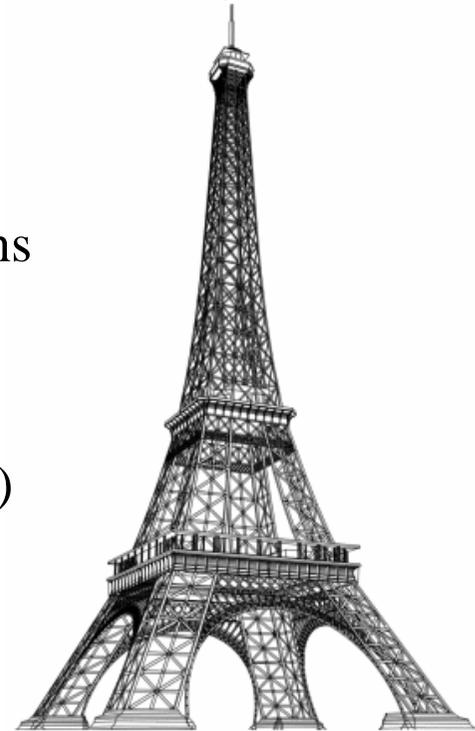
Elle coûte plusieurs points de PNB par an !

La Tour Eiffel : repeinte entièrement tous les 7 ans
coût de la campagne 2001 : 3 M€

Effets d'environnement chimique : $\left\{ \begin{array}{l} \text{voie humide (en solution)} \\ \text{voie sèche (par les gaz)} \end{array} \right.$

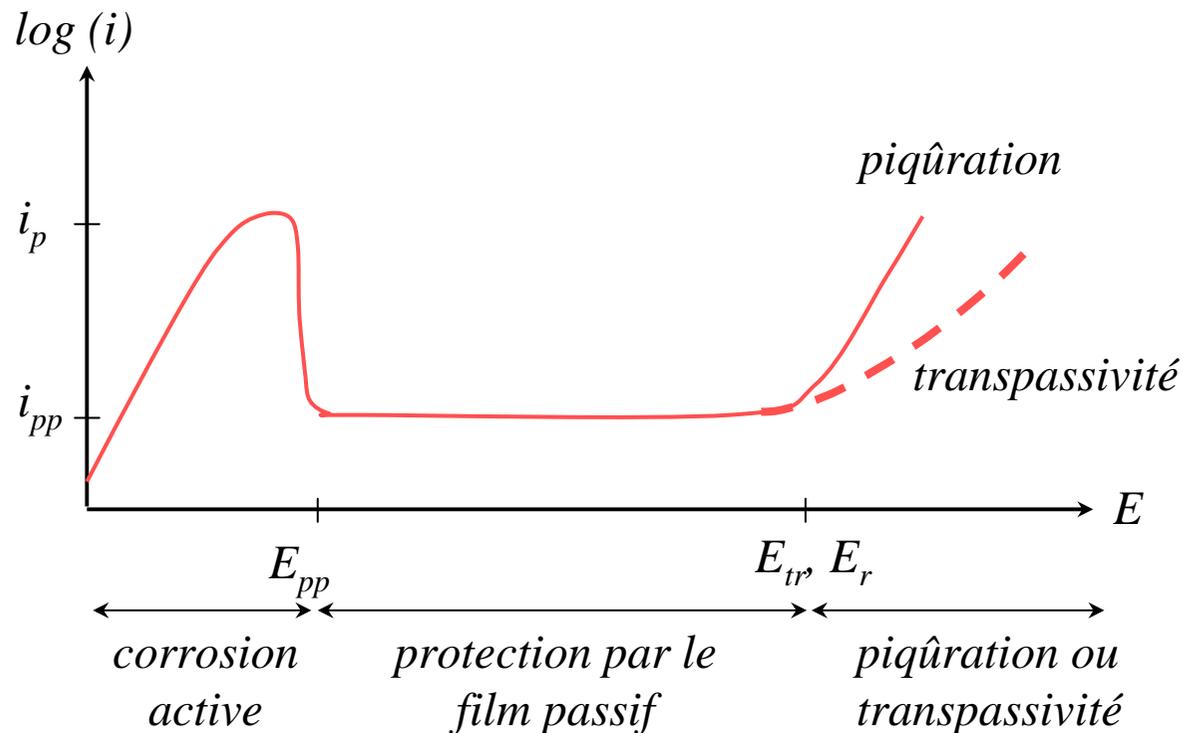
→ Couple matériau/environnement

... environnement local souvent mal connu !



