

Corrosion

A. DENOIRJEAN

Chargé de Recherche CNRS

Après de contrôle

Octobre 2001

Généralités (1/2)

Corrosion : Dégradation, altération de matériaux

la dégradation
Retour des métaux sous formes naturelles en oxydes, sulfures ou carbonate *2 cas :*

- ⇒ Oxyde protecteur (*protect à la corrosion*)
- ⇒ Disparition totale

Etude de la corrosion nécessite :

- ⇒ Chimie
- ⇒ Electrochimie
- ⇒ Métallurgie
- ⇒ Physique
- ⇒ Thermodynamique
- ⇒ *Cinétique*

Représente un coût

- ⇒ financier : 2.5 % du PNB en France
- ⇒ Environnemental : pollution lors de rupture de canalisation, réservoir
- ⇒ humain : accident lié à la corrosion

Généralités (2/2)

Corrosion provoque

- ⇒ arrêt intempestif de l'outils de production pour entretien ou réparation de pièce corrodée
- ⇒ chute de rendement liée par exemple à l'obstruction de canalisation de chauffage par les produits de corrosion
- ⇒ Contamination de l'environnement nécessitant la dépollution du site
- ⇒ Surépaisseur nécessaire pour assurer une durée de vie prenant en compte la vitesse de corrosion

INTRODUCTION

INTERACTIONS CERAMIQUE/METAL

CORROSION

CARACTERISATION ET CONTROLE

Interactions Céramique - Métal

INTRODUCTION

- L'interaction céramique/métal est à éviter
- L'interaction céramique/métal est recherchée

L'interaction céramique/métal est à éviter

- Corrosion des matériaux réfractaires en métallurgie par le métal liquide

- * poches de coulée
- * busettes
- * revêtements hauts fourneaux, convertisseurs, ...

- Pollution des métaux alliés par la dissolution des réfractaires dans les métaux liquides

- Elaboration de composites fibreux à matrice métallique

ex : gilet feu-balle, on doit entourer les fibres d'une résine pour éviter les bulles *

- * imprégnation en phase liquide

↳ dissolution progressive des fibres dans la matrice

il doit y avoir légère corrosion

L'interaction céramique/métal est recherchée

- Liaison céramique/métal

ex : 1 anse de
four jointe de
verre et le métal

- * passages étanches, hublots
- * sortie isolante de contacts électriques de tubes RX de puissance (verre/métal)
↳ interphase de type vitreuse

- Dépôt métallique sur céramique

- * encre (W, Mo) sur substrat AlN
↳ aluminate de Ca fusible

- Dépôt céramique sur métal besoin d'une certaine corrosion entre la céramique et le métal ⇒ interphase
⇒ amélioration des propriétés de surface entre les 2 ?

- * barrière thermique
- * barrière anti-corrosion
- * revêtement anti-usure
↳ accrochage mécanique
↳ réactivité

- Emallage des tôles

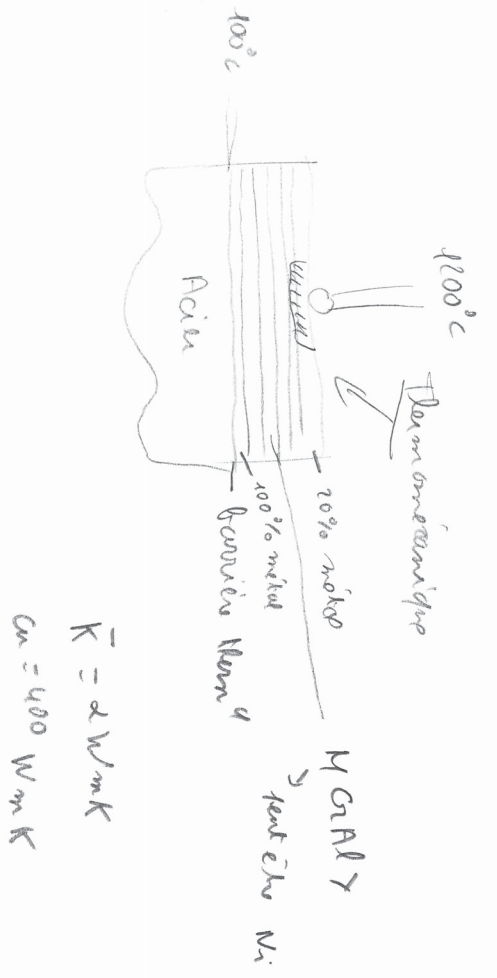
ex : Ca vanadate

- * revêtement anti-usure
- * qualité d'aspects

dépôt céramique - métal

- Frittage des cermets

↳ AlN - Mo : n° entre leurs oxydes
↳ phase fusible



de vieillissement et sensible au calcium et au magnésium.
 On s'occupe de "douce" à la place de un ingénieur.

Gaine Norm 4 ; peut être
 un exemple de la ligne de terre.
 Au bout d'1 certain temps ça s'écaille tout

TENSION SUPERFICIELLE
&
MOUILLABILITE

I- TENSION SUPERFICIELLE et MOUILLABILITE

A/ Energie et tension superficielles

Energie superficielle

Surface = discontinuité du matériau σ a de l'E

Thermodynamiquement

Surface = défaut

On lui associe une enthalpie libre d'excès G^{xs}

= enthalpie libre de surface

si A aire de l'interface considérée

G^{xs}

$\sigma = \frac{G^{xs}}{A}$ = enthalpie libre spécifique de surface

Unité : $J/m^2 \sim Nm/m^2 \sim N/m$
(erg/cm^2 , $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$)

Tension superficielle γ

Physiquement

Travail réversible nécessaire pour augmenter la surface d'une unité d'aire.

