

SEANCE XXIV : DUREE DE VIE ET PROPRIETES DE SURFACE

A.-F. GOURGUES-LORENZON

INTRODUCTION

Parmi les exemples de durée de vie contrôlée par les phénomènes de surface, on trouve les phénomènes de fatigue (abordés dans un autre chapitre), de corrosion et de frottement/usure. Ce chapitre aborde les mécanismes physico-chimiques qui gouvernent le frottement et l'usure, ainsi que les différents types de corrosion les plus communément rencontrés. A partir de la description de ces mécanismes, les solutions d'amélioration des matériaux, qui passent par un meilleur contrôle de la microstructure, seront abordées. On trouvera dans le chapitre suivant un exemple d'application à la corrosion.

1 FROTTEMENT ET USURE

Les phénomènes de frottement et d'usure sont à l'origine de nombreuses défaillances et limitent la durée de vie de nombreuses pièces mécaniques. Ils sont étroitement liés à l'état de surface des matériaux, qui fait l'objet de la première section. Nous aborderons ensuite les phénomènes de frottement avant de nous intéresser aux mécanismes d'usure. Il est à noter que les propriétés de frottement et d'usure sont liées à un couple de matériaux (éventuellement assorti d'un lubrifiant) : ce ne sont pas des propriétés intrinsèques à un matériau.

1.1 DESCRIPTION D'UNE SURFACE LIBRE

Nous avons vu dans les premiers chapitres que les surfaces libres des solides figuraient parmi les interfaces de plus forte énergie : les atomes proches de la surface voient leur voisinage très perturbé. De nombreux mécanismes vont tendre à réduire cette énergie, en particulier par des modifications de topographie ou de composition chimique. Les propriétés des couches superficielles peuvent différer grandement de celles du matériau massif, ce qui implique le recours à des techniques d'analyse sophistiquées telle que la nanoindentation (essai de dureté sous très faible charge).

La topographie d'une surface peut se décrire par des familles d'ondulations, de période variable (depuis quelques nanomètres jusqu'à l'échelle de la pièce). On la caractérise par profilométrie, en déplaçant une pointe diamantée très fine sur la surface de l'échantillon. Une valeur typique de rugosité est de l'ordre de 1,5 μm après tournage fin, de 1 μm après rectification et de 0,2 μm après polissage mécanique. Les aspérités de surface jouent un rôle très important dans les phénomènes de frottement et d'usure ; réciproquement, la surface est remodelée par le contact avec d'autres surfaces solides.

La composition chimique du matériau proche de la surface peut être altérée par divers phénomènes, qui peuvent modifier les propriétés de frottement :

- Ségrégation d'éléments d'alliage ou d'impuretés, en particulier ceux de faible taille (C, N, O) ;
- Reconstruction : changement de structure cristallographique des premières couches atomiques ;
- Chimisorption de molécules d'eau, de composés organiques ou de divers composés chimiques liés à la manipulation des produits ;
- Formation de composés par réaction chimique (par exemple à partir des espèces chimisorbées) ou par mécanosynthèse (mechanical alloying), grâce au frottement des débris d'usure entre les deux solides en contact. La Figure 1 récapitule les couples d'éléments plus ou moins miscibles, qui présenteront des risques d'adhésion plus ou moins élevés.

A l'occasion d'un frottement prolongé entre deux solides, une couche dite « de transfert » peut se former à partir des débris et des produits de réactions chimiques (notamment d'oxydation) ; cette couche peut finir par isoler les surfaces l'une de l'autre, ce qui modifie à son tour les conditions de frottement.