Etendue de la corrosion : $\left\{ \begin{array}{l} \text{uniforme (perte uniforme de matière)} \\ \text{localisée (défauts petits mais nocifs, tels que des fissures)} \end{array} \right.$

L'outil principal en corrosion : la courbe intensité-potentiel



Utilisation des matériaux dans leur zone passive

Paramètres : milieu, température, jonctions électriques avec d'autres matériaux...

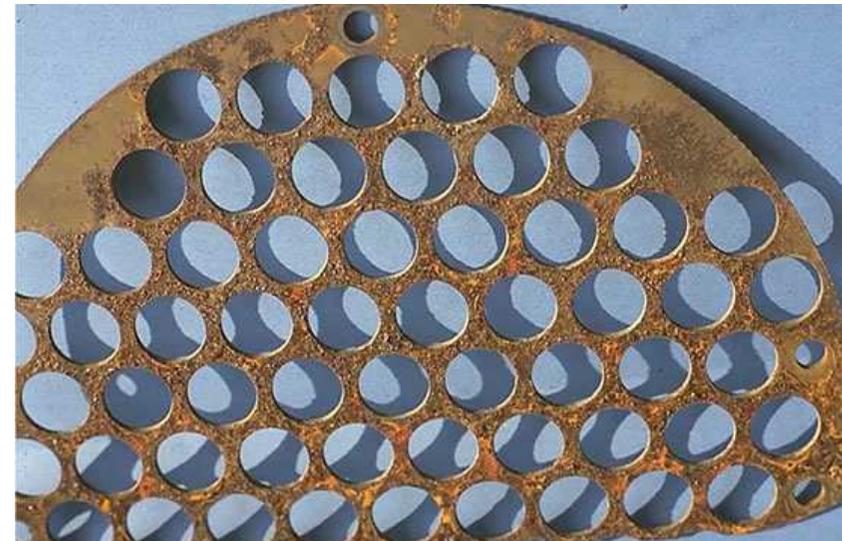
Exemple : les aciers « inoxydables »... protégés par l'oxyde Cr_2O_3 ! (cf. PC)

Corrosion uniforme

Surface anodique \longrightarrow oxydation et perte uniforme de métal

Conséquences : $\left\{ \begin{array}{l} - \text{perte de section} \rightarrow \text{rigidité} \searrow, \text{contraintes} \nearrow \\ - \text{perte de cotes} \rightarrow \text{défauts d'étanchéité, gonflements...} \\ - \text{devenir des produits de corrosion ?} \end{array} \right.$

*Exemple : corrosion
d'une chicane en acier
dans un échangeur*



Lutter contre la corrosion uniforme

choix du matériau, réglage du milieu,
application d'un potentiel « cathodique »