Thermodynamiquement

$$\gamma = \left(\frac{\partial G^{xs}}{\partial A} \right)_{TPn}$$

\Rightarrow à T et P constantes

$$\sigma = \gamma + \sum \mu_i \Gamma_i$$

potentiel chimique de l'élément i excès en surface de l'élément i par unité d'aire

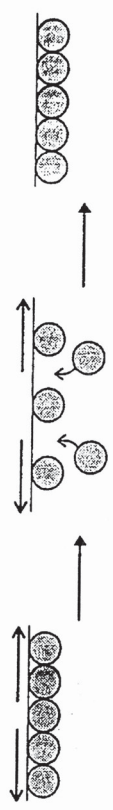
$$\Gamma_i = \frac{-d\sigma}{RT d \ln c_i}$$

$\sigma = \gamma + (\text{terme/anisotropie})$

* Corps pur (S ou L), surface peu courbée

$$\Gamma_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \sigma = \gamma$$

* Liquide *mobilité des molécules*



Augmentation d'aire par étirement

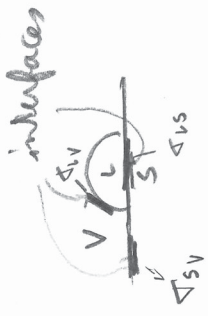
$$\gamma = F / L \quad \text{Unité : N.m}^{-1} \quad (\text{dynes/cm, 1 dyne} \cdot 10^{-5} \text{N})$$

- écoulement visqueux
 - ⇒ contraintes isotropes compensées
 - ⇒ aire créée occupée par des atomes
- ↳ $\sigma = \gamma$

* Solide

- pas d'écoulement visqueux possible
 - contrainte de surface non isotrope (tenseur)
 - E^{ie} de surface = f(de l'orientation cristalline)
- (de l'histoire thermique et mécanique)*

Pour plus de commodités on assimile γ et σ
et on utilisera une seule notation σ .



Tension interfaciale

Chaque fois que l'on a une interface ij on parle de tension interfaciales σ_{ij}

i et j étant des phases Liquide, Vapeur ou Solide

σ_{sv} } Tension superficielle de la phase condensée i
 σ_{lv} } en équilibre avec sa propre vapeur

σ_{sl}) Tension interfaciale

des grandeurs scalaires car c'est l'opposé qui demande de \ominus d'E

----- Liquide il y a toujours une certaine énergie
 ----- Solide d'attraction entre les 2 phases, d'où

$$\sigma_{sl} < \sigma_{sv} + \sigma_{lv} \quad \text{toujours}$$

B/ Equation de Young et mouillabilité

1. Equation de Young

Contact Solide-Liquide
à l'équilibre.

* Forme de la goutte

tend à minimiser l'énergie libre du système

elle est soumise à 2 forces.

→ forces capillaires (qd elle est au rien) fait la courbure.

→ force de la pesanteur tendent à écraser la goutte.

* Surface libre du liquide

à l'équilibre thermodynamique

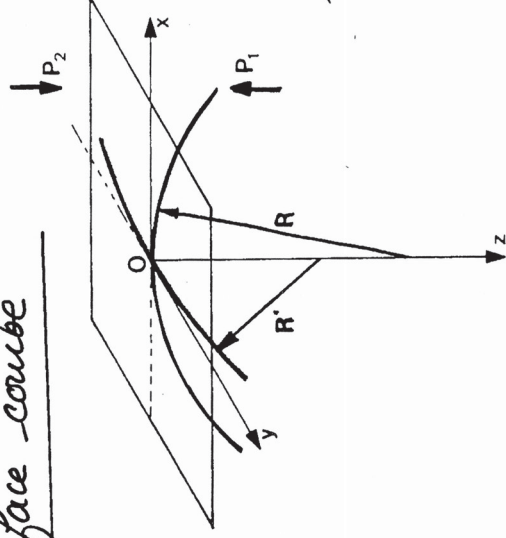
courbure de la surface : donnée par la loi de Laplace

RAPPELS

• Surface plane, séparant 2 fluides

$$P_1 = P_2$$

• Surface courbe



Surpression
 $\Delta P = P_1 - P_2$

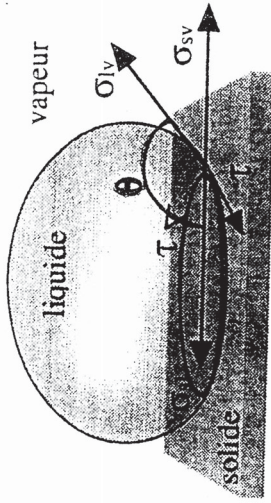
• $P_1 > P_2$

• $\Delta P = P_1 - P_2 = \sigma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)$

LAPLACE

* **Ligne triple :**

point de rencontre des trois phases



$\sigma_{sl}, \sigma_{sv}, \sigma_{lv}$ sont reliés par l'angle θ : angle de mouillage.

- tangentes aux interfaces qu'elles caractérisent
- s'équilibrent sur l'axe horizontal

⇒ Equilibre mécanique au point triple

$$\sigma_{sv} - \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cos(\pi - \theta) = 0 \quad \text{Young (1804)}$$

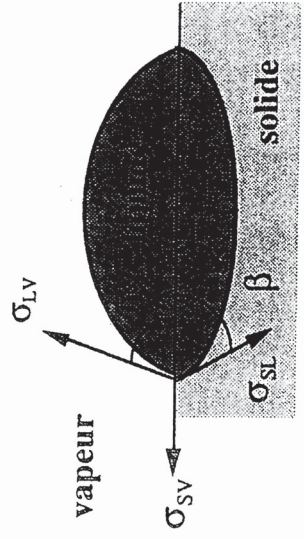
$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}}$$

Conditions idéales requises

- coplanéité des vecteurs tension
- surface du solide plane, lisse, indéformable
- solide homogène
- pas de réactivité entre les phases S, L, V