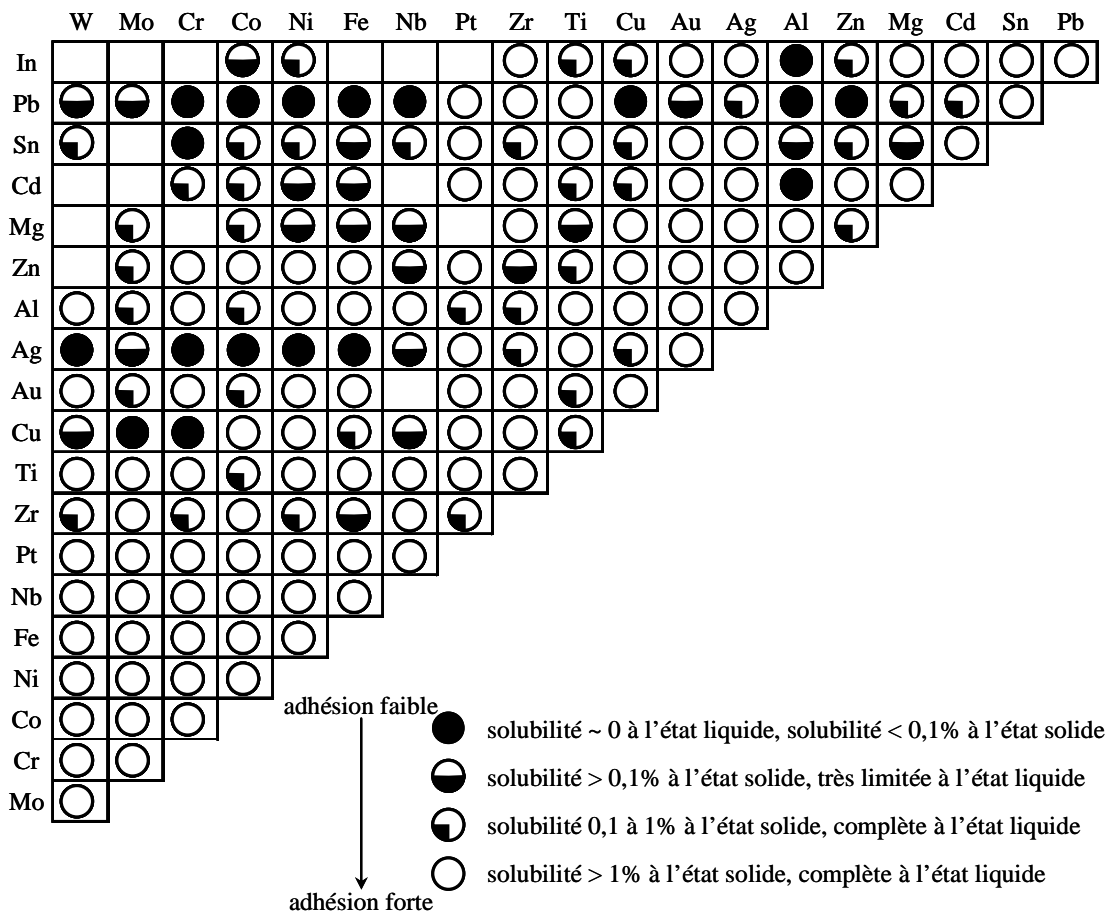


Figure 1 : Couplage entre surfaces métalliques en fonction des éléments chimiques, d'après [Larsen-Basse, 1992]

1.2. MECANISMES ET MECANIQUE DU FROTTEMENT

On considère deux matériaux solides dits « antagonistes », frottant l'un sur l'autre. Quelle que soit leur géométrie initiale, le contact a lieu sur une surface finie et non en un point. L'aire de contact dépend étroitement de la géométrie des surfaces antagonistes et des matériaux considérés. Le frottement à proprement parler fait appel à plusieurs phénomènes :

- l'adhésion entre les deux substrats (Figure 1),
- l'interaction mécanique entre les aspérités des deux surfaces,
- le labourage d'une surface par les aspérités de la surface de l'antagoniste,
- la déformation, voire la rupture des couches superficielles (par exemple : oxydes),
- l'intervention d'un « troisième corps », formé par les débris, qui s'interpose entre les deux antagonistes.

L'adhésion entre les deux substrats est le mécanisme dominant pour les métaux lorsque les surfaces sont très propres (essais sous vide poussé) et que des liaisons atomiques peuvent s'établir entre les deux matériaux. Le frottement entre deux métaux est d'ailleurs plus élevé sous vide que sous air, où les antagonistes sont recouverts d'une couche d'oxydes. On peut aboutir à des coefficients de frottement très élevés, du fait que les surfaces s'attirent lorsqu'elles sont très proches l'une de l'autre.

Dans le cas des métaux, l'interaction mécanique fait intervenir à la fois l'élasticité et la plasticité des deux matériaux ainsi que la ténacité de l'interface. Dans le cas des polymères l'interaction fait intervenir la viscoélasticité, ainsi qu'éventuellement la plasticité ou la dissipation par microfissuration locale.