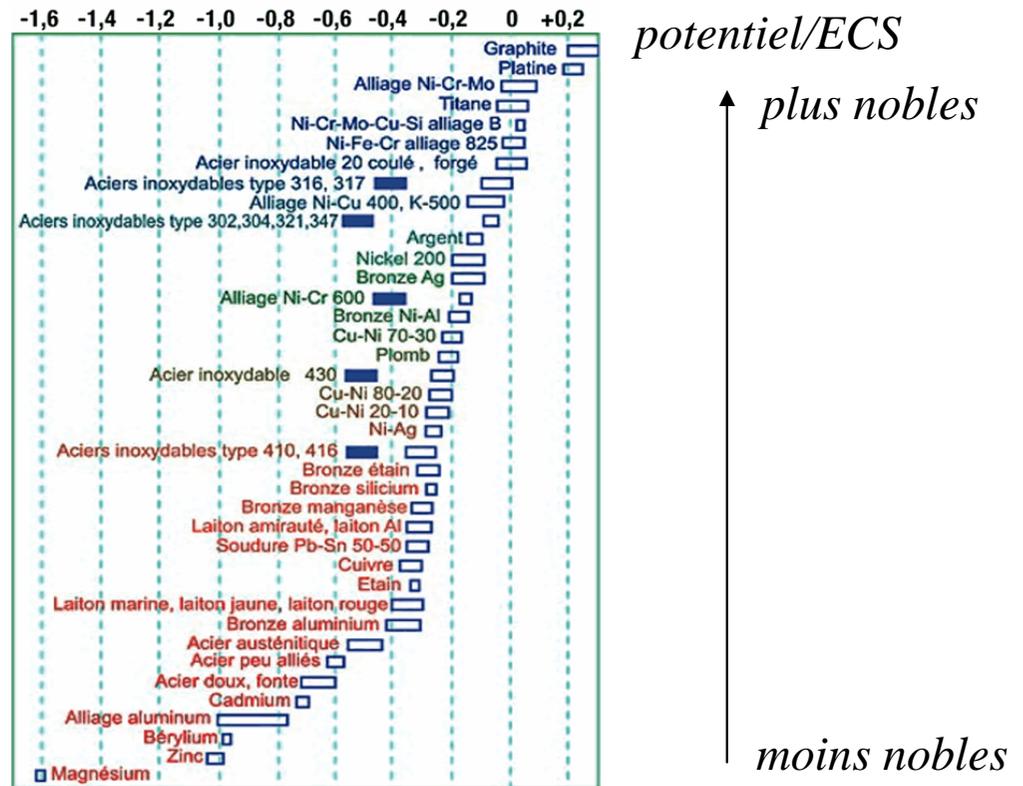
http://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_image/uniforme_zoom.jpg

Corrosion galvanique (1/2)

Deux métaux en contact électrique dans un solvant conducteur

→ couplage galvanique { le métal le moins noble s'oxyde davantage
le métal le plus noble s'oxyde moins

série galvanique dans l'eau
de mer courante, 20°C



Corrosion galvanique (2/2)

Lutter contre la corrosion galvanique

- éviter de mettre en contact un matériau très noble avec un autre moins noble
- isoler électriquement les pièces métalliques
- éviter que la zone anodique soit de faible surface par rapport à la zone cathodique (cf. Piqûration)

Les multiples formes de corrosion localisée

Elles touchent les points faibles de la microstructure

- piqûration, corrosion caverneuse : zone anodique locale
- corrosion intergranulaire (joints de grains)
- corrosion sèche (croissance d'une couche d'oxydes)
- corrosion sous contrainte (fissuration intergranulaire ou transgranulaire)
- fragilisation par l'hydrogène (joints de grains)

Un seul point faible suffit pour ruiner la structure !

même si le volume affecté par la corrosion reste limité

Corrosion par piqûration et corrosion caverneuse (1/2)

Origine : un milieu localement de plus en plus agressif

- milieu confiné (assemblages, portées de joints...)
- présence d'inclusions (sulfures...) qui modifient localement le milieu

La perforation peut se produire sans crier gare en quelques jours...

zone anodique de faible surface → forte densité de courant !

*exemple : corrosion caverneuse
d'un acier allié sous un joint*



le joint...

... et l'acier

Lutter contre la corrosion caverneuse :

éviter les milieux confinés : souder les assemblages, graisser les joints...

Corrosion par piqûration et corrosion caverneuse (2/2)

Incubation en piqûration :

- création d'une zone anodique autour d'une hétérogénéité de la microstructure
- modification progressive du milieu
- formation locale d'une zone active

La perforation peut également se produire sans crier gare en quelques jours...



*Piqûres sur la paroi
d'une cuve en acier inoxydable*

http://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_image/galvanique_zoom.jpg

Corrosion sèche (1/3)

Gaz agressifs (oxydant, nitrurant, sulfurant...), à haute température

quelle tenue mécanique et chimique du film passif ?

