

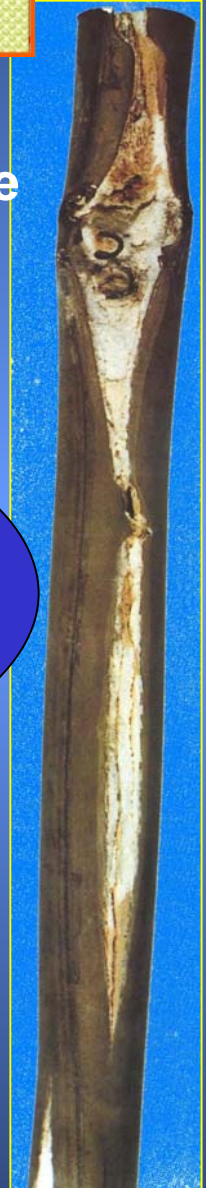
Caen - 7 juillet 2005

Observation et analyse des processus de dégradation et de vieillissement des matériaux

Introduction : les divers mécanismes de corrosion dans les matériaux métalliques

J Ruste
EDF R&D

*Département Matériaux et Mécanique des Composants
77 Moret sur Loing*



La corrosion :

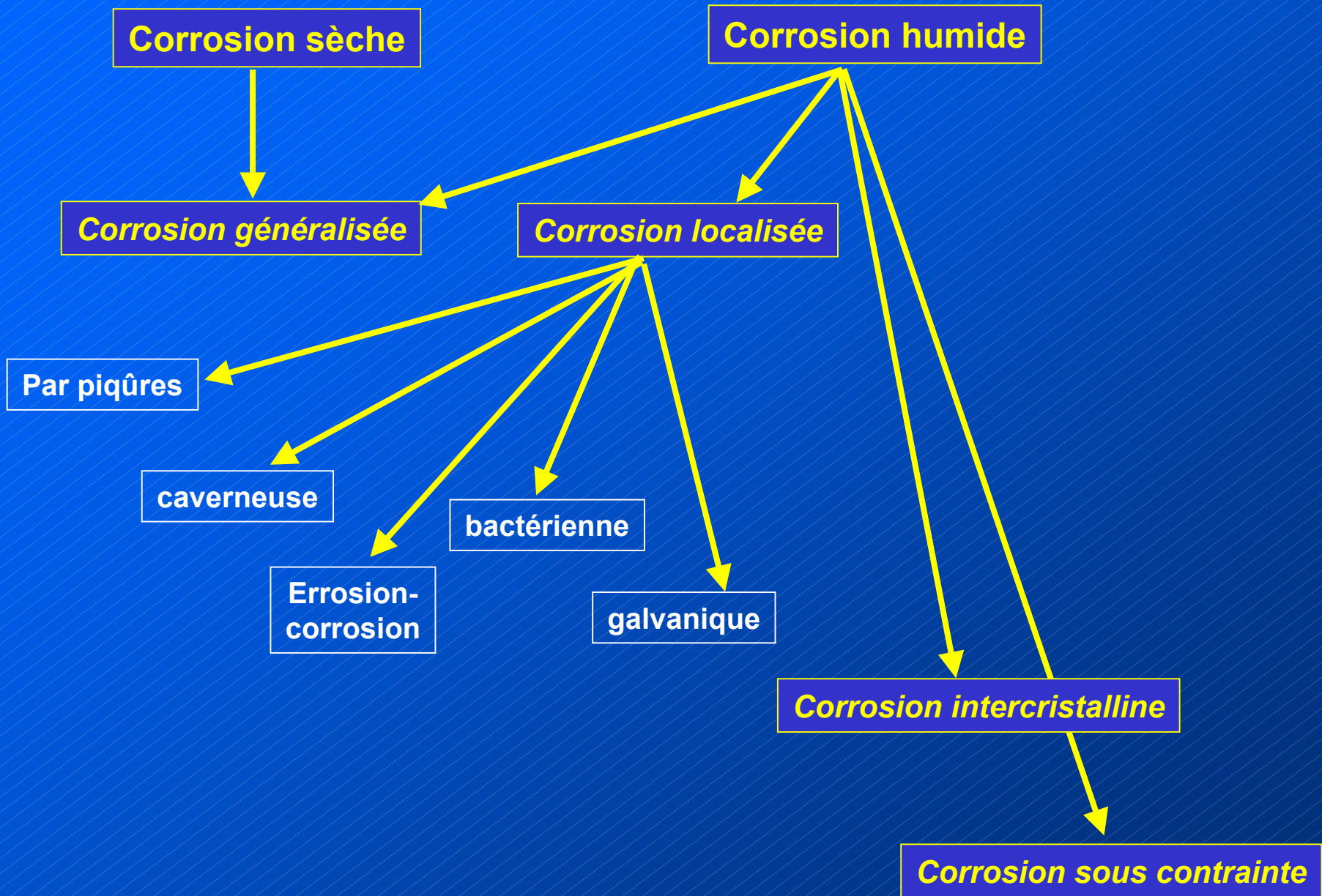
La norme ISO 8044 définit la corrosion comme suit :

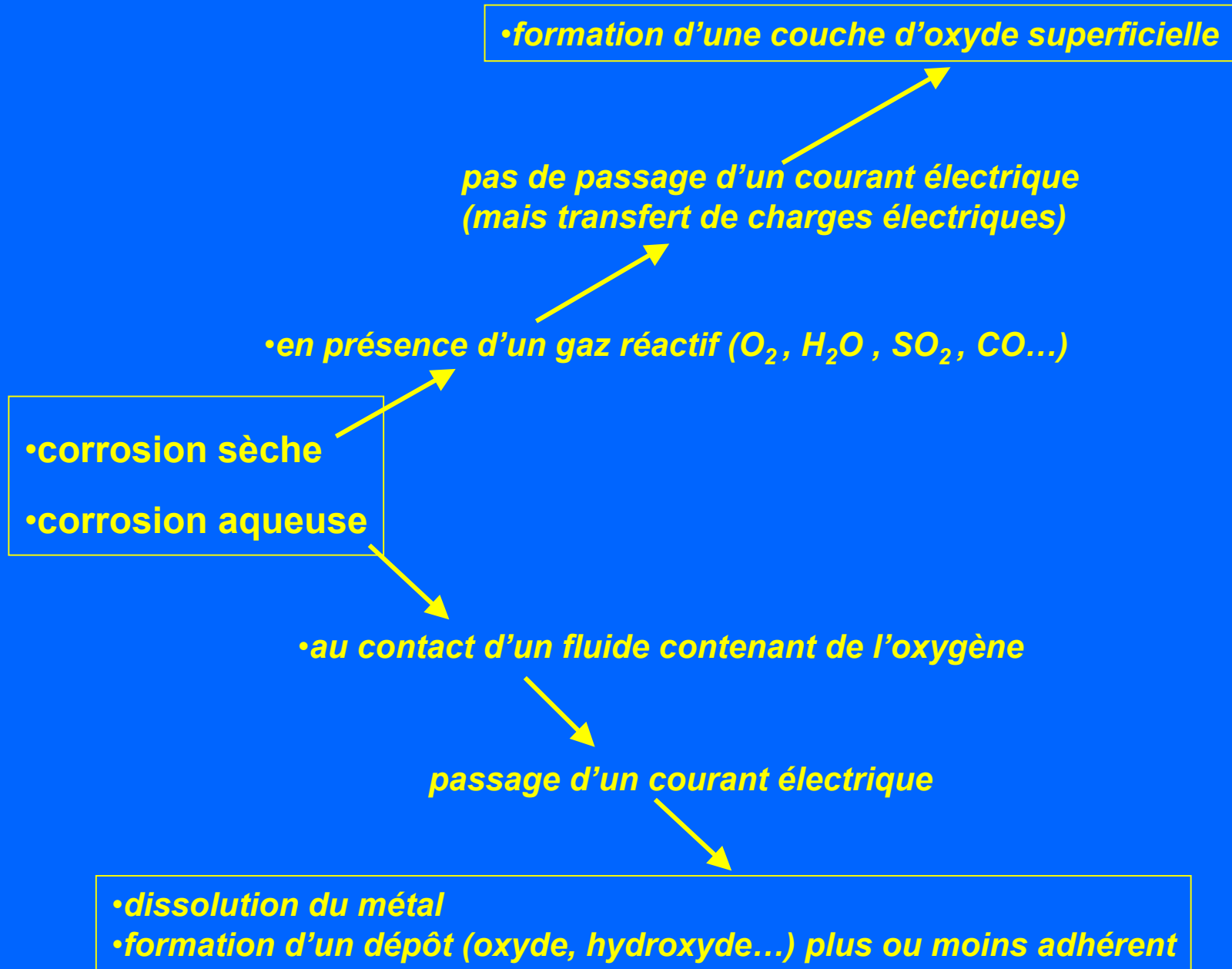
*La corrosion est une **interaction physico-chimique** entre un **métal** et son **environnement** entraînant des **modifications** dans les propriétés du métal et souvent une **dégradation fonctionnelle** du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs...*

La corrosion représente la perte de 100 millions de tonnes d'acier par an (5 fois la production totale française, 15% de la production mondiale !)

Elle frappe essentiellement les matériaux métalliques mais touche aussi :

- les bétons par attaque chimique
- les minéraux (granite, calcaire, briques ...)
- les polymères...





1) la corrosion sèche



G =l'Enthalpie libre
(Gibbs)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

H =l'enthalpie

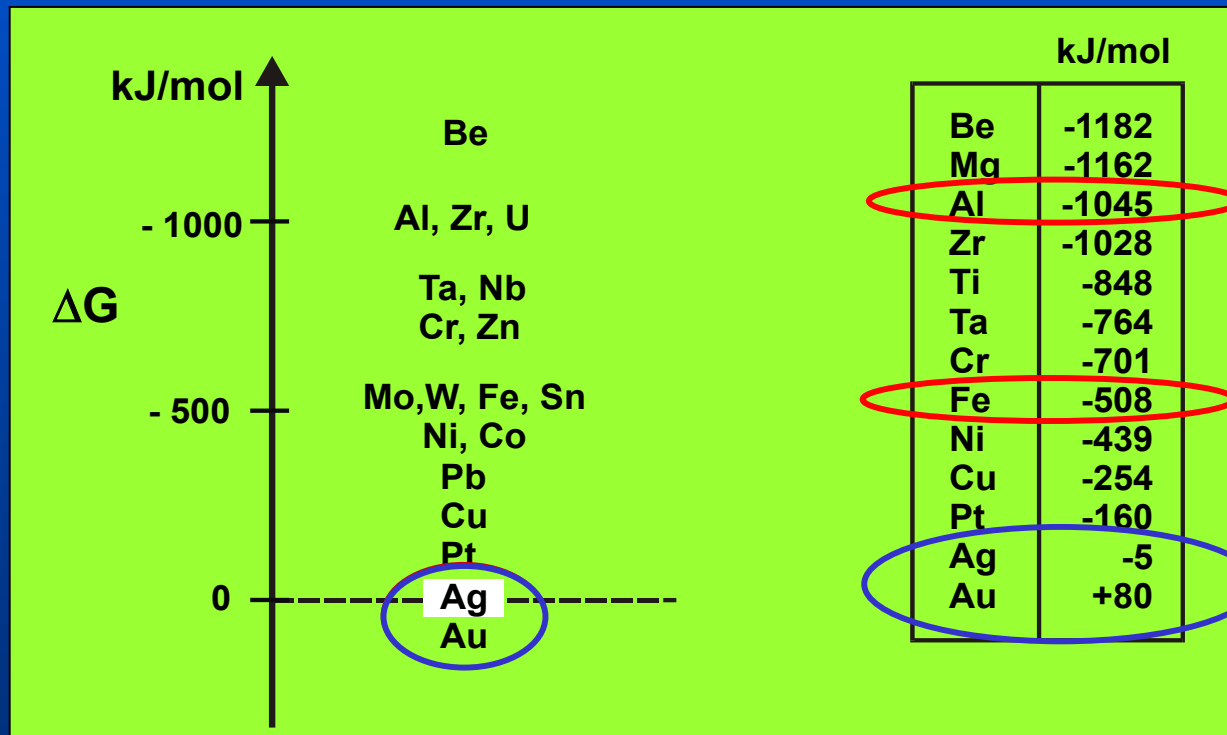
S =l'entropie

$$\Delta G > 0$$

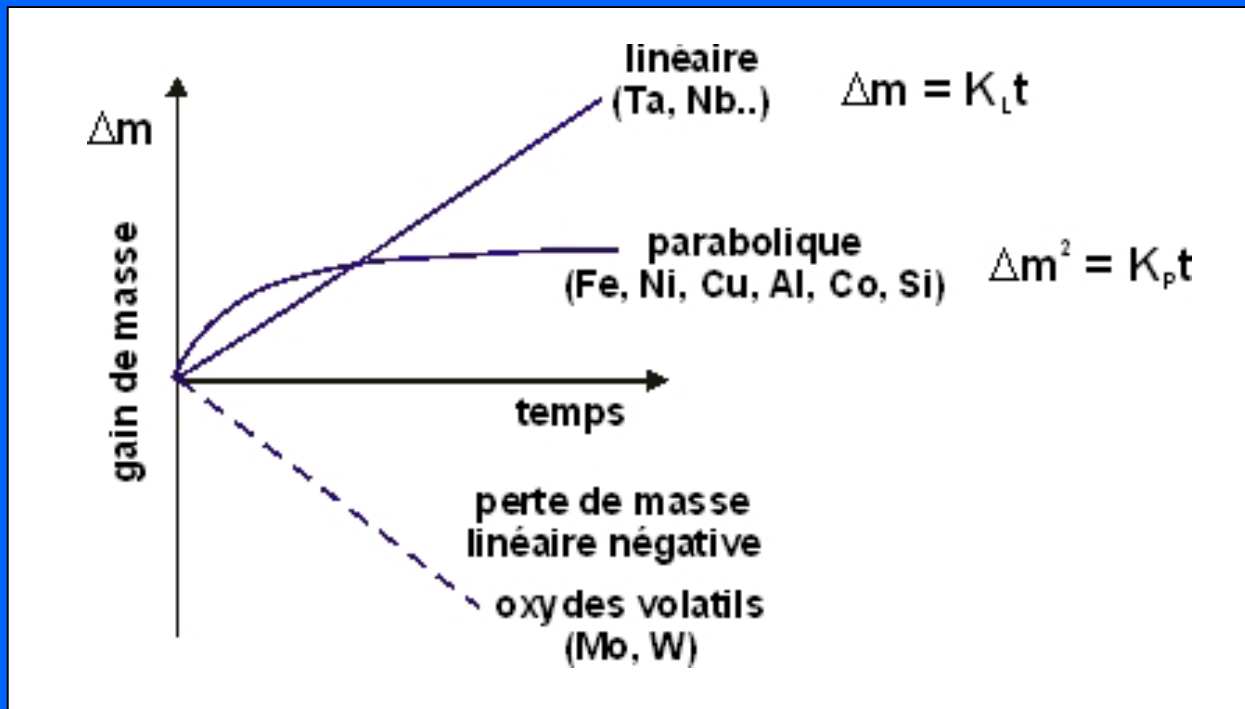
la r\u00e9action n'est pas spontan\u00e9e
le m\u00e9tal est stable

$$\Delta G < 0$$

la r\u00e9action est spontan\u00e9e
le m\u00e9tal s'oxyde



la vitesse d'oxydation et la variation de masse en fonction du temps doivent aussi être pris en compte :