⇒ jamais vérifiée expérimentalement de façon très rigoureuse

S'il y a réactivité

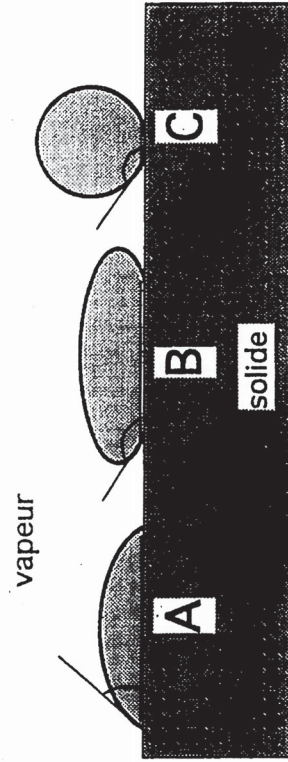


$$\sigma_{sv} - \sigma_{sl} \cos \beta - \sigma_{lv} \cos \theta = 0$$

θ : angle de contact

expérimentalement mesurable

- * $\theta < \pi/2$ Caractère mouillant
- * $\theta > \pi/2$ Caractère non mouillant



Pouvoir d'étalement

→ Etalement

→ Système hors équilibre

? - caractérisé de mouillabilité à l'équilibre

→ $S = \sigma_{SV} - (\sigma_{SL} + \sigma_{LV})$

= aptitude à l'étalement

= aptitude du Système à passer

d'1 face SV à (1 face SL + 1 face LV)

→ $S < 0$ - mouillage partiel

$S > 0$ - mouillage total = le L. s'étal

• Un liquide s'étale d'autant mieux que S a une valeur élevée

• De façon générale = $\sigma_{SV} < \sigma_{LV} < \sigma_{SL}$

$$S = \sigma_{SV} - (\sigma_{SL} + \sigma_{LV})$$

\downarrow fort \downarrow faibles
 $\gg 0$

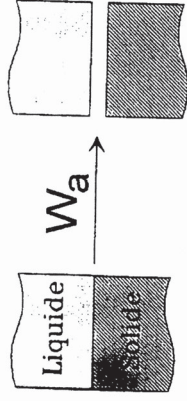
Rôle des tensioactifs

<u>Fer</u>			
• σ_{SV}	(Ar - 1648K)	2400 erg cm ⁻²	(10 ⁻⁷ 10 ⁴) J m ⁻²
• σ_{LV}	(Ar - 1536°C)	1788 dynes cm ⁻¹	(10 ⁻⁵ 10 ²) N m ⁻¹
	+ 0,1 % at O	1300	

Travail d'adhésion (Dupré)

W_a

- Interaction SL décrite en terme d'énergie
- Energie nécessaire par unité de surface pour séparer l'interface SL, de façon réversible



- l'interface SL est remplacée par 2 interfaces, SV et LV à l'équilibre

Wa : bilan thermodynamique de la transformation

$$W_a = (\sigma_{SV} + \sigma_{LV}) - \sigma_{SL}$$

$$W_a = \sigma_{LV} (1 + \cos\theta)$$

grandeurs mesurables

C/ PARAMETRES INFLUENCANT LE MOUILLAGE

1/ Composition chimique des surfaces

Système multiphasé → surfaces et interfaces
→ Enthalpie libre G ↗

Pour abaisser l'enthalpie libre, un moyen :

→ soit ségréger un composant d'une phase condensée

→ soit adsorber des atomes de gaz, *pour éliminer le* tensioactifs

↳ importance de la composition chimique des phases du système

Atmosphère - Pression partielle d'oxygène

composant tensioactif de l'atmosphère

- sa pression partielle
- son adsorption
- sa solubilité dans le métal liquide L

↓ T *influence par la Φ*

- s'adsorber à la surface de L
- se dissoudre dans L
- réagir avec S à l'interface

↓

Modifications de σ_{ij} et θ

Oxygène il peut agir soit

↗ formation d'une couche d'oxyde
?
↘ solubilisation dans le métal liquide

↳ effet d'une impureté

↳ σ_{LV} et σ_{SL}

↗ Caractère mouillant

Impuretés dans les phases condensées - Eléments d'addition

Des les métaux on a :

→ σ_{LV} élevée

→ mouillage très sensible à la présence d'impuretés d'ajouts

* **Tendance générale** $\searrow \theta$

* **Intérêt des éléments d'addition :**

- bonne mouillabilité des métaux

- sans pour autant une forte réactivité

↳ Elaboration de liaison céramique-métal, assemblage, composites

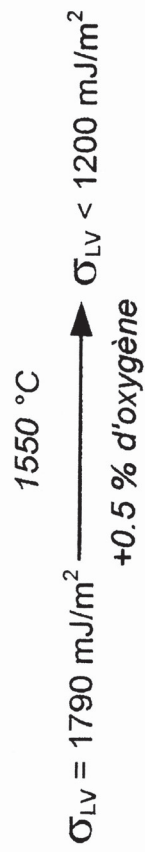
* **éléments tensioactifs courants :** O, Ti, Si