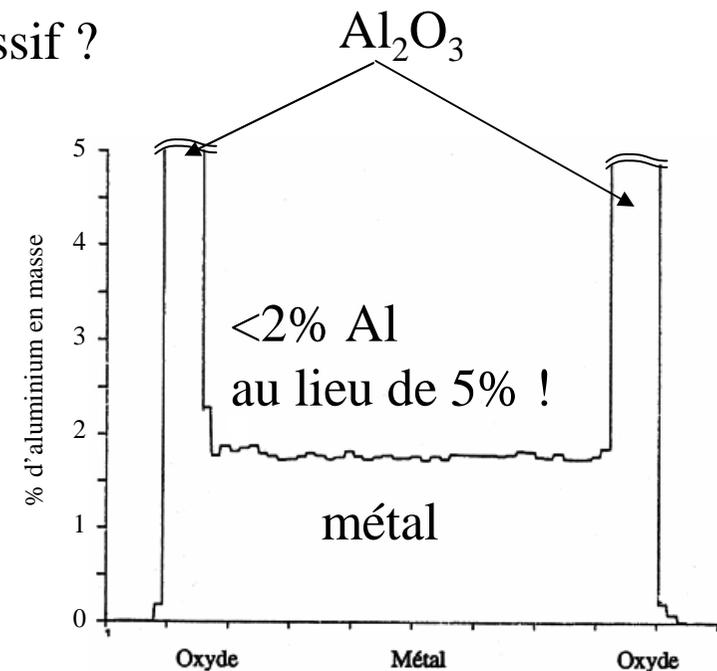
Conséquences :

perte d'éléments chimiques protecteurs

sensibilité de l'oxyde à la fatigue thermique

contraintes de croissance de l'oxyde

→ risque d'écaillage



Analyse chimique en coupe d'un alliage Fe-Cr-5Al oxydé à haute température : sous la couche d'alumine il ne reste plus que 2% d'Al

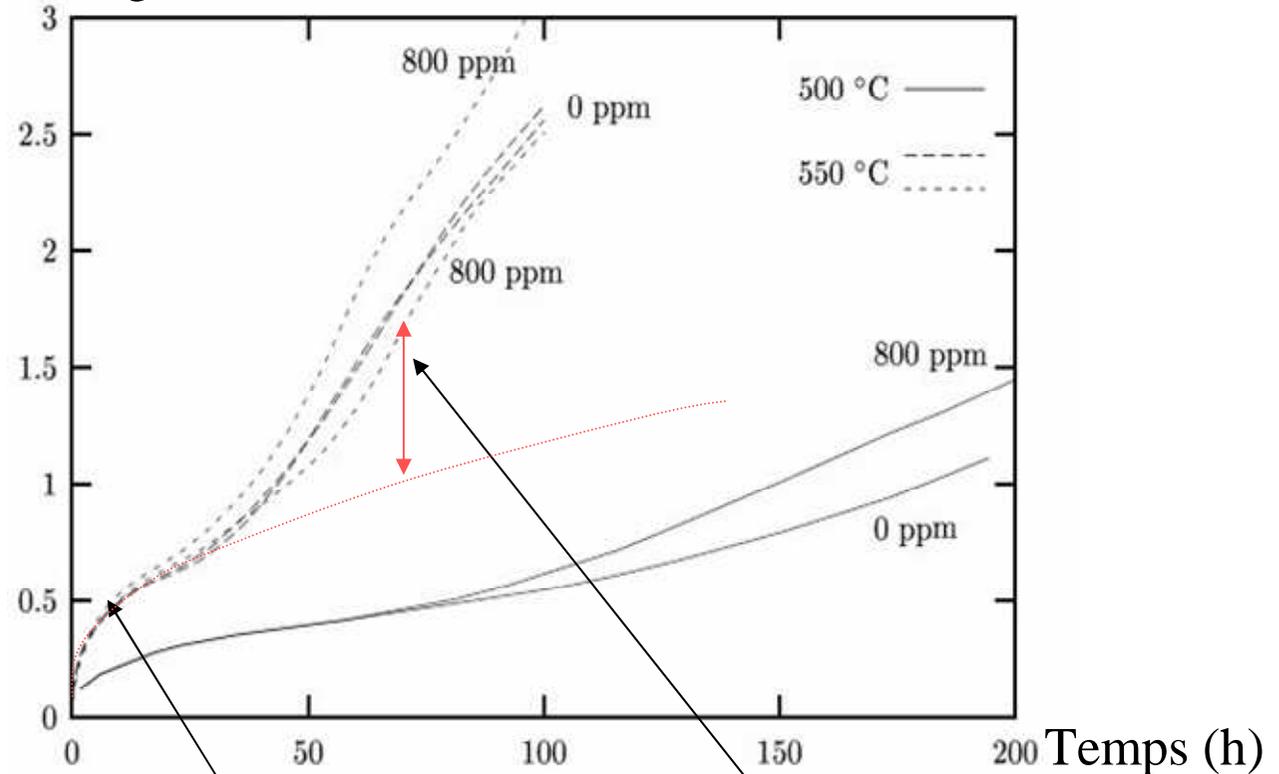
A. Germidis, thèse ENSMP, 1996

Corrosion sèche (2/3)