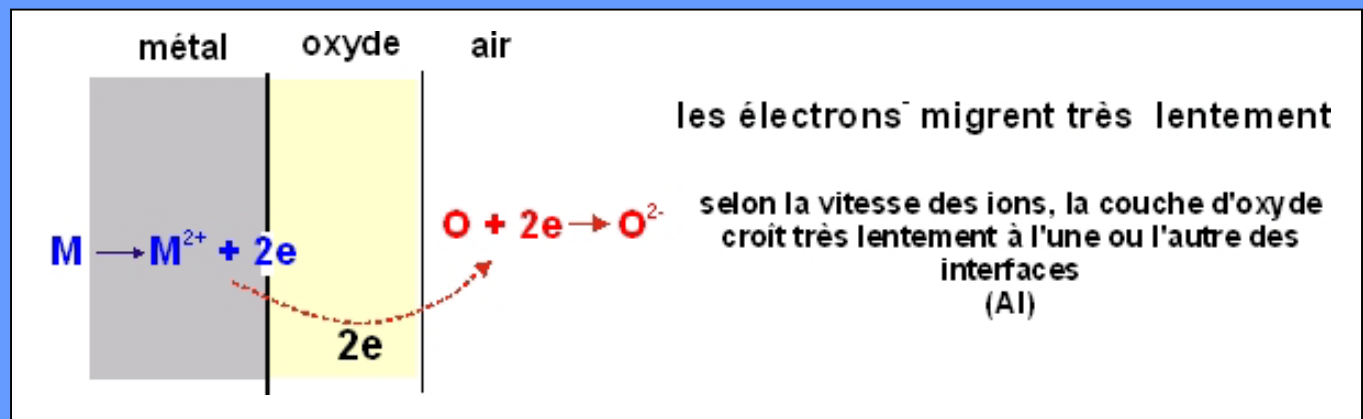
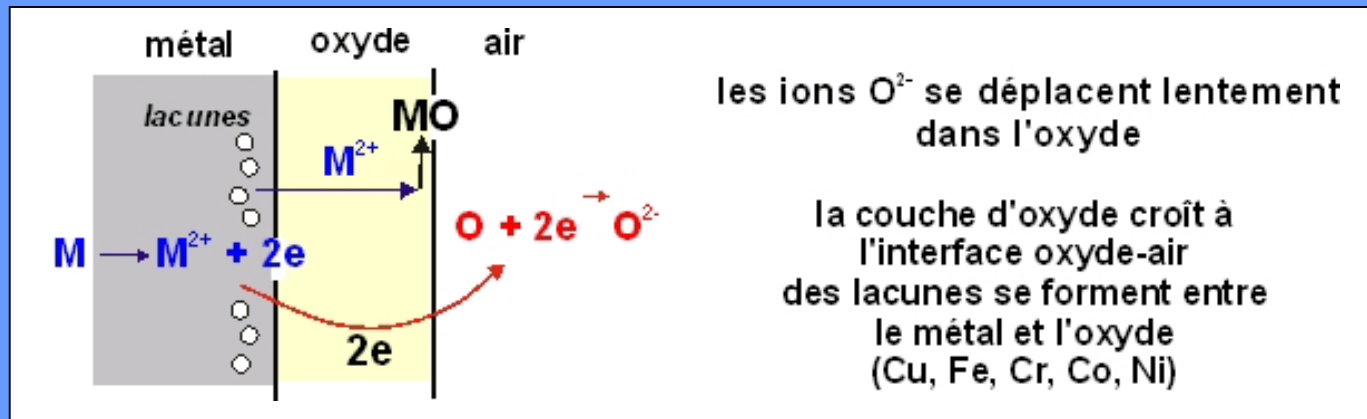
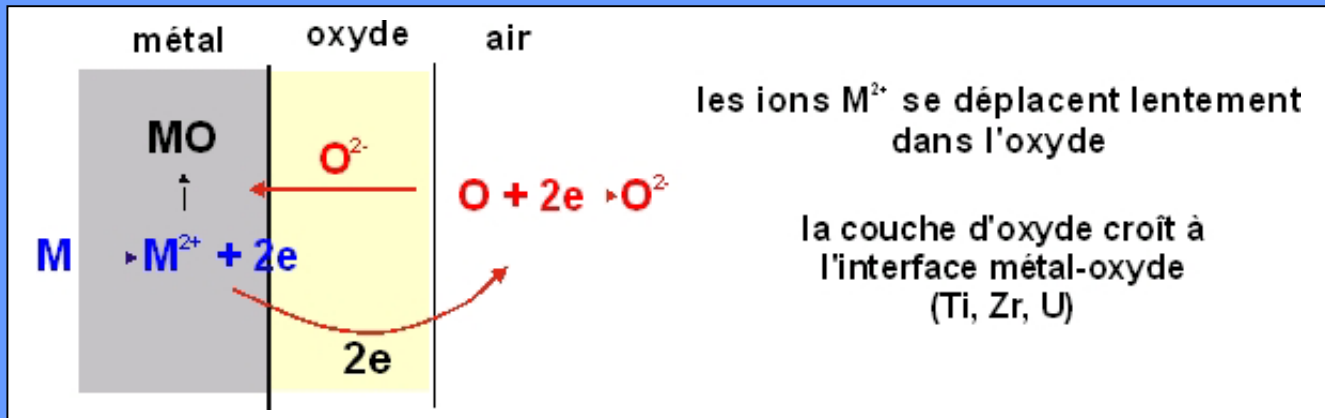


K_L et K_p sont constants à une température donnée mais augmentent avec la température selon une loi d'Arrhénius

$$K_L = A_L \exp\left(-\frac{Q_L}{kT}\right)$$

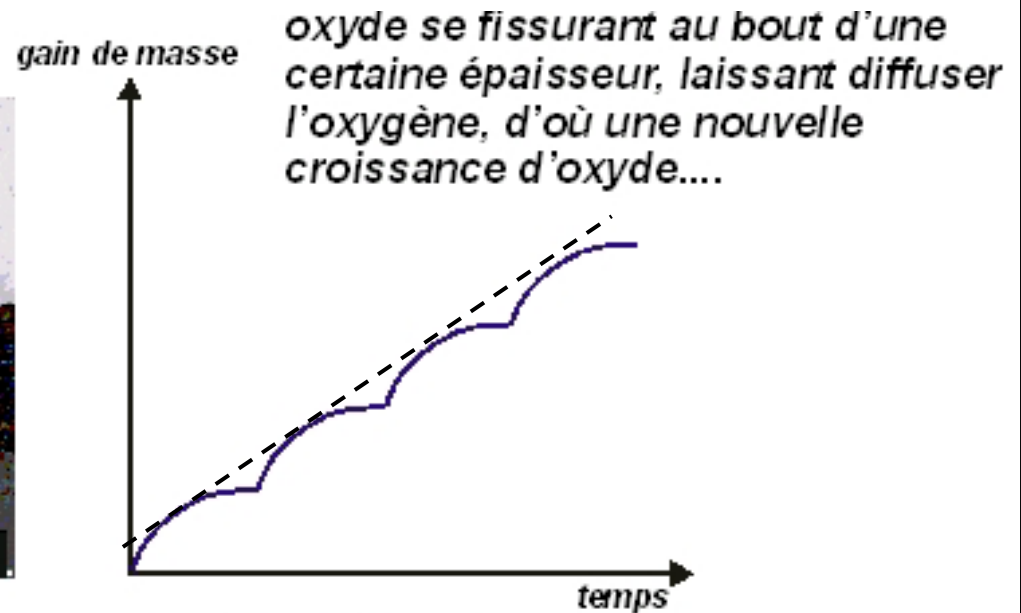
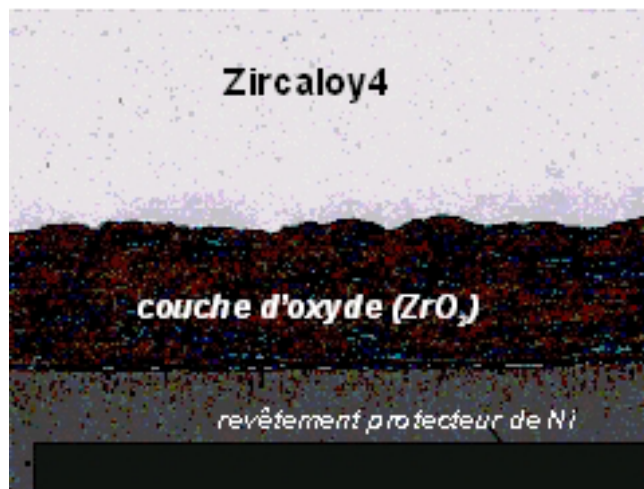
$$K_p = A_p \exp\left(-\frac{Q_p}{kT}\right)$$

mécanismes de la corrosion sèche :



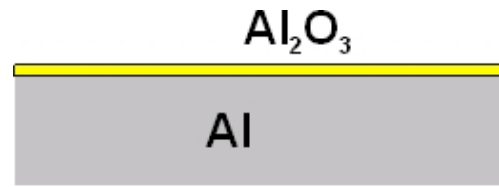
les lois de la diffusion expliquent la forme parabolique :
plus la couche d'oxyde est épaisse, moins la diffusion est facile

Mais : *des fissurations ou des déformations (décollement) de la couche d'oxyde limite son côté protecteur et permet une nouvelle progression de l'oxyde d'où la loi linéaire observée*

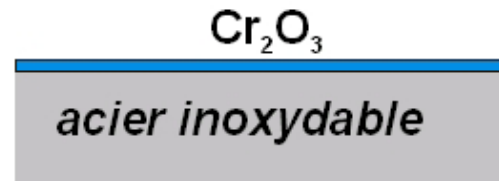


croissance permanente de l'oxydation

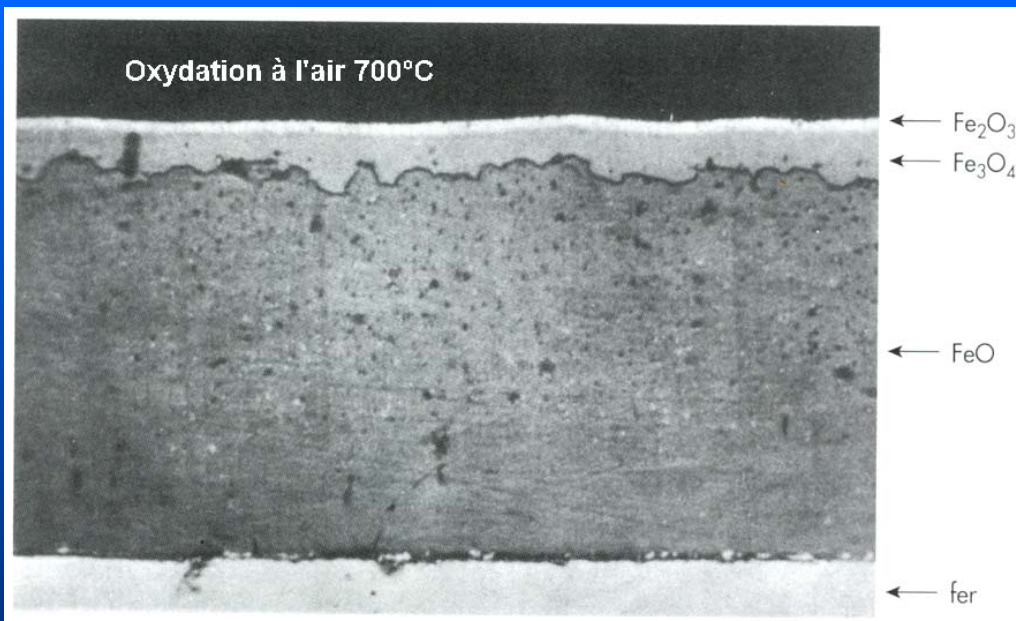
Al : très forte énergie d'oxydation mais vitesse très lente
W : faible énergie mais vitesse élevée



L'aluminium est donc protégé par une fine couche d'alumine



Les aciers inoxydables contenant plus de 12% de Cr sont protégés par une couche protectrice et adhérente d'oxyde de Cr