EXEMPLES

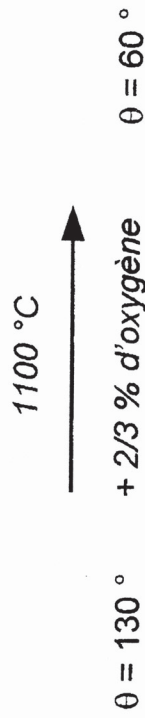
a/ Oxygène

à faibles concentrations dans Fe, Ni, Ag et Cu

Fer liquide pur



Cu/Al₂O₃



Au/Al₂O₃

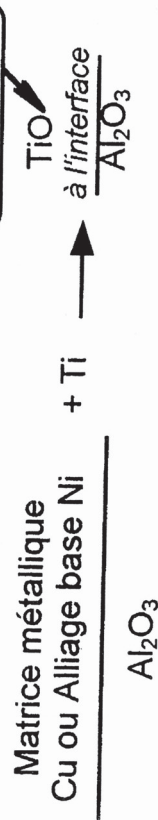
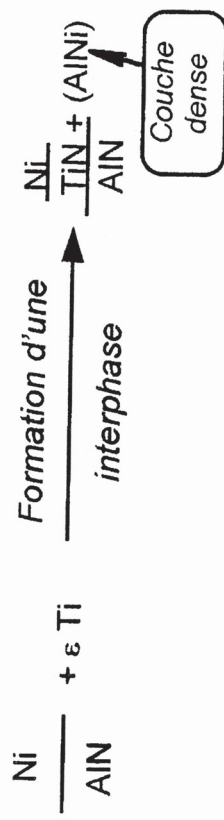
Stable (θ et W_a constant) quelque soit P_{O_2}
oxygène n'intervient pas dans l'ordre de
+4 de coefficient.

b/ Titane

- grande affinité pour C, N et O

- aptitude à former des alliages avec d'autres métaux

⇒ $\theta \searrow$ dès 1% d'ajout



c/ Autres éléments (Al, Mo, Zr, Si, Li)

2/ Etat de surface du solide

Rugosité de surface

* $\theta_{\text{surface polie}} \neq \theta_{\text{surface rugueuse}}$

* Rugosité \Leftrightarrow augmentation de surface réelle

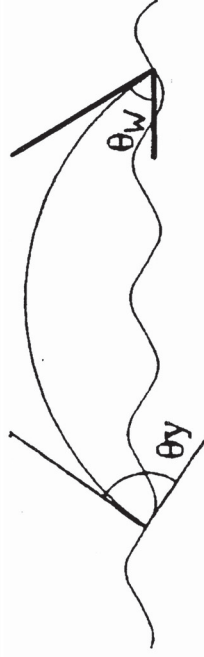
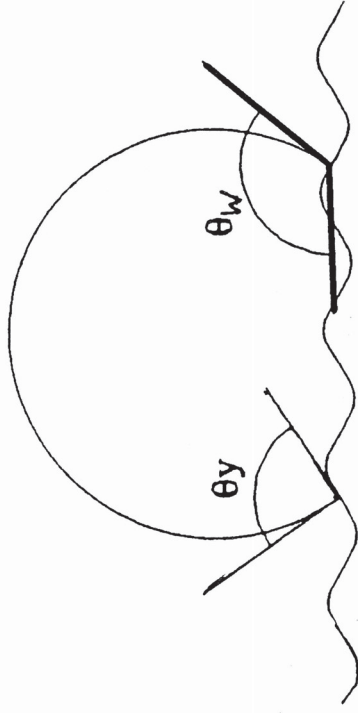
si les défauts sont petits et uniformément répartis

Coefficient de rugosité R (Wenzel 1936)

$$R = \frac{\text{aire surface rugueuse}}{\text{aire surface géométrique}} = \frac{\cos \theta_w}{\cos \theta_y} > 1$$

θ_y = angle thermodynamique prévu par Young
(Surface plane)

θ_w = angle macroscopique mesuré
sur une surface rugueuse

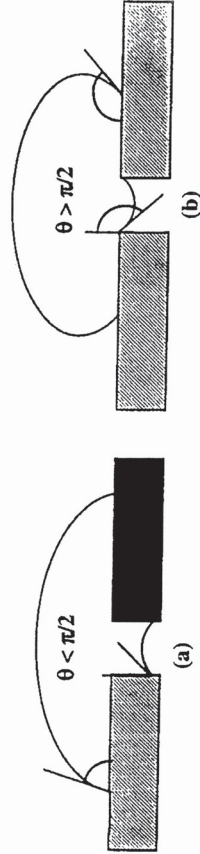


Rugosité particulière : la porosité

- * Liquide mouillant
- ≈ points d'ancrage de la goutte (pénétration capillaire)

- * Liquide non mouillant

Influence faible si σ_{LV} élevée

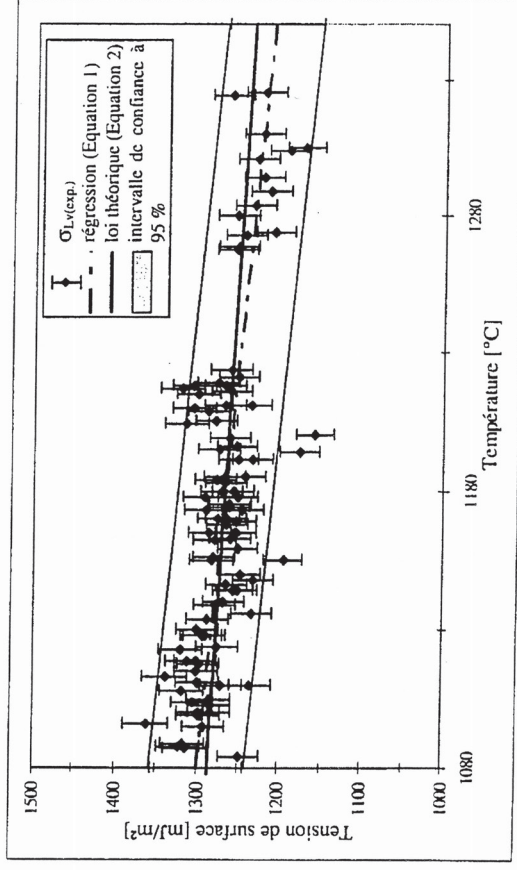


3V Température

- modifie les paramètres physiques
- masse volumique du liquide,
- paramètre de maille de la céramique

→ rôle essentiel :

diminution linéaire de σ_{LV} quand $T \uparrow$



Evolution de la tension de surface du cuivre sous vide.

loi expérimentale

$$\sigma_{LV} = \sigma_{LV}^{OK} - CT$$

ESSAI DE CORROSION
&
DETERMINATION PRACTIQUE
DES PARAMETRES DE
MOUILLAGE

II-

ESSAI DE CORROSION

ET

DETERMINATION PRATIQUE DES PARAMETRES

DE MOUILLAGE

A/ Essais de corrosion

- * essais en creuset on met le mécanisme des le creuset.
Mise en oeuvre rapide on compte et on mesure.