Analyse des cinétiques de corrosion : prise de masse au cours du temps

$\Delta m/S$ (mg. cm⁻²)

*exemple : alliage de Zr
pour gainages de
combustibles nucléaires*



*Thèse M. Grange,
ENSMP, 1998*

cinétique parabolique :
contrôle par un mécanisme de diffusion

effet de l'écaillage

Corrosion sèche (3/3)

Lutter contre la corrosion sèche :

- utiliser le matériau adapté
- interposer une barrière physique ou chimique entre matériau et environnement
- utiliser des éléments d'alliage qui favorisent la formation d'un oxyde protecteur

exemple : pots catalytiques métalliques (cf. TD associé)

Corrosion sous contrainte (1/4)

Elle affecte des matériaux très ductiles où elle induit une fissuration fragile

Chargement mécanique critique : contrainte constante

ou déformation lente imposée (typiquement $< 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)

Potentiel proche de la transition activité/passivité (milieu faiblement agressif)

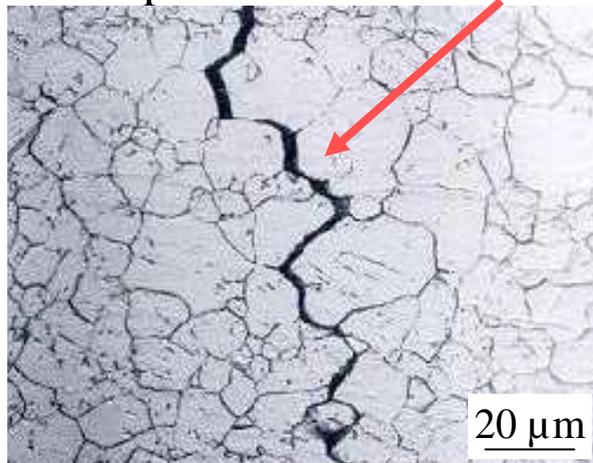
destruction locale du film passif (sur hétérogénéité)

Exemples :

- alliages de Cu en présence de NH_3
- aciers inoxydables, alliages Al, Ti dans certains milieux chlorurés
- verre : corrosion par l'eau (dissolution des ions des fondants, rupture des liaisons Si-O)
- réaction alcali-silice dans les bétons : déstabilisation des CSH
- ...

Corrosion sous contrainte (2/4)

Alliage 600 (Ni-15Cr-7Fe) : fissuration intergranulaire dans le milieu primaire des réacteurs nucléaires à eau sous pression



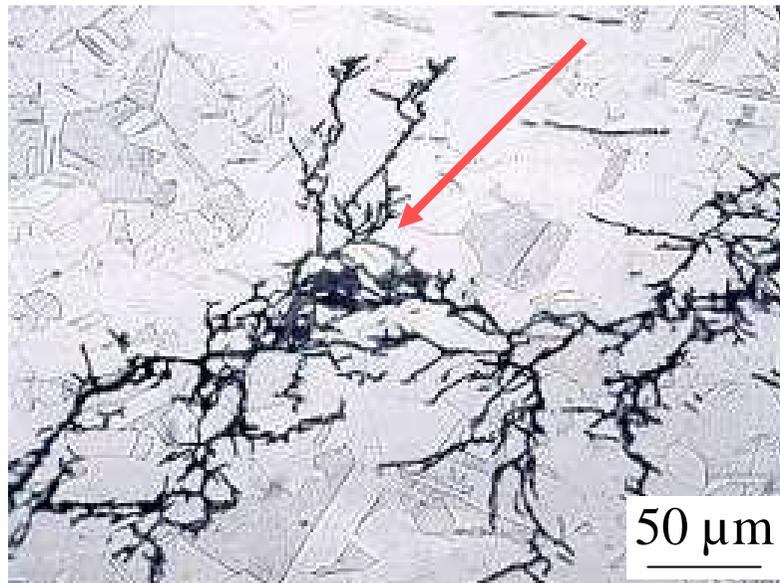
<http://www.met-tech.com/images/met-1.jpg>

applications : tubes de générateur de vapeur (GV),
pièces sur couvercle et fond de cuve...