Le frottement entre céramiques est encore une question ouverte : on attend peu d'adhésion (il faut mettre les « bons » ions les uns en face des autres pour les matériaux à liaisons ioniques) et peu de déformation

inélastique ; les coefficients de frottement peuvent cependant être élevés. Il faut donc étudier de plus près les mécanismes physiques qui gouvernent le frottement dans cette famille de matériaux.

Le troisième corps est en général un agglomérat de débris d'usure. Il intervient par indentation d'au moins une des deux surfaces et/ou par roulement entre les antagonistes.

1.3. MECANISMES D'USURE

Il existe de nombreux mécanismes d'endommagement des surfaces, dont par exemple :

- la modification de la microstructure, qui subit ici un traitement thermomécanique sévère et peut y répondre par un adoucissement, une transformation de phase, une recristallisation...
- la déformation plastique de la zone active, qui modifie la topographie de la surface ;
- la fissuration de la zone fortement déformée ;
- la perte de matière (usure),
- le gain de matière par transfert depuis la surface de l'antagoniste, qui peut générer une pollution ou un mauvais état de surface ;
- la corrosion

L'endommagement de la surface est le plus souvent synonyme de l'endommagement de la pièce, soit par perte de matière (érosion), soit par modification de la topographie, soit du fait des débris. Ce n'est pourtant pas toujours le cas (rodage des moteurs).

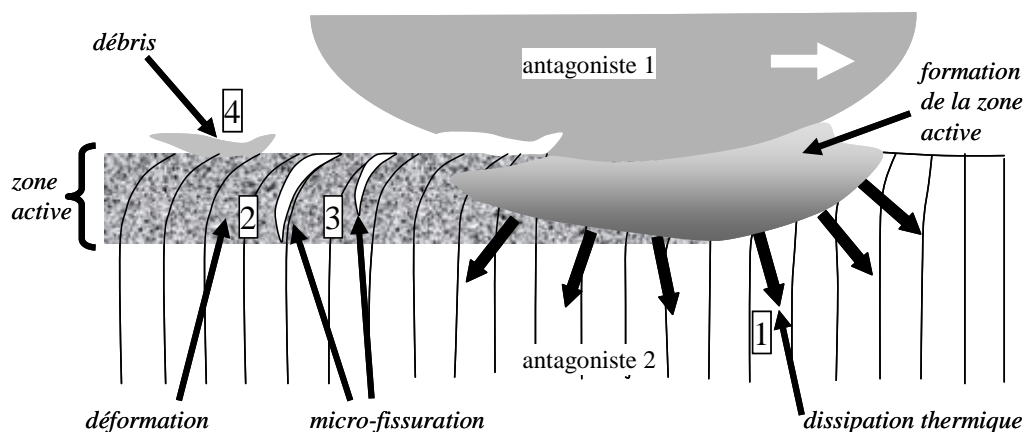


Figure 2 : Formation d'une couche active au cours d'un frottement. (1) : dissipation thermique ; (2) : déformations et/ou transformations de phase ; (3) : fissuration de la couche active ; (4) apparition de débris. D'après [Hogmark et coll. 1992]

Dans la plupart des cas, plusieurs mécanismes entrent en jeu ; l'élévation de température peut par exemple induire une oxydation des surfaces, ce qui crée des débris et modifie les conditions de frottement.

Amélioration de la résistance à l'usure

La connaissance des mécanismes de dégradation de la surface est nécessaire à l'amélioration du comportement à l'usure.

Si une déformation plastique est détectée, on tente d'abaisser les contraintes locales en-dessous de la limite d'élasticité de la zone active. On peut améliorer la lubrification, réduire l'effort normal à la surface de contact ou opter pour un matériau plus dur, au moins en surface. Des dépôts peuvent être réalisés pour obtenir des pièces résistantes à l'usure (donc très dures en surface) et tenaces (donc suffisamment déformables à cœur).

Si une fissuration fragile est détectée, il faut abaisser les contraintes locales en dessous de la contrainte à rupture de la zone active. Si un réseau de fissures est présent, on peut soupçonner de la fatigue thermique. Là encore il faut améliorer les conditions de frottement par une lubrification appropriée et un ajustement du chargement mécanique.