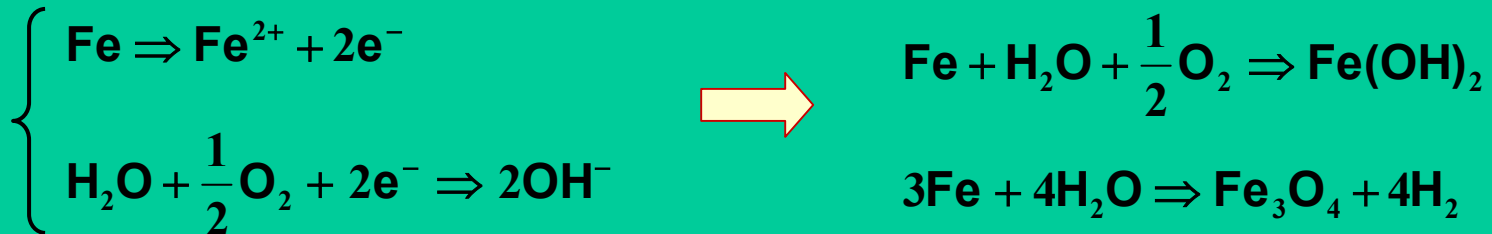
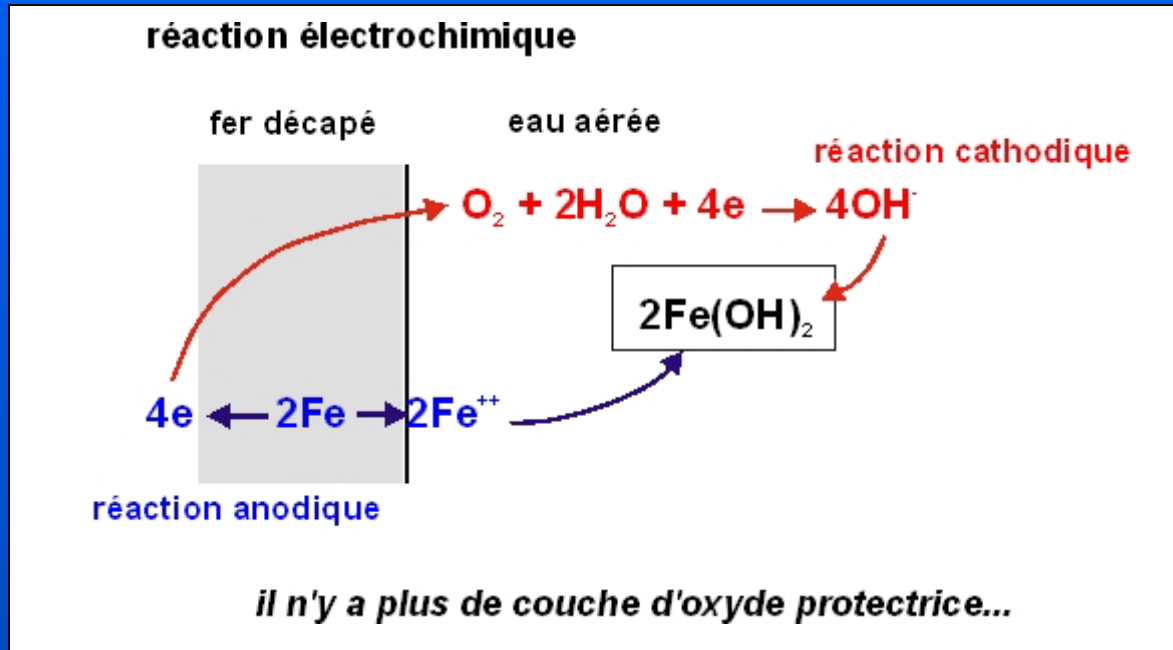


oxydation sèche du fer

couches fissurées et peu adhérentes

2) la corrosion humide ou aqueuse

corrosion : réaction d'oxydo-réduction



Dans le cas du fer, la corrosion humide (« rouille ») progresse plusieurs millions de fois plus vite que l'oxyde en air sec

La corrosion dépend :

1) du milieu (environnement)

- du pH
- du pouvoir oxydant
- de la température
- de la présence de solutés

2) du matériaux (métal)

- de sa composition
- de sa structure et microstructure
- de son état de surface
- des contraintes appliquées ou résiduelles...

la corrosion peut être

- généralisée
- localisée
 - piqûres
 - crevasse
 - érosion-corrosion
 - galvanique
 - intergranulaire
 - sous contrainte
 - ...

Ce qui compte, ce n'est plus l'énergie d'oxydation mais la différence de potentiel électrochimique entre la cathode et l'anode...

a) Corrosion généralisée ou continue

il peut se former une couche d'oxyde ou d'oxyhydroxyde protectrice (passivation)

perte de masse uniforme qui peut être contrôlée et prévisible

→ sur-épaisseurs consommables

→ peu dangereuse mais coûteuse

b) Corrosion localisée

- se produit dans des milieux quelquefois peu agressifs en apparence
- pertes de masse très faibles mais pouvant entraîner la ruine du matériau
- difficile à détecter
- nécessite la mise en place de techniques de CND (contrôles non-destructifs)

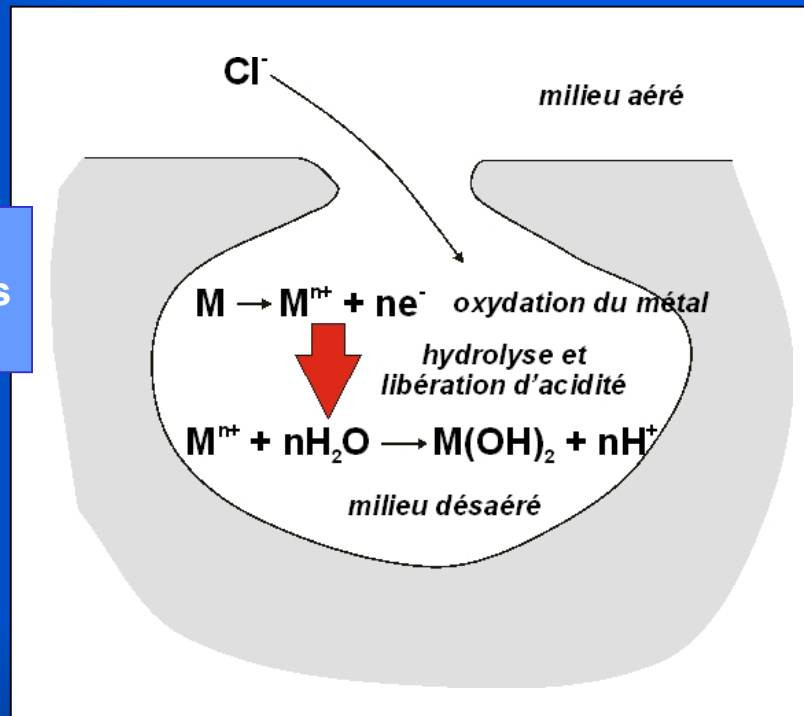
ultra-sons, courants de Foucault, rayons X ou γ ...

b.1 - Corrosion par piqûres

Due à une dépassivation locale (rupture de la couche passive),
en milieu réducteur et en présence d'ion chlorure :

- soit par dissolution d'inclusions (MnS par exemple)
- soit par adsorption d'ions Cl^- dans la couche de passivation

formation rapide de
trous hémisphériques
répartis au hasard



***Touche en particulier les aciers inoxydables en
milieux chlorurés oxydants***

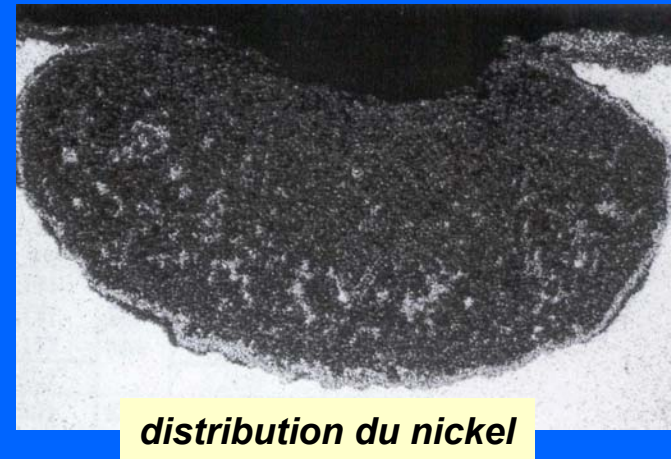
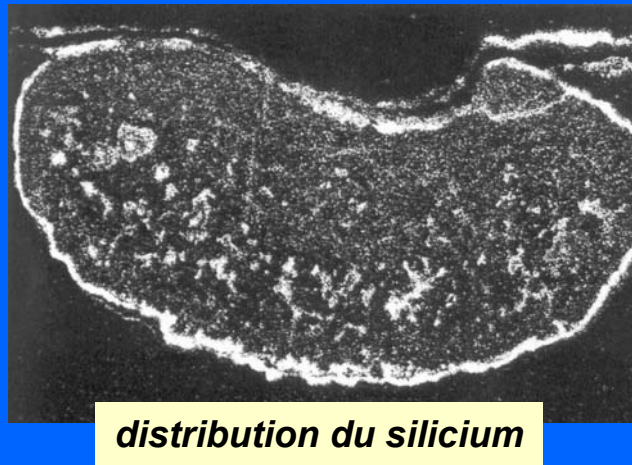
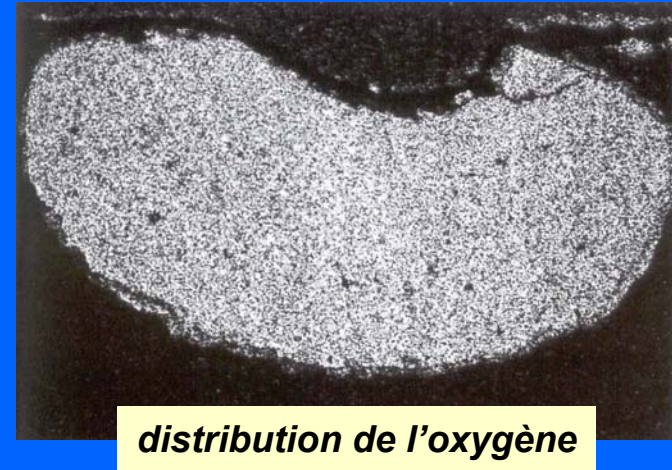
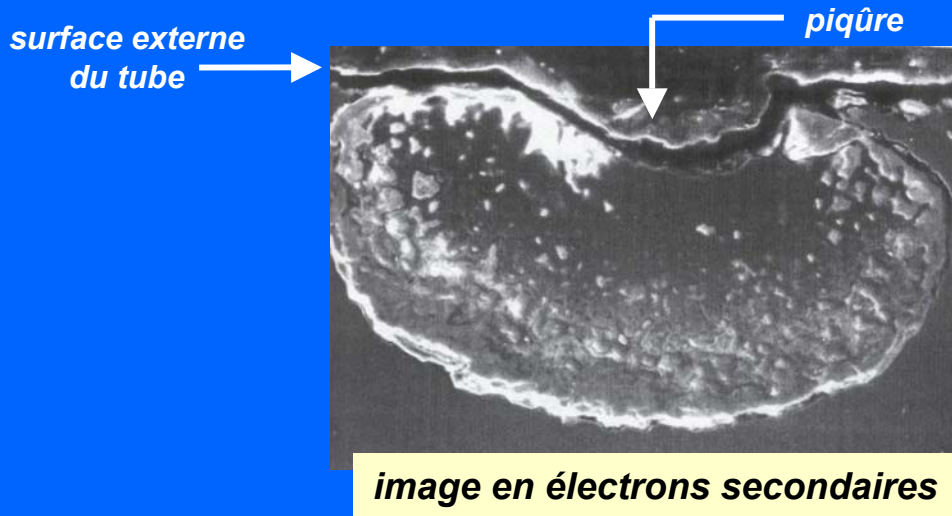
mais aussi l'Al et le Cu...



Figure V.1.1. - Corrosion par piqûre d'un acier inoxydable austénitique à 18% Cr et 10% Ni en milieu chloruré (environ 200 ppm Cl^-) contenant probablement des espèces sulfurées.

(J. Philibert... ref1)

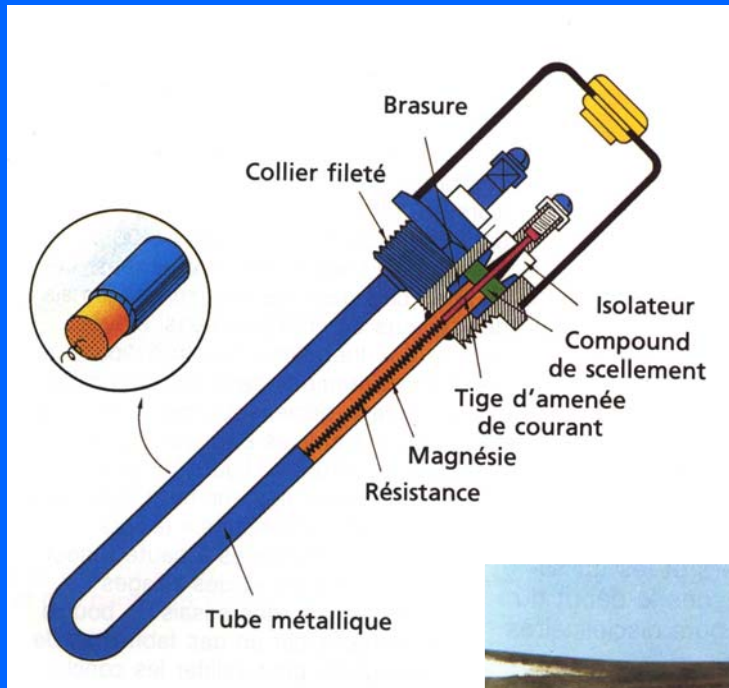
Piqûre de corrosion observée par microscopie électronique à balayage et microanalyse dans la tranche d'un tube en Alliage600 (alliage base Ni – 16%Cr- 8%Fe- 74%Ni)



(documents EDF)

50µm

Exemple : Chaudière électrique à thermo-plongeurs



(documents EDF)

acier 316L (17Cr-12Ni-Mo)

La moindre piqûre ou fissure de la gaine provoque le gonflement par hydratation de la magnésie interne provoquant une déchirure « en boutonnière » du thermoplongeur.



solution :

- au dessous de 200°C : alliage super-austénitiques (haute teneur en Cr et Ni)
- au dessus de 200°C : alliage de Ni type 690

b.2 - corrosion caverneuse ou par crevasses

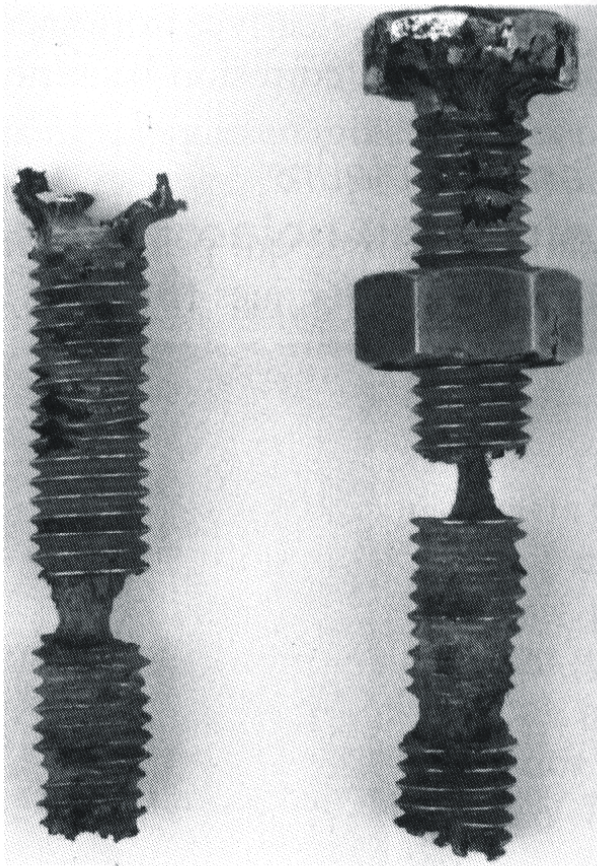


Figure V.1.2. - Corrosion caverneuse sous dépôts d'ensembles boulon/écrou en acier inoxydable austénitique à 18% Cr et 10% Ni en milieu chloruré neutre aéré.