- première mise en évidence : 1959 (au CEA)
- reproductibilité incertaine et mécanisme encore incompris
 - adoption de l'Alliage 600 dans les réacteurs REP
- apparition de fissures sur les zones déformées : bouchage des tubes de GV
- on remplace petit à petit tous les GV
 - (1 mois d'arrêt de la tranche...) lorsque trop de tubes sont bouchés
- quid des pièces non remplaçables (sur le fond de la cuve par exemple) ???

Corrosion sous contrainte (3/4)

Acier inoxydable austénitique (316) en milieu chloruré
(tuyauterie utilisée dans l'industrie chimique)



<http://www.met-tech.com/images/met-2.jpg>

Fissuration transgranulaire fragile

Corrosion sous contrainte (4/4)

Lutter contre la corrosion sous contrainte

- la reconnaître !

les fissures de corrosion sous contrainte sont souvent très branchées

- diminuer les niveaux de contrainte (pas de CSC en-dessous d'un certain seuil)

- surveiller les éléments indésirables dans le milieu

chlorures, ammoniac (alliages de Cu)...

Fragilisation par l'hydrogène (1/3)

Un petit atome qui diffuse très vite... et fait de gros dégâts

- très faible solubilité dans la plupart des matériaux à froid
 - précipitation (hydrures),
 - ségrégation fragilisante aux interfaces de la microstructure
 - cette forme de corrosion affecte les alliages les plus résistants, notamment les aciers martensitiques

Conséquences :

- sur le comportement plastique : adoucissement ou durcissement selon les cas
- sur la rupture : apparition d'une rupture fragile
 - { immédiate
 - { différée : la « casse différée » est souvent un signe de présence d'hydrogène

Exemple : fissuration sous revêtement des cuves de centrales nucléaires

Fragilisation par l'hydrogène (2/3)

Exemple : fissures sous revêtement des cuves de centrale nucléaire

le dépôt de métal fondu en atmosphère éventuellement humide
peut entraîner une prise d'hydrogène

Exemple : ruine d'une canalisation d'acier sous protection cathodique



canalisation de pétrole

cloquage suite à une protection cathodique excessive

réduction de l'eau → prise d'hydrogène

Fragilisation par l'hydrogène (3/3)

Lutter contre la fragilisation par l'hydrogène

Ne pas faire entrer l'hydrogène

- éviter les protections cathodiques excessives
- préchauffer ($> 100^{\circ}\text{C}$) les pièces à souder, braser...

Laisser l'hydrogène sortir

- certains matériaux doivent « mûrir » avant d'être déformés pour prévenir tout risque de casse différée
- dégazage (alliages de hautes caractéristiques mécaniques)

Corrosion : synthèse

De nombreux mécanismes possibles (pas toujours bien identifiés)

→ connaître au mieux les conditions chimiques, thermiques et mécaniques locales

La passivation, oui mais...

- attention à l'hydrogène en protection cathodique !
- le matériau est-il en zone passive partout ?
sinon : risque de corrosion localisée catastrophique

Les remèdes :

- en priorité : choisir le bon couple matériau-milieu !
- éviter les milieux confinés et les chargements mécaniques même faibles
- résistance mécanique et corrosion ne vont généralement pas de pair

Durée de vie et propriétés de surface : synthèse

Comment maîtriser les mécanismes de dégradation par les surfaces ?

- fatigue
 - usure
 - corrosion
-
- en connaître les mécanismes
 - utiliser les leviers de la microstructure : limitation des hétérogénéités, ajustement de la résistance mécanique
 - usure et corrosion : le matériau n'est pas seul !
 - loi statistiques de dimensionnement (dispersion élevée)