2 CORROSION

De même que pour le frottement, la résistance à la corrosion n'est pas intrinsèque au matériau. Elle dépend étroitement de l'environnement physico-chimique de celui-ci (pH, potentiel d'oxydo-réduction...), qui n'est pas nécessairement connu, en particulier lorsque la corrosion se produit en milieu confiné.

La corrosion coûte très cher : plusieurs points de croissance tous les ans ! On distingue généralement la corrosion par voie humide (en présence d'une solution) et la corrosion par voie sèche qui est due à des gaz agressifs. Dans cette section nous aborderons la corrosion uniforme, puis la corrosion localisée.

2.1 CORROSION UNIFORME

La corrosion uniforme se produit dans le cas des matériaux métalliques, lorsque la surface de la pièce est anodique et qu'une dissolution du métal est possible. Elle est évaluée en mm/an grâce à des tests normalisés. Elle conduit à une perte de section portante pour les pièces de structure, à une perte de cotes qui peut induire une perte d'étanchéité. Elle conduit aussi à relarguer des produits de corrosion parfois nocifs. Elle est régie par les lois de diffusion et de consommation correspondante de matière.

Deux attitudes sont possibles vis-à-vis de cette forme de dégradation. La première consiste à supprimer la corrosion en protégeant le métal à l'aide d'un revêtement (galvanisation des aciers) ou en ajoutant au milieu un inhibiteur de corrosion. On peut aussi appliquer un potentiel à la pièce de manière à la faire passer dans le domaine cathodique. C'est le cas des aciers faiblement alliés pour circuits de refroidissement. Au contact de l'eau, une telle mesure conduit cependant à une prise d'hydrogène qui peut être catastrophique pour la résistance à la rupture fragile si la microstructure du matériau n'est pas bien contrôlée.

En l'absence d'un matériau qui pourrait résister à la corrosion dans les conditions ci-dessus, on doit parfois se contenter de réduire la vitesse de corrosion à des niveaux acceptables, donc de laisser la pièce se consommer petit à petit. C'est le cas des cuves transportant des produits agressifs (tels que HCl) et des gainages de combustible des réacteurs nucléaires à eau sous pression : ces pièces subissent en effet une forte oxydation et une prise d'hydrogène (du côté de l'eau du circuit primaire) et une corrosion par les produits de fission (du côté des pastilles de combustible).

2.2 COURBES INTENSITE-POTENTIEL

La Figure 3 montre une courbe intensité-potentiel typique, qui est divisée en plusieurs domaines.

Dans la zone anodique, la corrosion est active à une vitesse élevée. On tentera toujours d'éviter d'utiliser les matériaux dans ce domaine. La valeur maximale du courant, i_p , appelée courant de passivation, augmente avec l'agressivité du milieu.

Lorsque la tension dépasse le pic anodique, la vitesse de corrosion diminue très nettement : le matériau a formé une couche d'oxydes ou d'hydroxydes très mince (quelques nm d'épaisseur) : c'est le film passif, qui le protège de toute oxydation ultérieure, en agissant comme une barrière de diffusion (soit aux ions métalliques, soit aux ions oxygène). La densité de courant (courant de passivité) est quasiment constante et faible (quelques dizaines de nA/cm² à quelques dizaines de μA/cm²). Le film passif a souvent tendance à se reformer spontanément lorsqu'il est endommagé. Ce n'est cependant pas toujours le cas.

Lorsque le potentiel est supérieur à une valeur critique, le matériau se corrode de nouveau rapidement, soit uniformément ($E > E_p$: zone de transpassivité), soit localement ($E > E_r$: piqûration). Le courant augmente de nouveau et le matériau n'est pas utilisable dans ce domaine.

D'une manière générale, on cherche à abaisser le potentiel de passivation E_{pp} pour rendre le matériau plus facile à passiver. On cherche également à repousser E_p et E_r vers les valeurs plus élevées, si possible supérieures au potentiel d'oxydation de l'eau, pour augmenter la tolérance du matériau aux milieux oxydants.