(J. Philibert... ref1)

Attaque par hydrolyse dans des zones confinées (joints d'étanchéité, interstices entre plaques, sous des dépôts...)

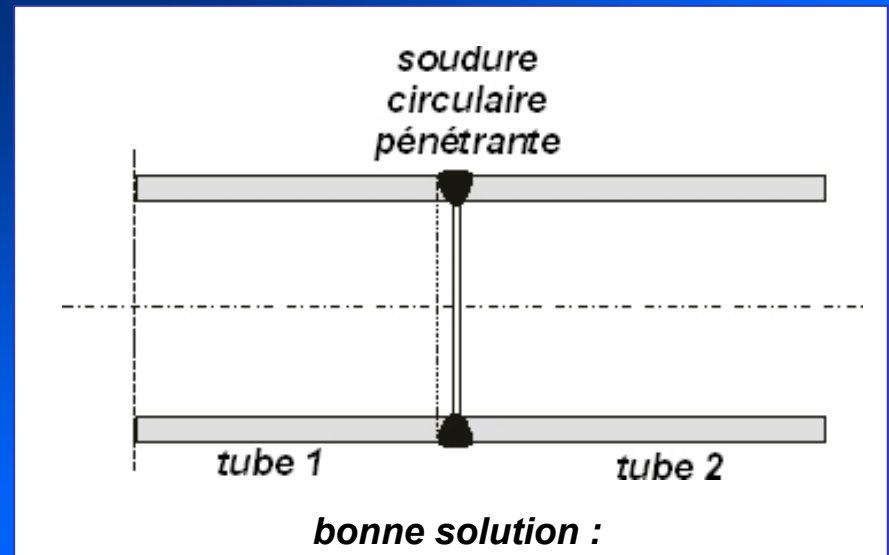
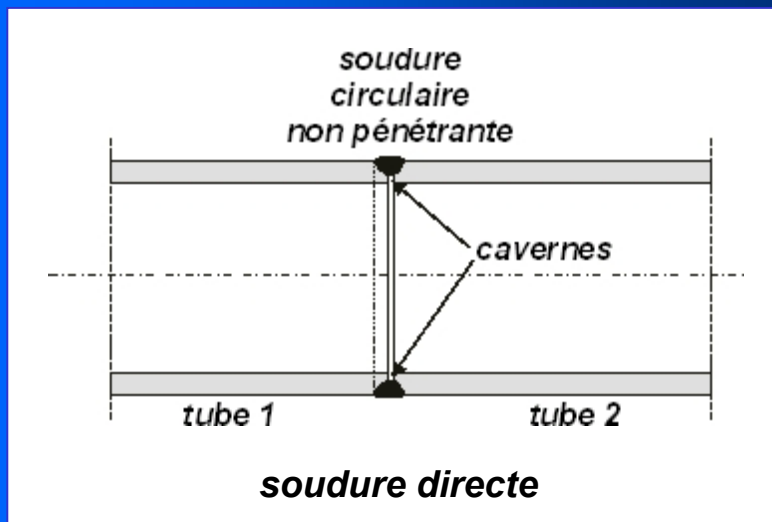
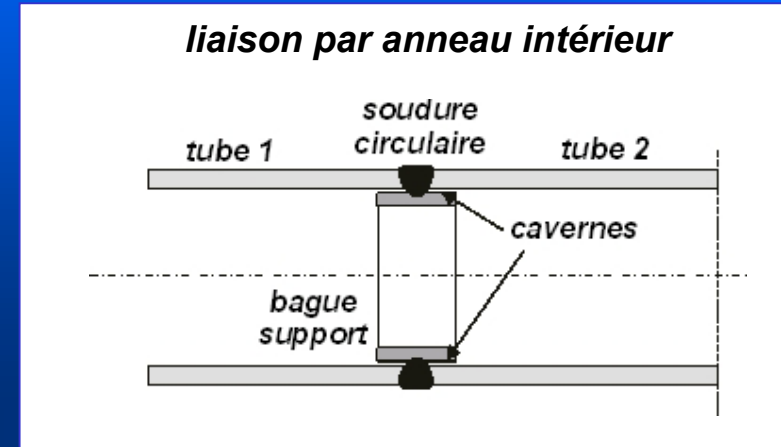
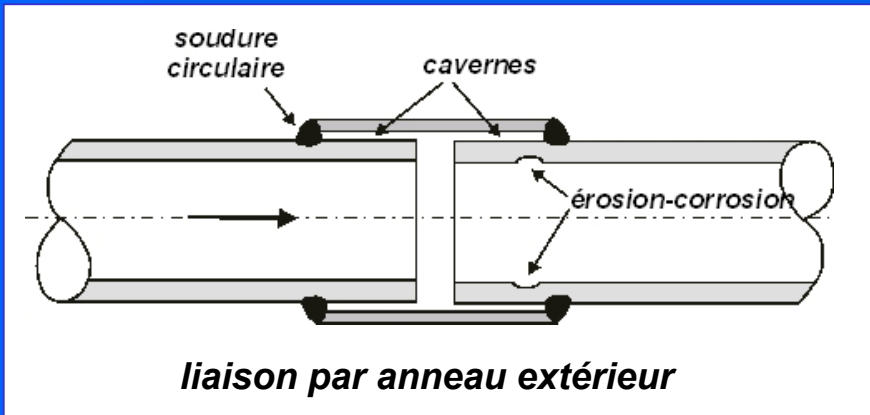
conditions :

- interstice étroit
- oxygène ou oxydant dissous
- anions dissous (souvent Cl⁻)

→ aciers inoxydables en milieu marin

précautions à prendre pour la réalisation de montages particuliers (soudage de canalisations)

Soudage entre deux tubes en acier : risque de corrosion caverneuse



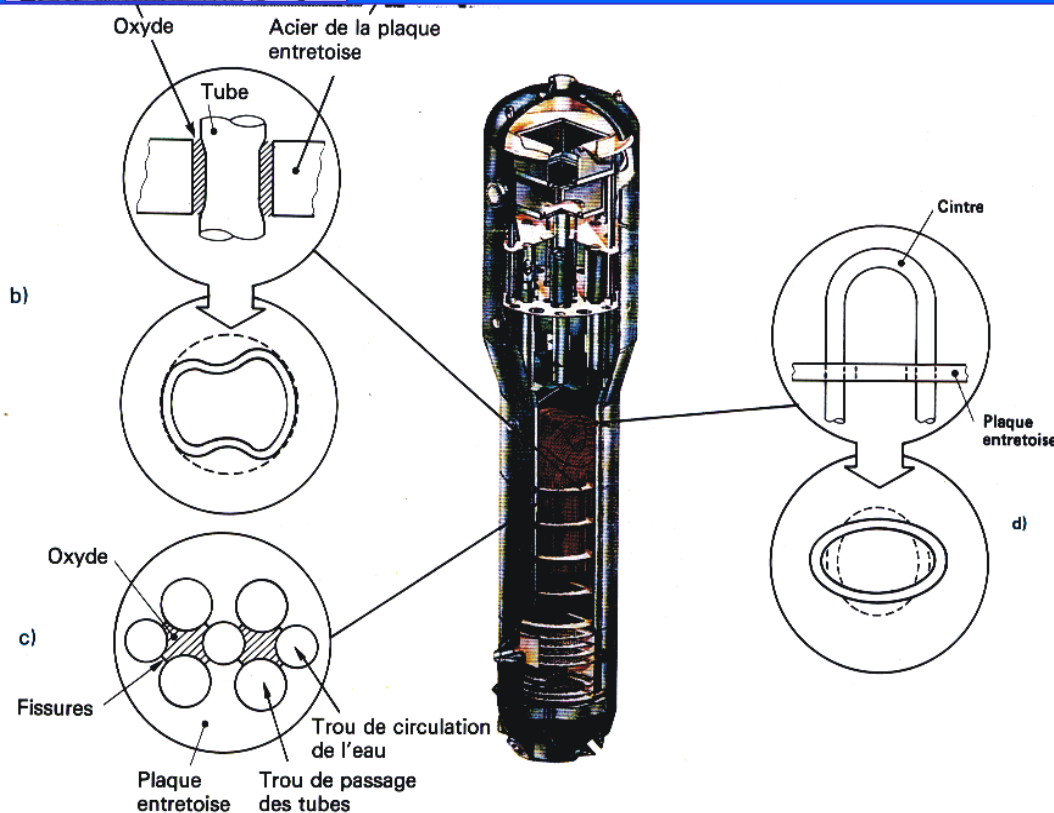
un exemple de corrosion caverneuse : la fissuration des tubes des GV ou « denting »



L'étanchéité du condenseur n'est pas parfaite et il y a contamination du milieu secondaire par l'eau de refroidissement (en provenance de la mer ou de la rivière), avec enrichissement en phosphates et carbonates.

- Le carbonate se transforme en soude et provoque la corrosion sous contrainte de l'A600.

- Les phosphates se concentrent au niveau des plaques entretoises (acier non allié) et provoque la corrosion de ces plaques.

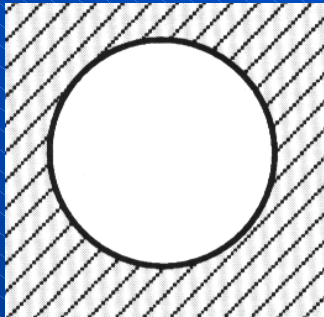


- remplissage de l'interstice plaque tube par l'oxyde et les sels
- développement de l'oxydation et corrosion accélérée de la plaque
- écrasement et fissuration du tube

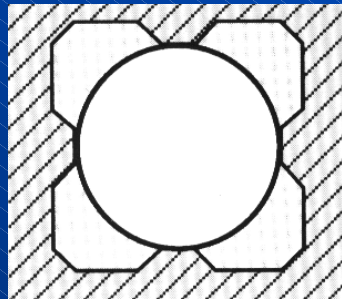
d'où une fuite d'eau primaire (radioactive) dans le milieu secondaire ...

Solutions :

- remplacement de l'acier non-allié par un acier allié à 13%Cr plus résistant
- modification de la chimie du milieu secondaire (acide borique) pour protéger le métal de la corrosion.
- modification de la forme des trous, afin de laisser un volume suffisant à l'oxyde pour croître.



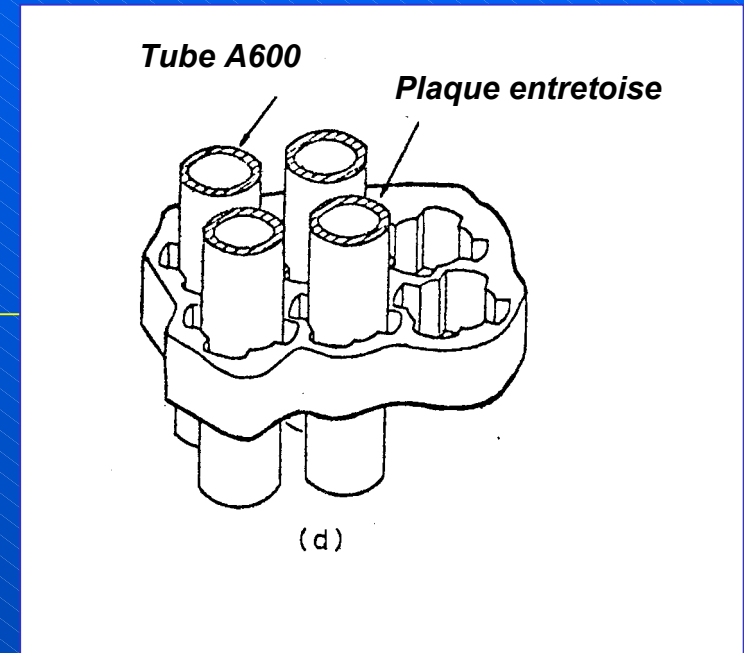
*Trou circulaire d'origine (900 MW)
(pour tubes f 22,2 mm)*



*Trou quadrifolié 900 et 1300 MW
(pour tubes f 22,2 et 19,05 mm)*



*Trou trifolié (1400 MW)
(pour tubes f 19,05 mm)*



Pour les tubes déjà fissurés :

- bouchage
- remplacement du GV

b.3 -Érosion-corrosion

Corrosion dans une canalisation due à la vitesse élevée du fluide :

- par impact de particules solides
- par impact de gouttes liquides dans la vapeur (séchage de la vapeur en aval des turbines)
- par une vitesse excessive du fluide

exemple :

- les alliages cuivreux dans l'eau de mer
(ils sont sensibles à des vitesses de quelques m/s)
- les aciers faiblement alliés : pompes alimentaires, tuyauteries de sécheurs-surchauffeurs...