- * méthode des doigts plongeurs

Plus sophistiquée, mais plus de degrés de liberté

→ étude au point triple SLV
(~ attaque la plus sévère)

→ mode statique
mode dynamique

→ analyses après coup
→ possibilité de cinétiques de dissolution

Annexe 7

Four MGR-E

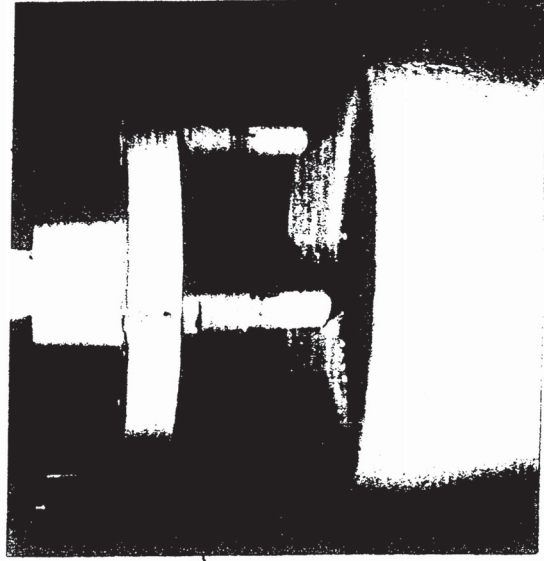
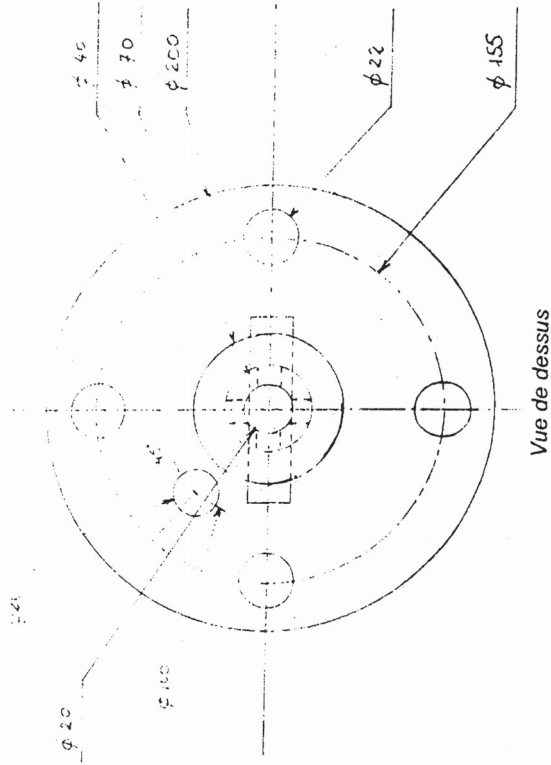