Les matériaux dits « inoxydables » sont en fait utilisés dans leur domaine de passivation. C'est notamment le cas des aciers « inox » grâce à une teneur en chrome suffisamment élevée (voir le chapitre de travaux dirigés sur la corrosion). Comme tous les matériaux passivés, ils sont cependant sensibles à une détérioration locale sévère du film passif.

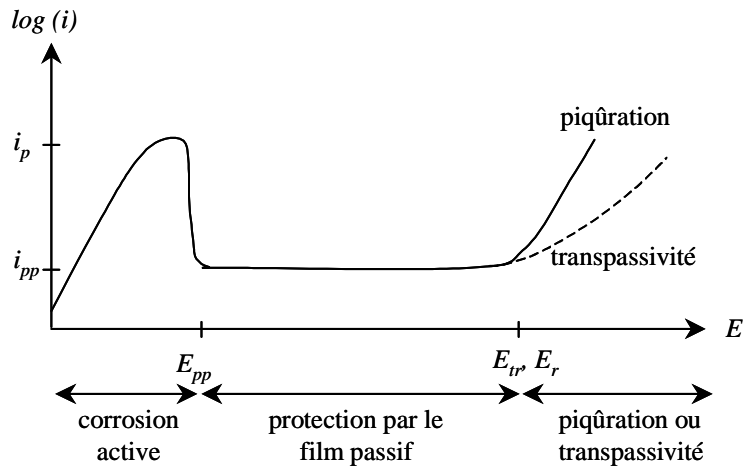


Figure 3 : Schéma d'une courbe intensité-potentiel

2.3 CORROSION LOCALISEE DES MATERIAUX PASSIVABLES

La dégradation du film passif peut entraîner plusieurs types de corrosion localisée. Ces modes de corrosion ont en commun d'être difficiles à détecter (les fissures ou piqûres sont souvent invisibles à l'œil nu), difficiles à expliquer (le milieu corrosif est très confiné et les conditions électrochimiques locales ne sont pas mesurables sans perturbation du phénomène) et difficiles à prévenir. Ils touchent aussi bien les aciers inoxydables que les alliages d'aluminium et de titane passivables.

2.3.1 Corrosion par piqûration

La corrosion par piqûration procède en deux temps. Pendant la période d'incubation, une zone anodique est créée autour d'une hétérogénéité locale (défaut de la microstructure comme une inclusion, zone confinée...). Du fait du confinement et de l'absence de turbulences, le milieu tend à s'acidifier localement et le matériau reste dans la zone active alors que le reste de sa surface est dans le domaine passif. Les différentes piqûres constituent la zone anodique, le reste du matériau est la zone cathodique. Un couplage peut se produire entre ces deux zones, la densité de courant étant alors très élevée en zone anodique pour assurer la neutralité électrique. Une fois le milieu suffisamment agressif, la propagation de la corrosion est rapide et catastrophique car le milieu est de plus en plus agressif. De véritables « cavernes », à peine visibles en surface, peuvent ainsi se développer.

La lutte contre la corrosion par piqûration passe par une amélioration de la microstructure du matériau, en particulier par un contrôle rigoureux des populations d'inclusions. Il convient également d'éliminer les recoins confinés pour éviter de donner naissance à des cavernes. La présence d'ions halogénures (en particulier de chlorures) dans un milieu oxydant est un poison pour les aciers inoxydables pour ce type de corrosion.

2.3.2 Corrosion intergranulaire

Les joints de grains des alliages de structure cubique à faces centrées, qui sont souvent le siège de ségrégations, sont particulièrement sensibles à la fissuration. Leur potentiel est en effet différent de celui du reste du matériau et un couplage galvanique peut alors avoir lieu, la région proche du joint étant anodique et le reste du matériau cathodique. Du fait de leur géométrie, les joints de grains constituent des chemins continus pour la fissuration, ce qui conduit à des ruptures fragiles. Nous aborderons le cas des aciers inoxydables en travaux dirigés. Un autre exemple est celui des alliages d'aluminium durcis par précipitation : les zones dénudées en précipités près des joints, ou au contraire les précipités présents dans les joints peuvent donner lieu à couplage galvanique et corrosion intergranulaire. Malgré le surpoids, on est ainsi obligé de plaquer les alliages de fuselage aéronautique

par de l'aluminium pur pour éviter une corrosion sévère en milieu chloruré (par exemple au contact des embruns).