L'érosion-corrosion est avant tout un phénomène de nature chimique et non une simple érosion purement mécanique !

La vitesse de la corrosion-érosion dépend :

- de la vitesse de l'eau
- de la température
- du pH

(J. Philibert... ref1)



Figure V.1.3. - Érosion-corrosion d'un agitateur en acier inoxydable à 20% Cr, 25% Ni, 4,5% Mo et 1,5% Cu en milieu phosphorique contenant des particules abrasives (silice et gypse) et des impuretés (chlorures et fluorures).

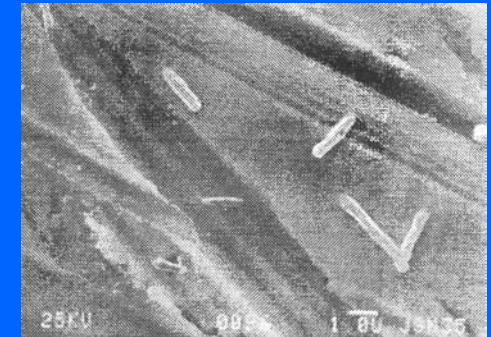
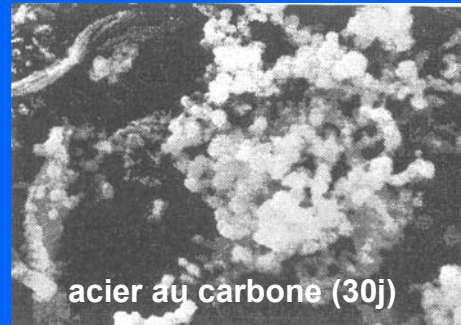
b.4 - Corrosion bactérienne

Modification du milieu par l'action de bactéries sulfato-réductrices qui transforment des sulfates (inoffensifs) en sulfures (agressifs)

formation d'un bio-film en surface du support (métal, peau, végétaux, murs...)

- **modification de l'état de surface**
(adsorption chimique de macromolécules organiques)
- **adhésion des bactéries**
- **colonisation progressive**
- **développement des bactéries**

*formation d'un biofilm
sur une surface métallique*

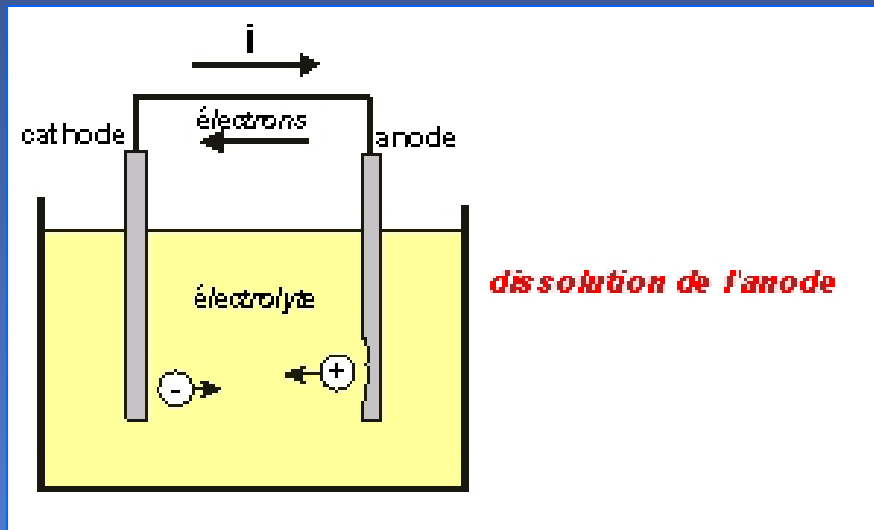


Concerne :

- **les constructions métalliques en eau de mer (plateforme)**
- **l'industrie du pétrole (hydrocarbures)**
- **l'industrie alimentaire**
- **les industries de traitement des eaux**
- **les industries chimiques**
- **les industries mécaniques (fluides de coupes)**
- **les industries aéronautiques (réservoirs de carburant)**
- **l'industrie nucléaire (circuit de refroidissement)**

b.5 - La corrosion galvanique

due à un couplage électrique entre métaux différents dans un milieu corrosif entraînant la formation de piles électriques



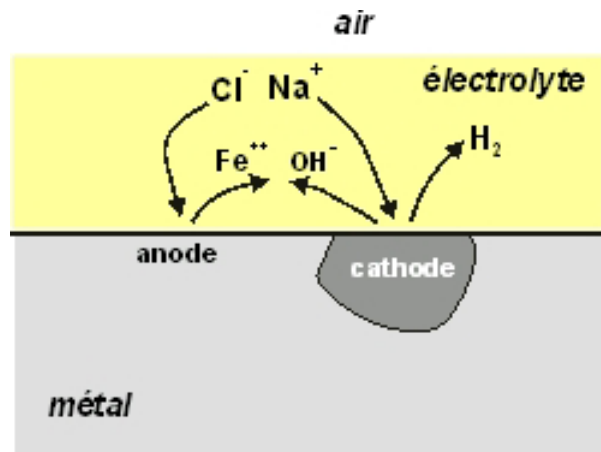
- différence de potentiel entre 2 métaux
- en contact avec un milieu aqueux (électrolyte)

(n'apparaît pas en atmosphère sèche)

Peut apparaître à partir d'hétérogénéités locales :

- de constitution (composition hétérogène, précipitation...)
- de structure (microstructure fine, soudure...)
- mécanique (contrainte)
- de surface (rayures, polissage...)

Passivité : formation spontanée d'une couche superficielle (oxyde ou sel) qui protège la surface du métal de la corrosion...



O₂ dissous

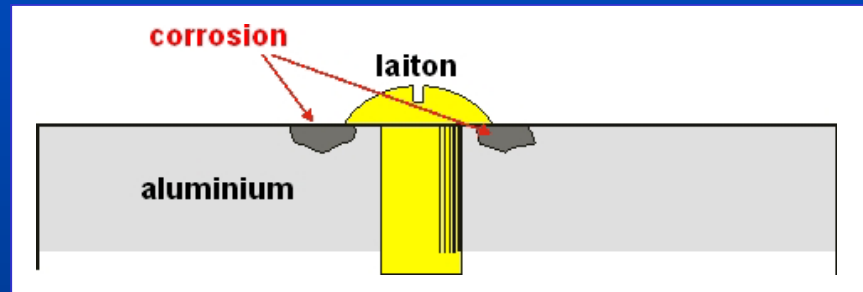


Au	+0,47	↑ <i>tendance cathodique</i>
Ag	+0,20	
Cu	+0,07	
H	0	

Ni	-0,02	↓ <i>tendance anodique</i>
Pb	-0,22	
Fe	-0,35 à -0,45	
Cr	-0,35	
Al	-0,48	
Zn	-0,81	
Mg	-1,35	

**potentiel électrochimique
(solution NaCl 3%)**

(mesurée par rapport à l'hydrogène)



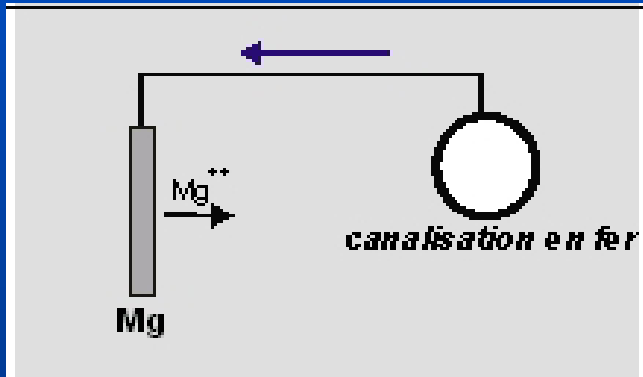
corrosion localisée (milieu peu conducteur)

selon le type de couplage, un alliage peut être anode ou cathode... en fonction de la différence de potentiel :



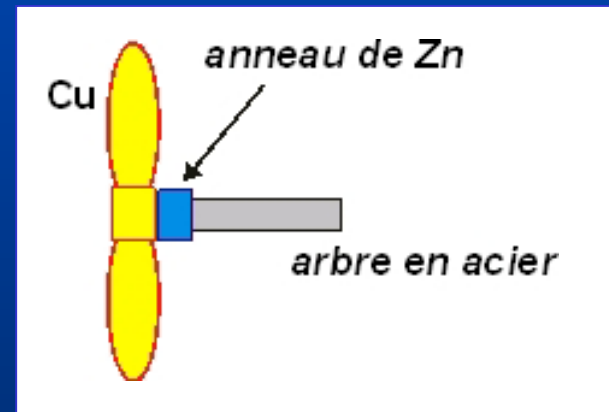
Protection cathodique :

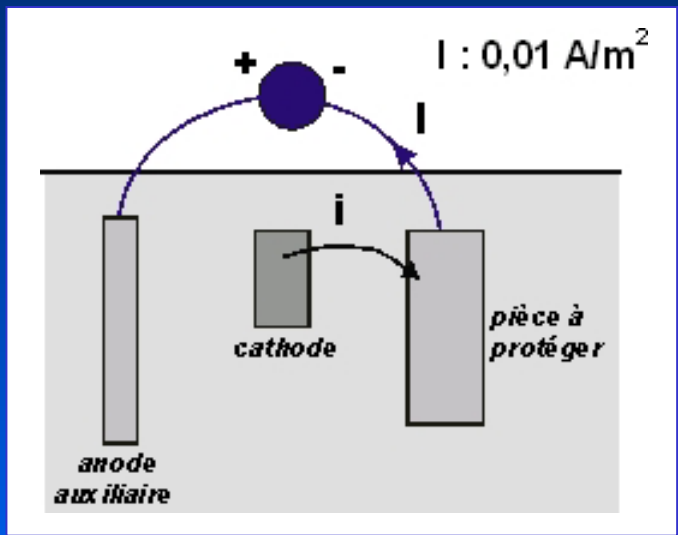
Pour protéger un métal, on le couple avec un autre plus anodique :



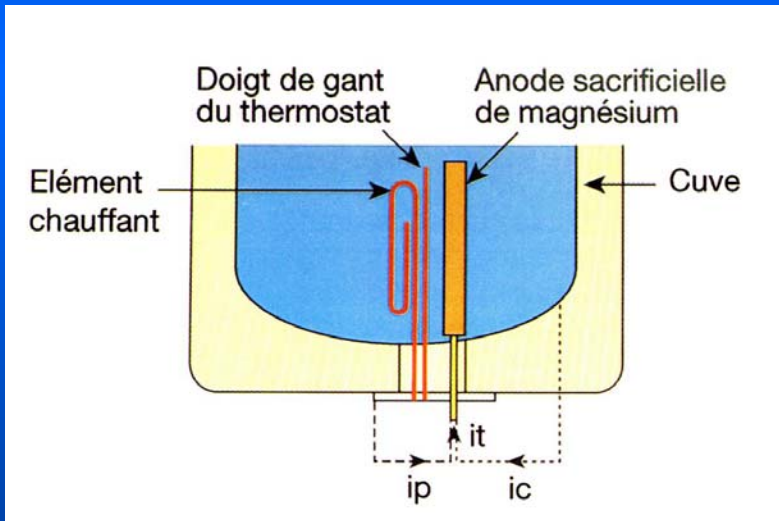
protection d'une canalisation en fer :
couplage avec du Zn ou un alliage de Mg

Une hélice en Cu → risque de corrosion avec la coque (Fe)
on la protège avec un anneau proche en Zn ou Mg

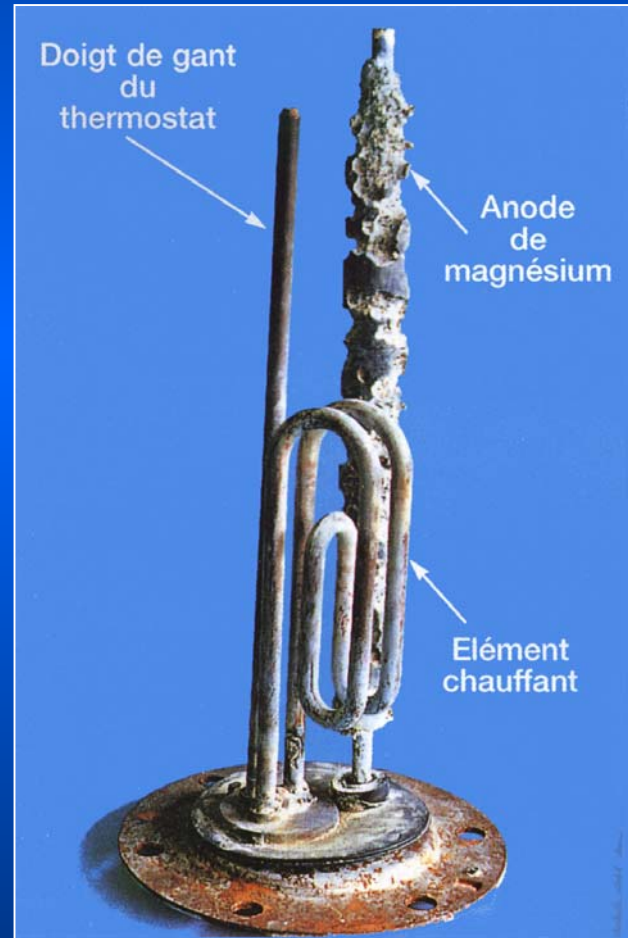




On peut également utiliser une source électrique entre la pièce à protéger et une anode auxiliaire plus anodique
 on utilise des vieilles ferrailles ou du graphite...