photo MGR-E après un essai de corrosion

1 Corrode Réf.
3 Corrodes EPR.

↳ étude relative de l'attaque à la corrosion

↳ valeur corrode déterminé par immersion dans un bain de Hg

$$MGR_i = \frac{V_{corde}^{ref}}{V_{corde}^{i}} \times 100$$

$$MGR_i > 100$$

↳ corrode - Vite que ref

$$MGR_i > 100$$

↳ corrode + Vite que ref

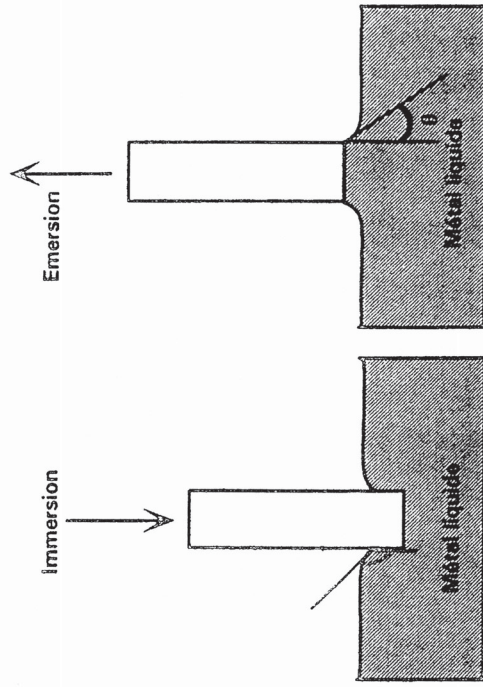
↳ vitesse moyenne qu'on a de corrosion

$$V = \frac{V_0 - \sqrt{V_0^2 - \frac{V_{max}^2}{\Delta t}}}{\Delta t}$$

B/ Détermination pratique des paramètres de mouillage

mouillage

1/ Méthode d'immersion - émergence W_a, θ, σ_{LV}



* tension d'adhésion à l'émergence

÷ W_a

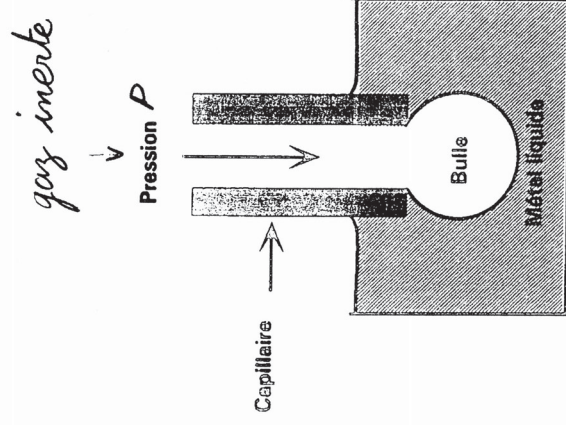
* Profil du liquide au contact

→ angle mouillant ou non mouillant θ

↳ σ_{LV}

2/ Pression maximale de bulle

→ Détermination de σ_{LV}



$$\sigma_{LV} = f(P_{max}, r, \rho)$$

Choix de la méthode

- Moyens de mesure de θ et σ_{LV} (ambiante) :
 - réactivité faible
 - équipement relativement simple
 - manipulations possibles
 - Cas des métaux : point de fusion
 - réactivité
 - réfractaires et isolation
 - manipulation limitée
- ⇒ goutte posée

3/ Goutte posée

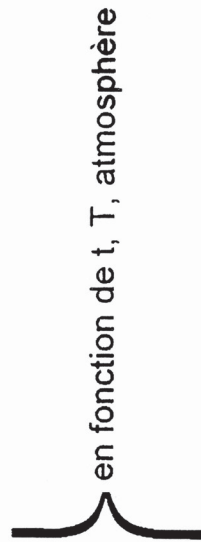
* la plus utilisée car simple à réaliser,

* consiste à étudier le profil d'une goutte sur un substrat

* mesure de θ ,

- σ_{LV} ,

- W_a



bonne des

* informations sur la tenue à la corrosion

- mouillabilité des systèmes

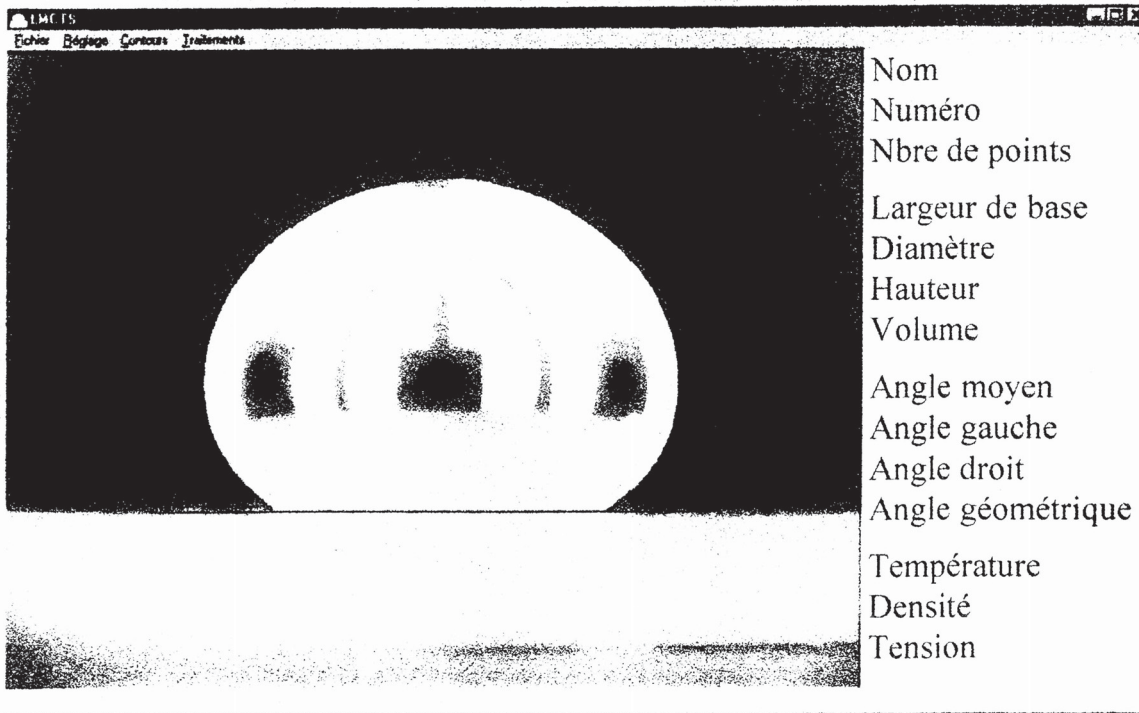
- pénétration capillaire

- produits de réaction

Pb : * quantité de métal très faible

* possibilité de saturation du métal donc ralentissement de la réaction avec le substrat

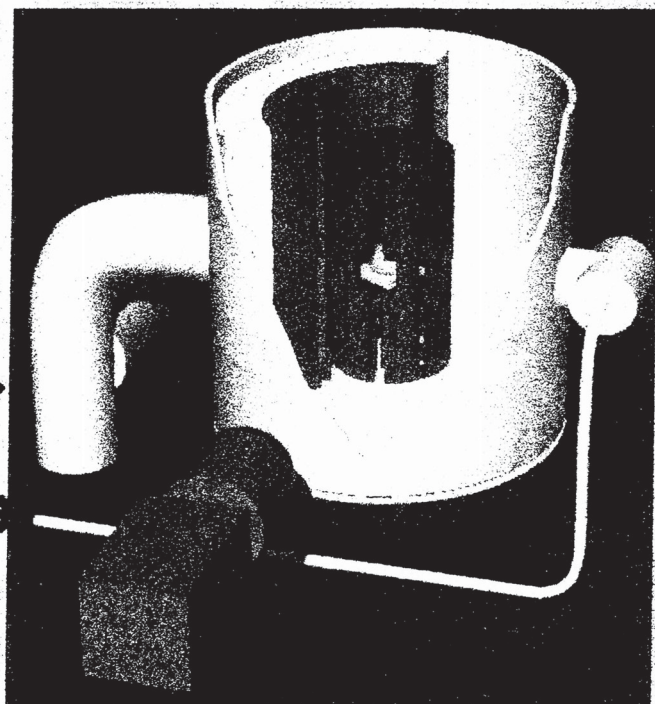
Outil d'exploitation



Dispositif expérimental

Four étanche :