2.3.3 Corrosion sèche

La corrosion par les gaz, généralement à haute température, conduit à la formation d'un film à la surface du matériau. La croissance de ce film est régie par la diffusion et par la réaction chimique d'interface. Elle s'accompagne souvent d'un état de contraintes superficielles non nul car le volume de l'oxyde est différent de celui d'une entité non oxydée ayant le même nombre d'atomes métalliques. Les irrégularités de surface (irrégularités géométriques, présence d'un précipité qui s'oxyde plus facilement que la matrice...) peuvent être à l'origine d'un flambement de la couche d'oxydes qui finit par localement se détacher. Le métal mis à nu peut alors recommencer à se corroder, et ainsi de suite.

La protection contre la corrosion sèche passe par l'ajout d'éléments d'alliage plus oxydables que l'élément chimique de base. Il s'agit souvent du chrome et de l'aluminium. On peut aussi déposer sur la surface du matériau une couche qui formera elle-même l'oxyde protecteur.

2.3.4 Fissuration par corrosion sous contrainte

La fissuration par corrosion sous contrainte peut affecter des matériaux très ductiles tout en entraînant une rupture des plus fragiles, avec des fissures très branchées et des fissures secondaires très fermées, transgranulaires ou intergranulaires selon les cas. Elle a lieu lorsque le matériau est soumis à une contrainte permanente dont au moins l'une des composantes est de traction. Le matériau est en général dans le domaine passif, proche d'une transition actif/passif ce qui fait que le film passif peut être déstabilisé, au moins localement. Le Tableau 1 rassemble quelques couples matériau-milieu sensibles à la corrosion sous contrainte. On n'oubliera pas que le verre lui-même est sensible à la corrosion sous contrainte par l'eau.

TABLEAU 1 : QUELQUES EXEMPLES DE COUPLES MATERIAU-MILIEU SENSIBLES A LA CORROSION SOUS CONTRAINTE

Matériau	Milieu
aciers au carbone	milieux caustiques, carbonates-bicarbonates, nitrates, phosphates...
aciers inoxydables austénitiques	milieux chlorurés, milieux caustiques ($T > 80^{\circ}\text{C}$)
alliages base nickel	eau à haute température avec H dissous ($> 250^{\circ}\text{C}$)
alliages cuivreux	solutions ammoniacales
alliages d'aluminium	chlorures
alliages de titane	chlorures en milieu alcoolique
alliages de zirconium	acide nitrique

Source : [Philibert et coll. 1998]

Les fissures transgranulaires présentent un aspect cristallographique marqué qui les fait ressembler à des fissures de clivage bien que le mécanisme de fissuration soit différent. Les fissures intergranulaires suivent les joints de grains les plus sensibles (souvent les moins cohérents). Le « grain boundary engineering » ou « ingénierie des joints de grains » vise à maîtriser la distribution des structures de joints pour limiter la formation de chemin continu de propagation des fissures intergranulaires.

La fissuration par corrosion sous contrainte est liée à une vitesse de sollicitation très lente : au-dessus d'un certain seuil elle ne se produit pas. On mène donc des essais à charge constante ou des essais de traction lente (10^{-7} s^{-1}) pour étudier ce phénomène.

2.3.5 Fragilisation par l'hydrogène

L'hydrogène est un élément qui diffuse très vite dans la plupart des matériaux métalliques et peut y causer des dégâts importants. Il affecte à la fois la plasticité (durcissement ou adoucissement selon les cas) et la résistance à la rupture fragile. Des ruptures différées peuvent même apparaître sur des pièces contenant de l'hydrogène et soumises à des contraintes résiduelles, par exemple après une opération de soudage.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- S. Hogmark, S. Jacobson, O. Vingsbo**, Surface damage, ASM Handbook vol. 18, Surface, lubrication and wear technology, ed. P.J. Blau, ASM International, 1992, 177-183
- J. Larsen-Basse**, *Basic theory of solid friction*, ASM Handbook vol. 18, Surface, lubrication and wear technology, ed. P.J. Blau, ASM International, 1992, 27-38
- J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade**, *Métallurgie, du minerai au matériau*, Masson (1998), partie 5 (Corrosion), Masson, Paris, 1998, 893-1044