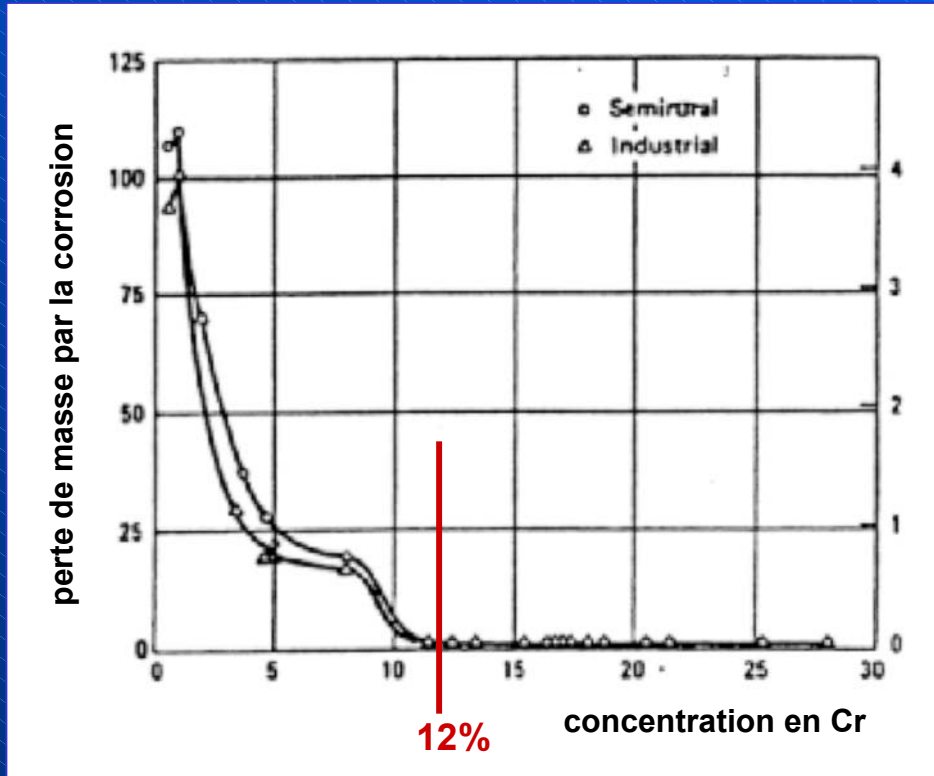


Utilisation d'une anode sacrificielle pour protéger l'élément chauffant d'un chauffe-eau

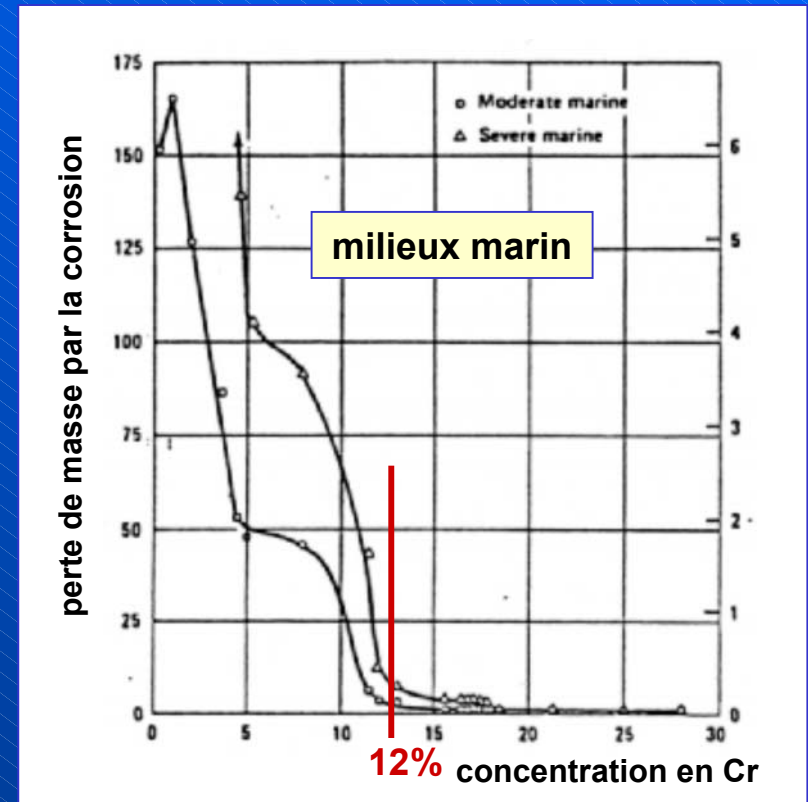


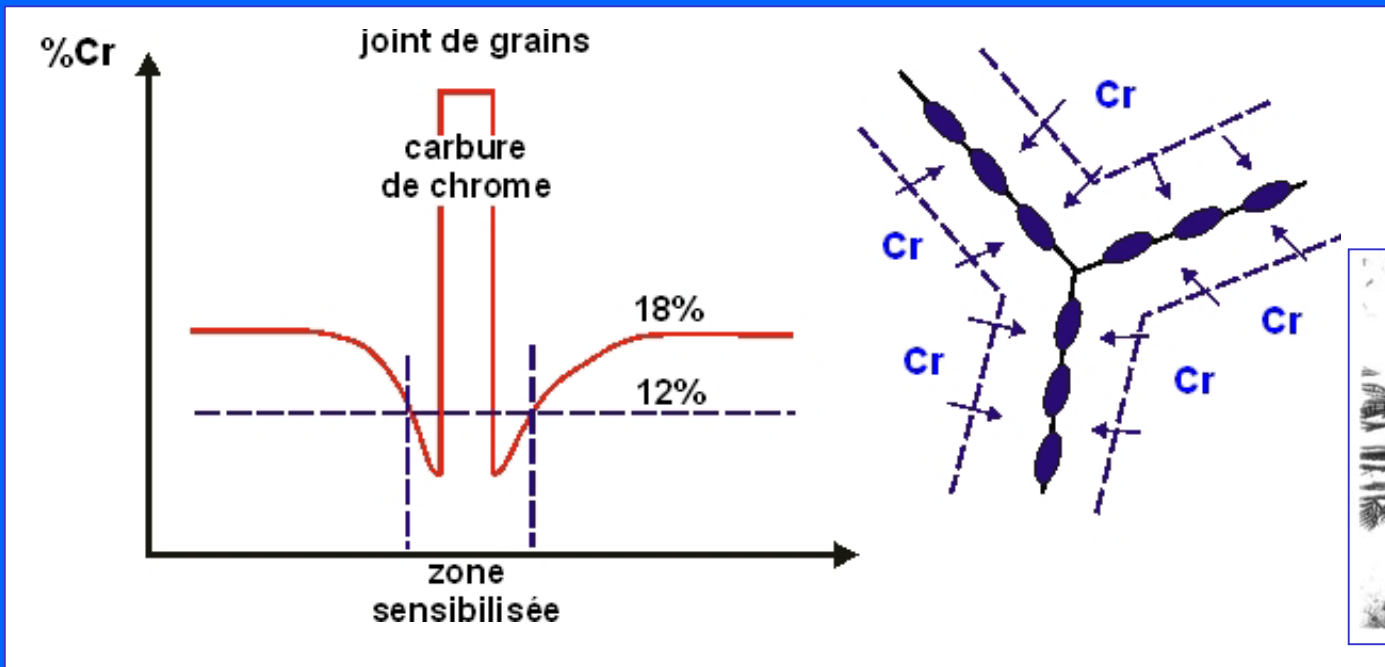
C – Corrosion intercrystalline ou intergranulaire (CIG)

Concerne les aciers inoxydables

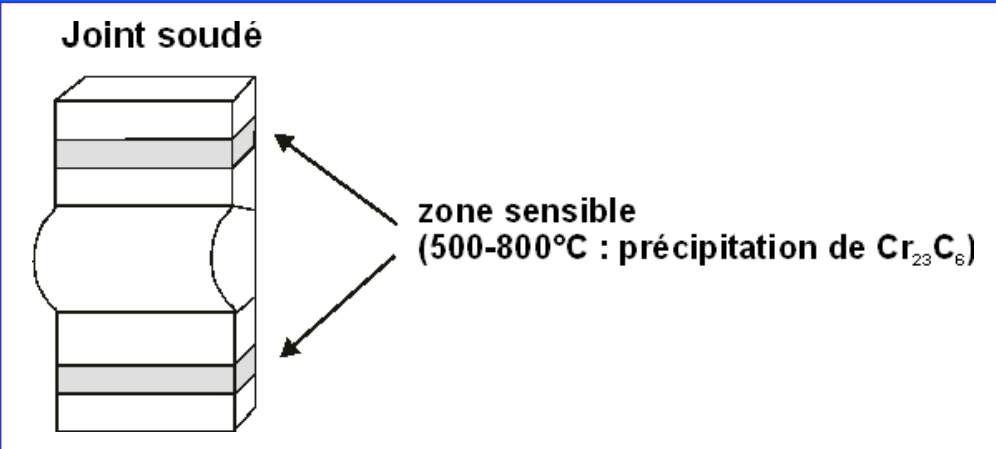


Les aciers inoxydables austénitiques sont protégés de la corrosion par une couche superficielle d'oxyde de Cr protectrice Si la teneur en Cr est supérieure à 12%

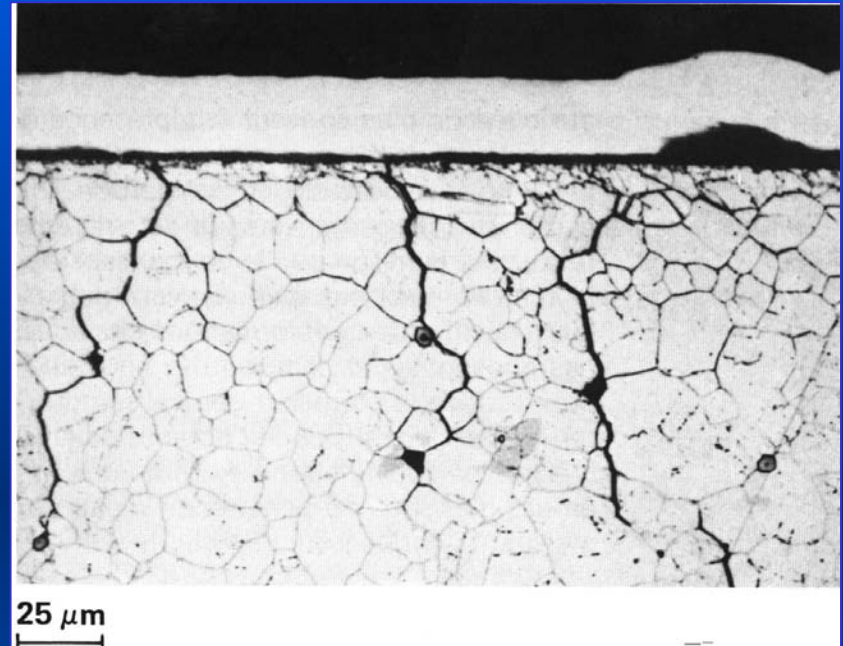
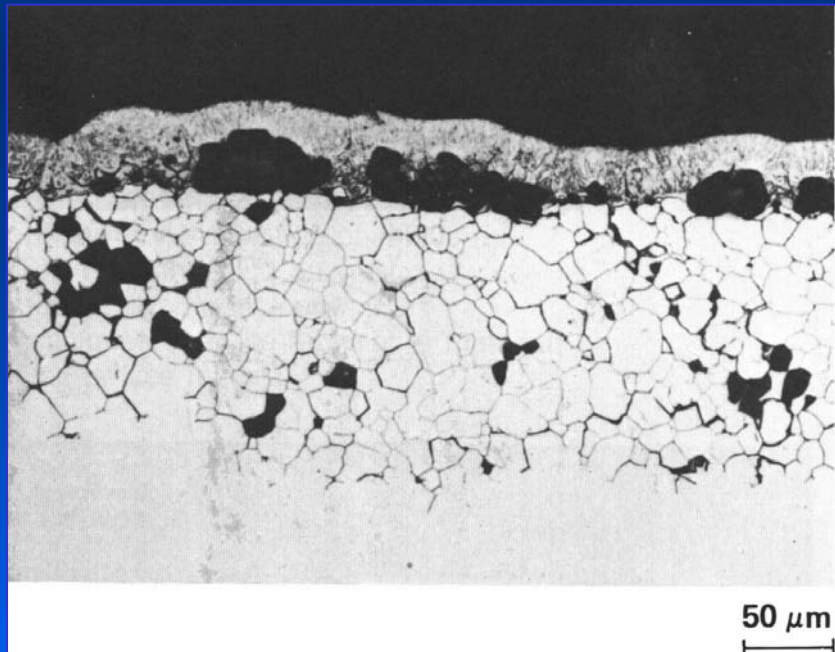
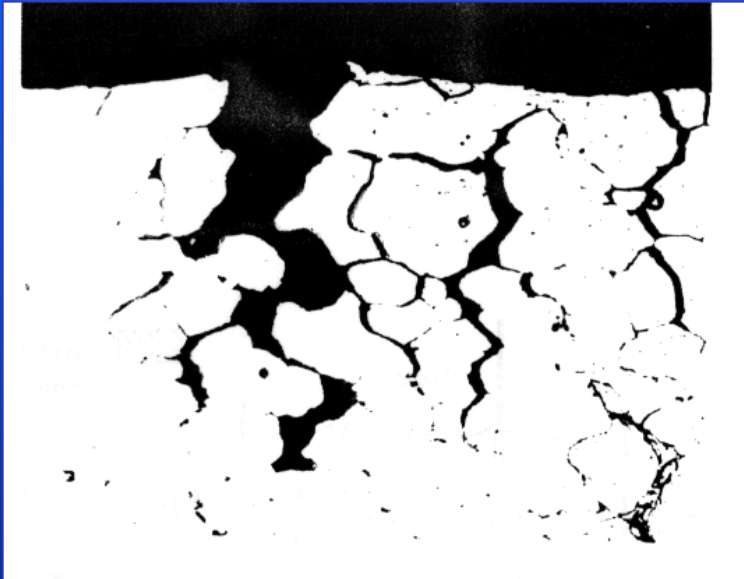




Lorsque le carbone précipite sous forme de carbure de Cr dans les joints de grains, on observe une diminution locale de la teneur en Cr qui peut devenir <12%... et rendre l'alliage sensible au niveau des joints de grains sensible à la corrosion.



Ce phénomène peut se produire lors du soudage, dans des zones situées de part et d'autre du joint soudé...