- $T \nearrow 1650\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Atmosphère réductrice
- Vide : $P \approx 10^{-2}\text{ Pa}$ →
- Gaz neutre (Ar, N_2) →
- Hublots - Caméra



Détermination expérimentale de W_a

Goutte posée

- Taille de la goutte
 - Rayon de quelques mm
- Préparation de la céramique
 - état de surface, propreté
- Dispositif
 - haute température, atmosphère inerte
- Outil d'exploitation
 - acquisition et traitement du profil de la goutte

Détermination expérimentale de W_a

Goutte posée

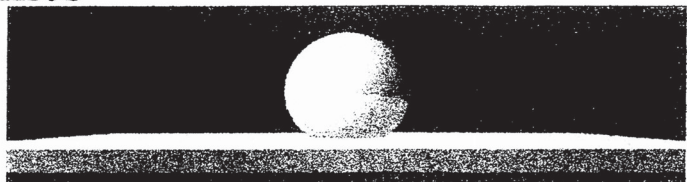
- Taille de la goutte
 - capillarité : $\alpha \cdot \sigma_{lv} \cdot r^2$
 - pesanteur : $\alpha \cdot \Delta\rho \cdot g \cdot r^4$
- ↳ configurations extrêmes

○ régime capillaire

⇒ mesure de θ

○ régime de pesanteur

⇒ mesure de σ_{lv}

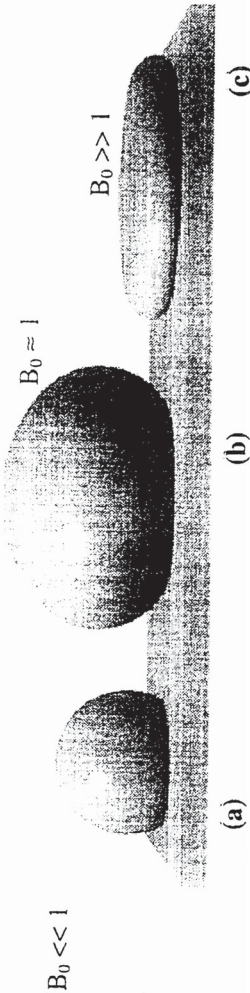


Exploitation des profils de goutte

→ Choix de la configuration / forme de la goutte

$$\frac{E^{\text{ie surface}}}{E^{\text{ie pesanteur}}} \approx \frac{\sigma_{LV}}{\Delta \rho g r^2} = \frac{1}{Bo} \rightarrow \text{critère de Bond}$$

il faut que $E_{\text{surf}} \text{ doit } \dot{=} \dot{=} E_{\text{pesanteur}}$



Forme des gouttes en fonction de la taille de la goutte .

r petit

$\Delta \rho$ grand

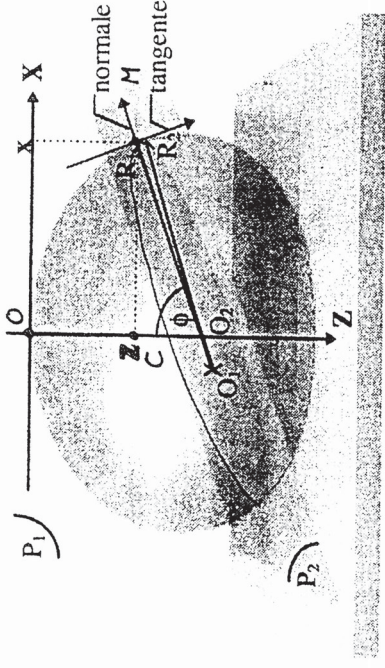
ou

r grand

capillarité

pooids

- γ, ρ tension de surface et masse volumique du liquide,
- g accélération de la pesanteur,
- z distance verticale du point par rapport au sommet,
- R_1, R_2 rayons de courbure principaux, dans les plans de coupe P_1 et P_2 centrés sur O_1 et O_2 (O_2 est sur l'axe de symétrie¹⁵).



Représentation des variables des équations de Bashworth et Adams.

$$P_M = P + \Delta P_M = P + \sigma_{LV} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

$$P_0 = P + \Delta P_0 = P + \sigma_{LV} \frac{2}{b} \quad (R_1 = R_2 = b)$$

$$P_c = P_0 + \frac{mg}{S} = P_0 + \rho g z$$

$$= P_M$$

Laplace $\Rightarrow \sigma_{LV} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{2 \sigma_{LV}}{b} + \rho g z$

$$x = R_2 \sin \phi$$

$$\Rightarrow \sigma_{LV} \left(\frac{1}{R_2} + \frac{\sin \phi}{x} \right) = \rho g z + \frac{2\sigma_{LV}}{b}$$

$$\times \frac{b}{\sigma_{LV}} \left(\right)$$

$$b \left(\frac{1}{R_1} + \frac{\sin \phi}{x} \right) = \rho g z \frac{b}{\sigma_{LV}} + 2$$

$$\boxed{\frac{b}{R_1} + \frac{b}{x} \sin \phi = \beta \frac{z}{b} + 2}$$

BASHWORTH
et
ADAMS
(1883)

Eq⁰ décrivant le profil de la goutte posée

$$\text{avec } \beta = \frac{\rho g b^2}{\sigma_{LV}}$$

facteur de forme.