**Exemples de micrographies illustrant
la corrosion intergranulaire**

(documents EDF)

d - La corrosion sous contrainte (ou « sous tension »

SCC : Stress Corrosion Cracking
IASCC : Irradiation Assisted SCC

Corrosion généralement inter cristalline
qui se produit lorsqu'il y a simultanément :

- présence de contraintes appliquées

- présence d'un milieu corrosif

et qui séparément n'auraient pas d'action...

- externes
- de soudage
- traitement thermique...

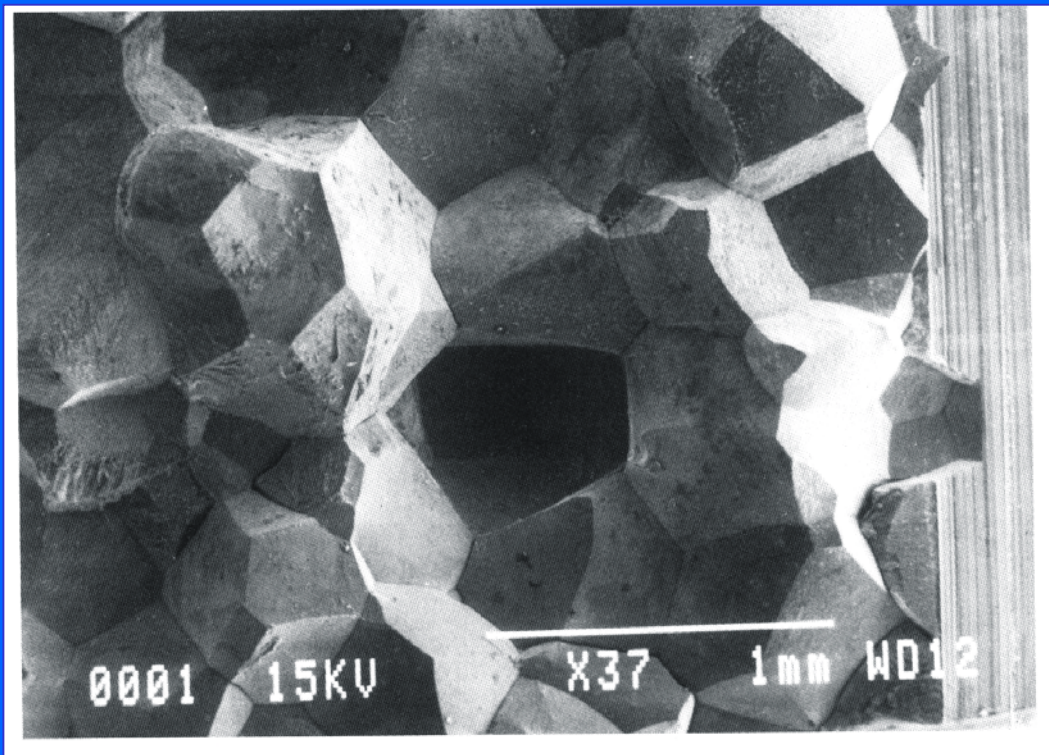
- gaz
- électrolyte
- sels fondus
- métal liquide...

Touche essentiellement les aciers inoxydables austénitiques, les alliages de Ni
peu les ferritiques...

→ fissuration intergranulaire ou transgranulaire

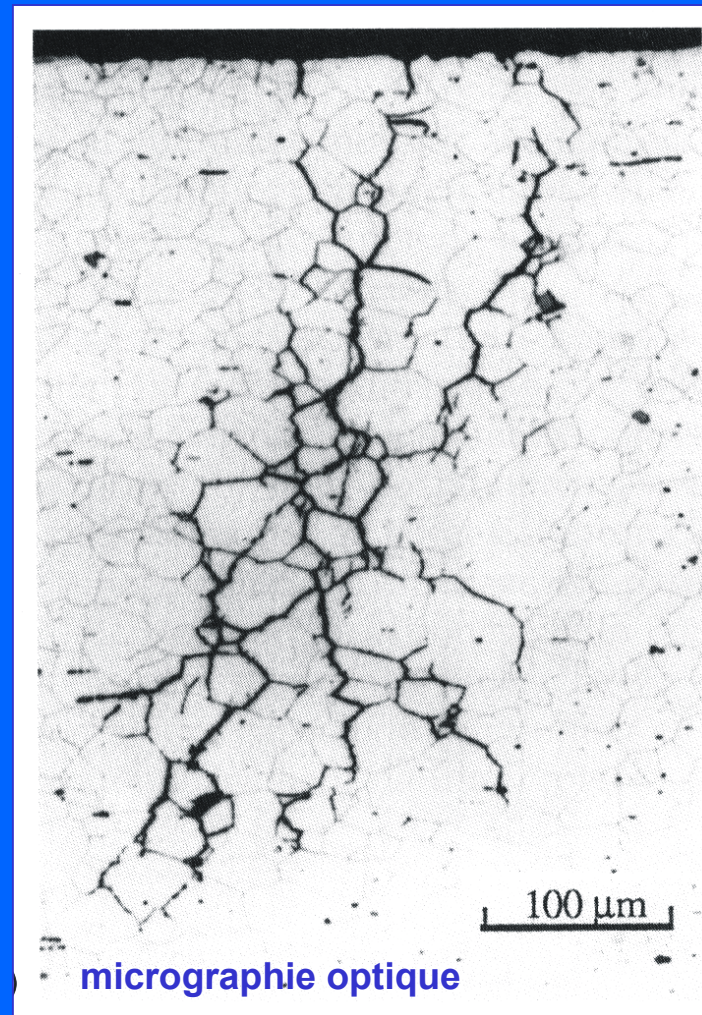
Il n'y a pas de modèles parfaitement satisfaisant !

- dépassivation mécanique par déformation plastique
- dissolution anodique du métal dépassivé
- fragilisation par l'hydrogène

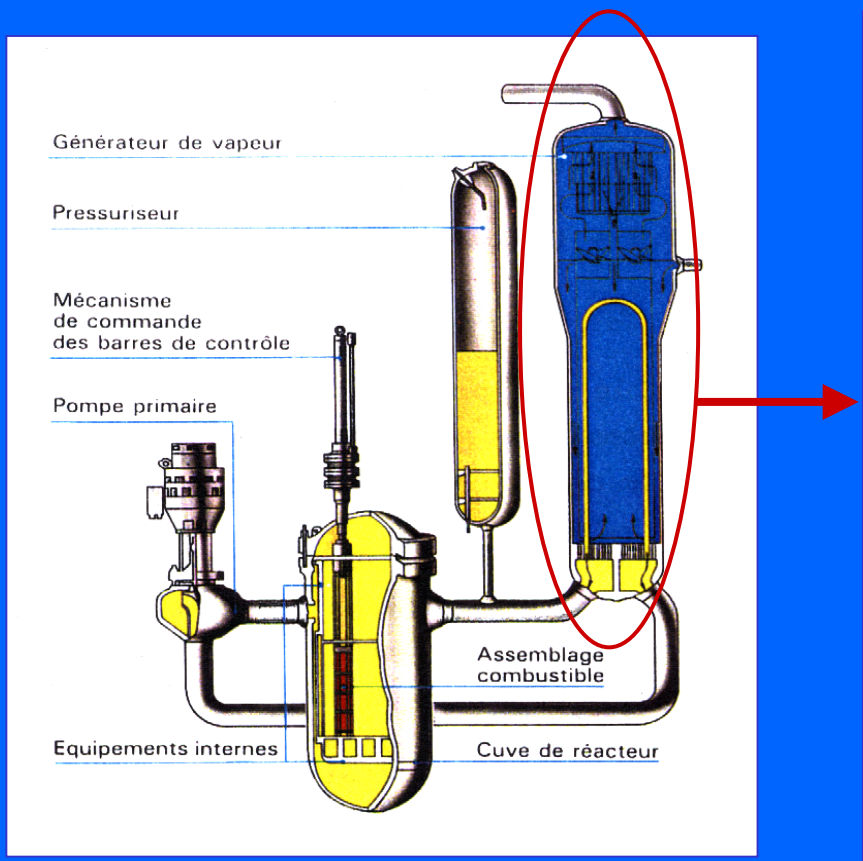


Surface de rupture fragile observée par
microscopie électronique à balayage

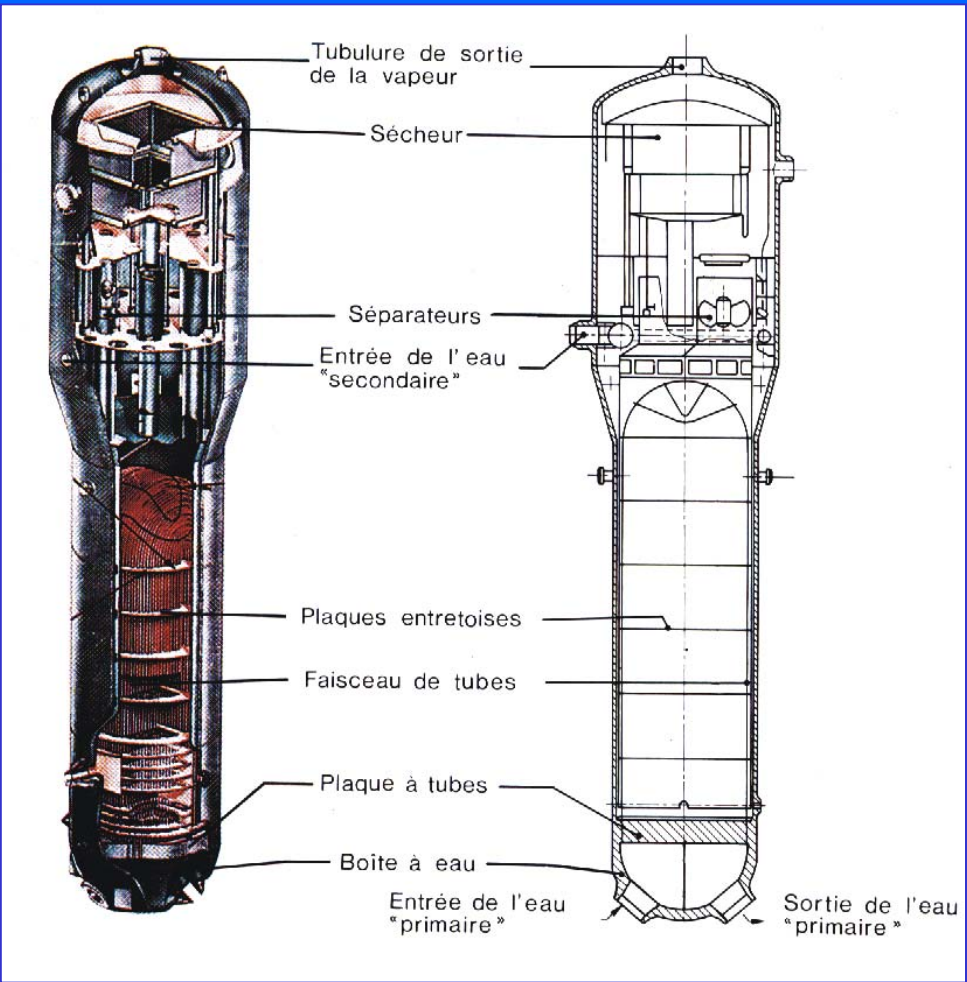
Fissuration intergranulaire par corrosion
sous contrainte d'un acier austénitique
(Z2 NCDU 25-20) en milieu caustique à 200°C



Un exemple de Corrosion sous contrainte : les tubes des générateurs de vapeur des REP

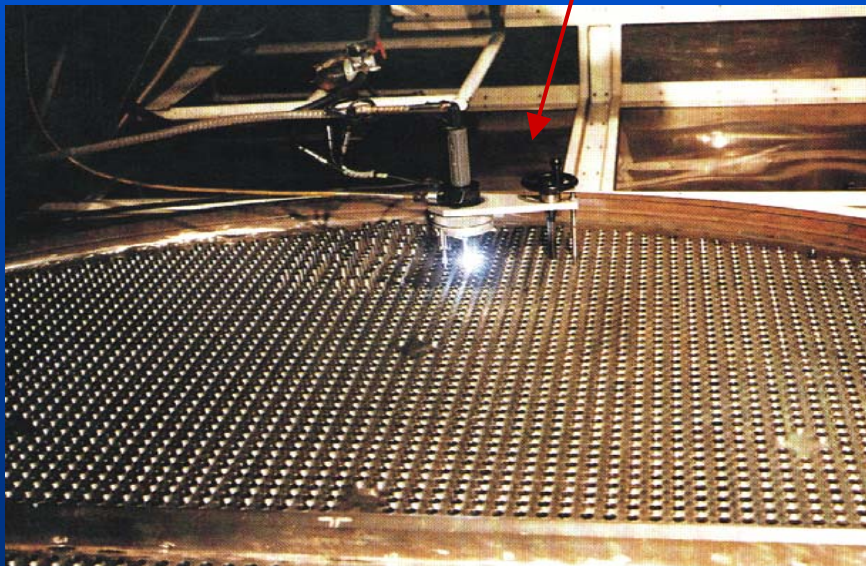
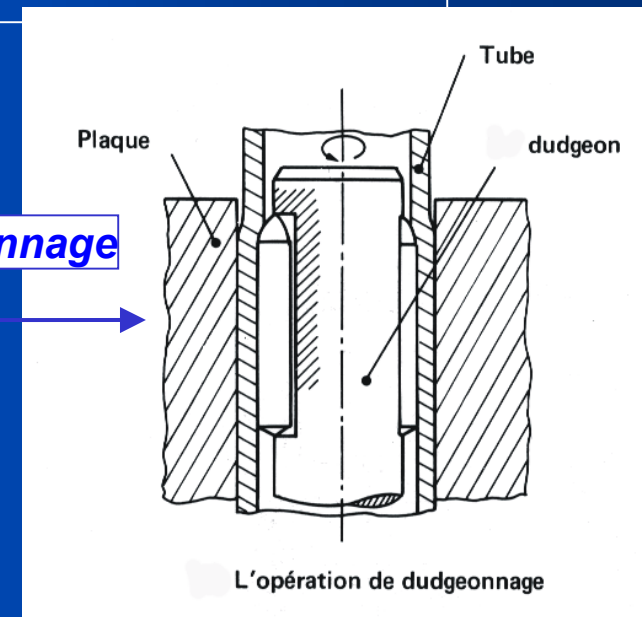
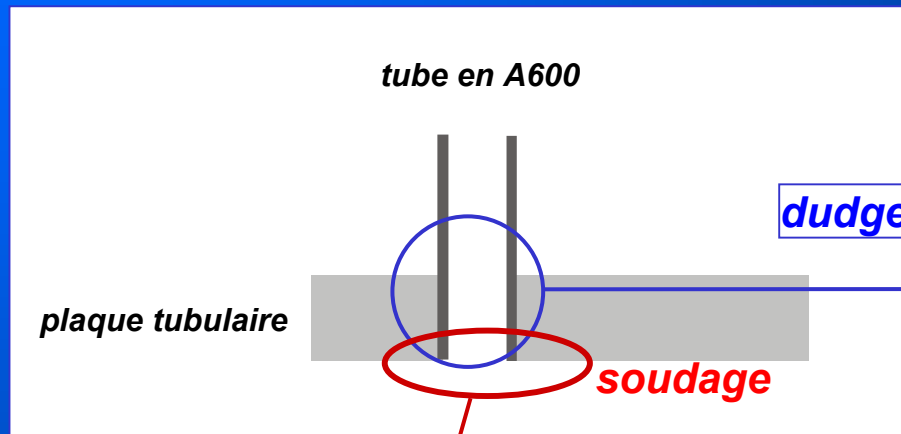


circuit primaire



générateur de vapeur

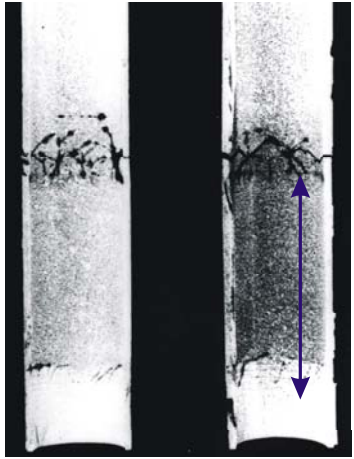
Les tubes (en alliage 600, base Ni) et où circule l'eau primaire, sont sertis par « dudgeonnage » dans la plaque tubulaire (en acier faiblement alliés du type 16MND5) puis soudés.



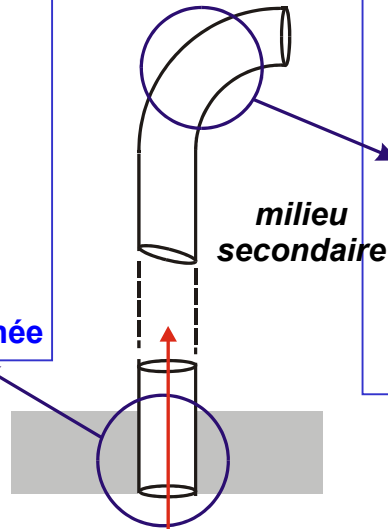
L'opération de dudgeonnage entraîne une forte déformation du métal, d'où l'apparition de très forte contraintes internes au niveau du col donné au tube.

Il en est de même pour l'opération de cintrage des tubes destinées a les courber.

zones sensibles à la corrosion sous contrainte :
- zones dudgeonnées
- cintres

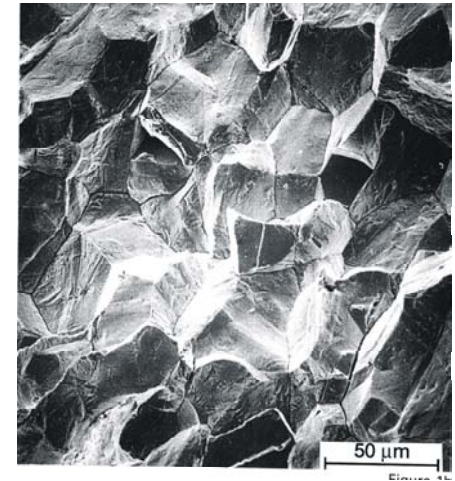


zone dudgeonnée

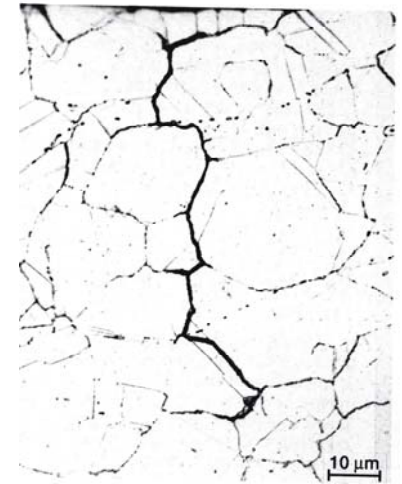


cintre

mise en évidence des contraintes résiduelles en peau externe de tubes après essais de 24h dans du MgCl2 bouillant à 155°C



Observation en MEB
(intérieur de la fissure)

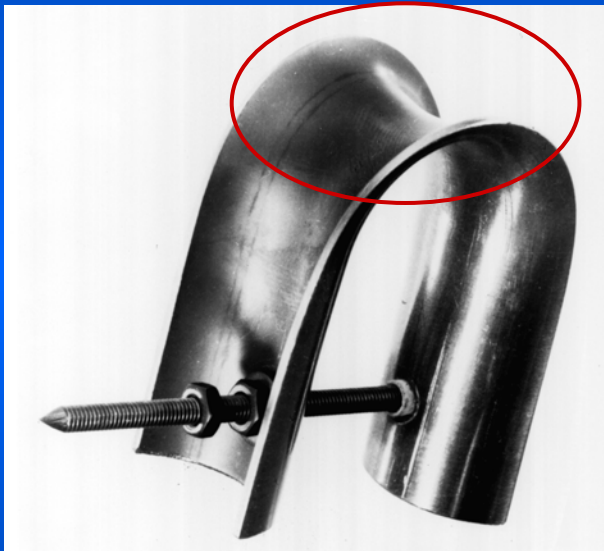
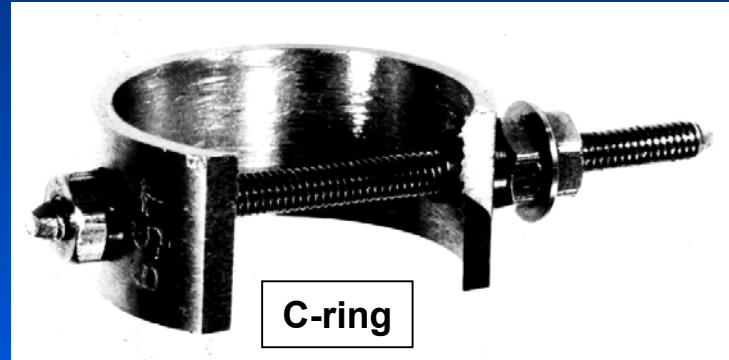


micrographie optique
(fissures intergranulaires)

Fissuration par corrosion sous contrainte de l'alliage 600 en milieu primaire (eau + lithine + acide borique + hydrogène dissous, 300°C, 155 bar)

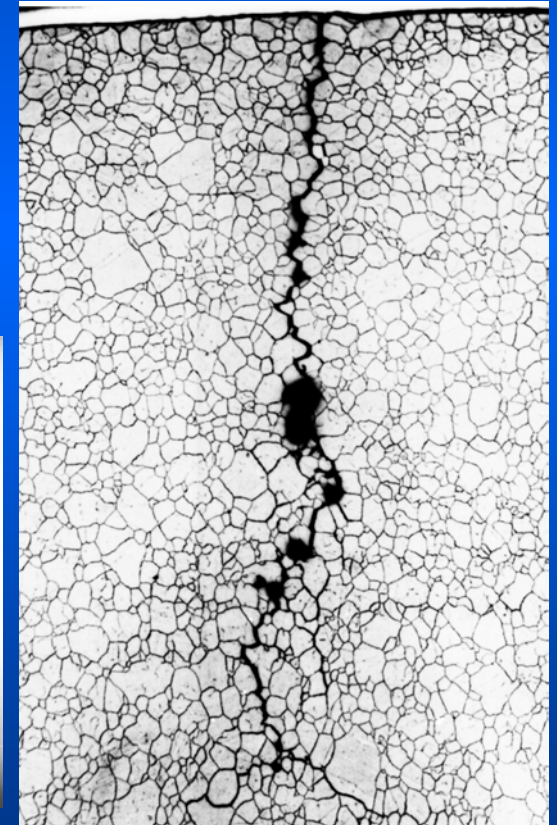
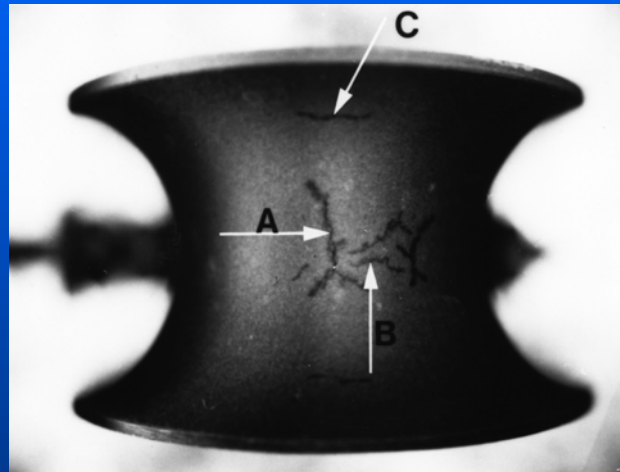
Éprouvettes de test de la corrosion sous contrainte

concentration de contraintes résiduelles



selle-de-cheval

après essai :
apparition de fissures



(documents EDF)

Paramètres influençant la SCC

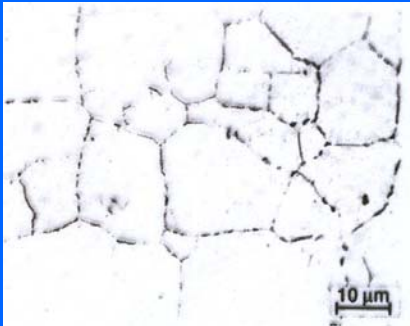
- contrainte et vitesse de déformation

la contrainte modifie le temps à fissuration (incubation) mais le paramètre important serait la vitesse de déformation et plus particulièrement la vitesse de déformation locale aux joints de grains

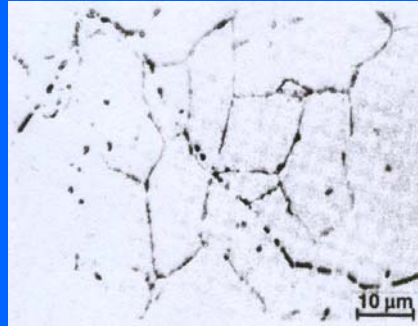
- milieu eau pure ou caustique (modifie le temps à fissuration)

- hydrogène
- milieu primaire des REP
 - rôle très néfaste
 - diminue le temps à fissuration en milieu primaire
 - mais assez complexe en milieu caustique

- microstructure la sensibilité à la SCC est plus forte lorsque les carbures sont intra (ou trans) granulaire



Précipitations de carbures intergranulaires



Précipitations intergranulaires et intragranulaires faibles (ancien réseau de grains)



fortes précipitations de carbures intragranulaires

augmentation de la sensibilité à la SCC →

Remèdes

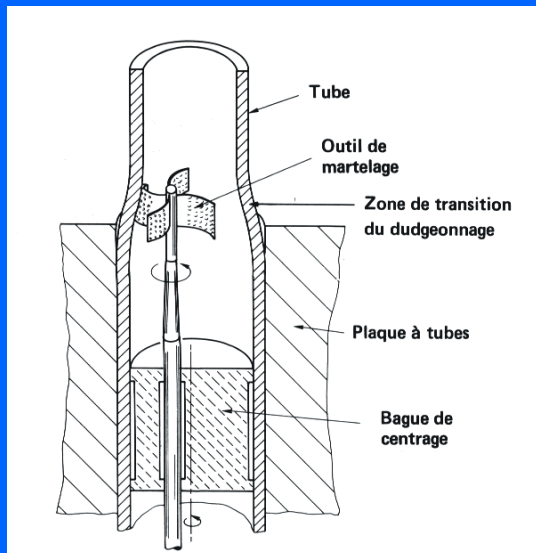
préventifs

traitement thermique des cintres

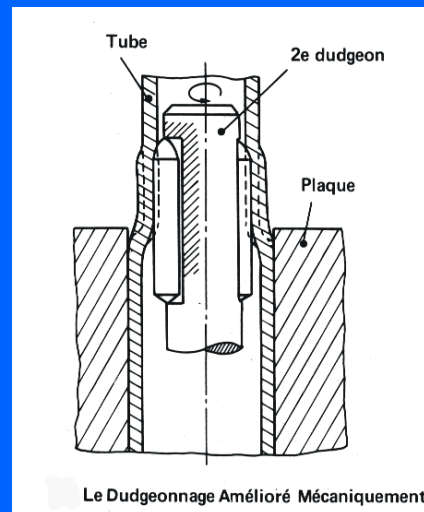
Un traitement thermique 12h-700°C, permet de réduire le niveau des contraintes résiduelles (<50 MPa)

détensionner le tube après dudgeonnage

(introduire de contraintes de compression)



modifier le dudgeonnage



changer d'alliage

- alliage 690 sur les REP français (palier N4*),
- A800 sur les REP allemands

	Cr	Ni	Fe
A600 (NC15Fe)	16	74	8
A690 (NC30Fe)	29	60	9
A800 (Z2NC34-22)	21	33	43

tubes fissurés

- on les bouche
- on change le GV...

Conclusions

Les phénomènes de corrosion et de dégradation des matériaux sont complexes, coûteux et peuvent conduire à la ruine d'installations Industrielles ou autres...

Il existe différentes méthodes pour s'en prémunir :

- revêtements protecteurs métalliques et non-métalliques**
- utilisation d'alliages résistants (aciers inoxydables, Al, Ti...)**

Si les exemples précédents concernent exclusivement des matériaux métalliques, tous les autres types de matériaux (céramiques, polymères...) sont également concernés.

Les exposés suivants vont l'illustrer.

Merci pour votre attention...



et maintenant passons à la suite !