↳ Résolution approchée

Tables $\cdot \frac{x}{b}$ et $\frac{z}{b} = f(\phi)$ pour une valeur de β

Calculs numériques

→ Comparaison du profil expérimental à un contour généré par calcul, à partir des tables de Bashwath et Adams

→ Algorithme de Butler et Bloom :

- incrémente successivement les valeurs de b et β à partir de valeurs initiales déduites des dimensions de la goutte et des tables de B&A
- \Rightarrow nécessite un contour net au sommet de la goutte
- $\Delta \sigma_{LV} = 5\%$

Calcul de θ

- à la base de la goutte

\approx pente de la tangente à la surface du liquide au point de raccordement

θ droite

θ gauche

- $\pm 1^\circ$

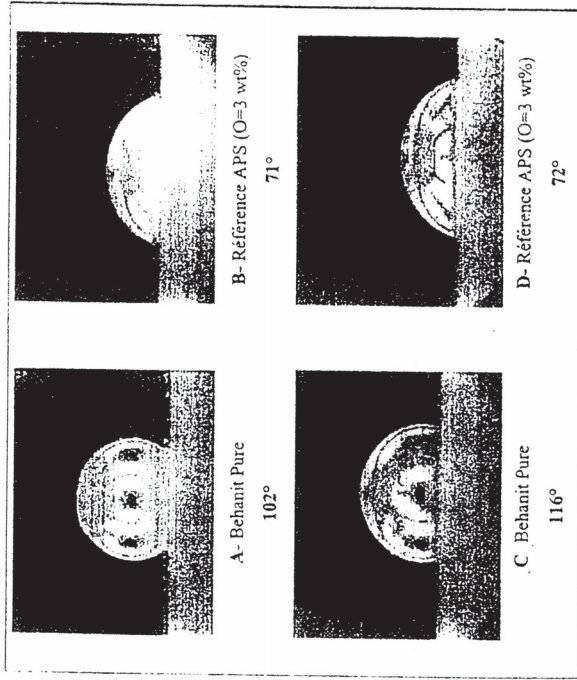


Figure VII-3- Mesure de la mouillabilité sur les substrats alumine (A,B) et zircone yttrée (C,D) à 1515°C. -

Augmentation du caractère mouillant
de la goutte par présence de TeO
au sein du liquide

4/ Goutte pendante

→ mesure de σ_{LV}

* analyser la forme d'une goutte pendant au bout d'un capillaire

* intermédiaire entre 2/ et 3/

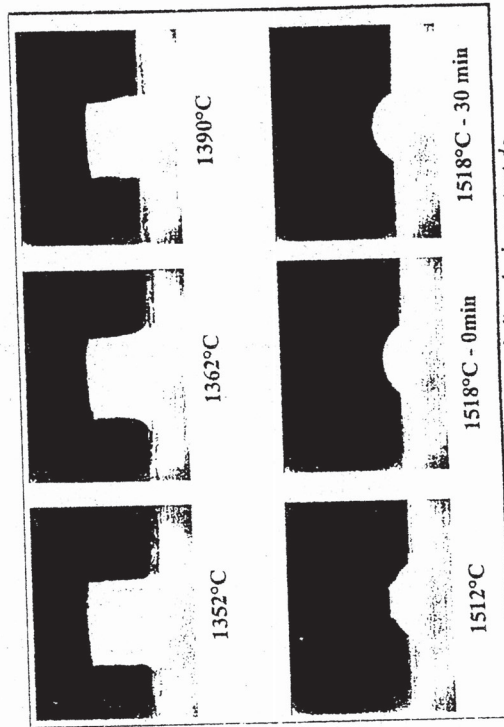


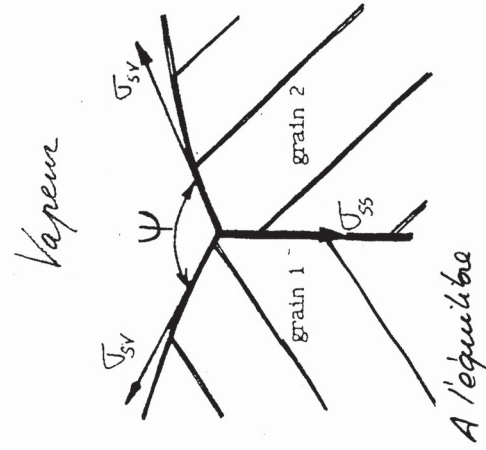
Figure VII-6 - Evolution de l'angle de contact de l'échantillon 45Ar+5O2 sur zircone

diminution du volume de la goutte par pénétration capillaire

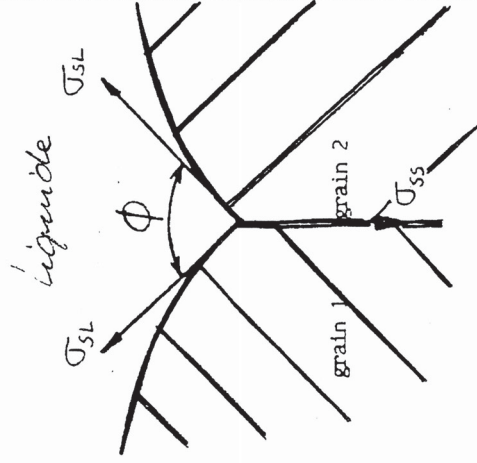
5/ Méthode des équilibres polyphasés

→ permet d'accéder à σ_{SL} (et σ_{SV})

- ① mettre en évidence un joint de grain
- ② mesurer les angles dièdres ψ_{Vapeur} et $\phi_{Liquide}$



$$\sigma_{SS} = 2 \sigma_{SV} \cos \frac{\psi}{2}$$



$$\sigma_{SS} = 2 \sigma_{SL} \cos \frac{\phi}{2}$$

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} \frac{\cos \frac{\phi}{2}}{\cos \frac{\psi}{2}} \quad (1)$$

• Young $\sigma_{SL} = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} \cos \theta$ dans (1)

