

Mécanique et Ingénierie des Matériaux

Oxydation des matériaux métalliques

comportement à haute température



sous la direction de

Anne-Marie Huntz-Aubriot
Bernard Pieraggi

hermes

Lavoisier

Table des matières

Chapitre 1. Influence de l'oxydation sur le comportement des métaux 17

Gérard BÉRANGER et Gérard MOULIN

1.1. Introduction	17
1.2. Terminologie et concepts	18
1.3. Illustration du rôle de quelques paramètres sur le processus de corrosion de matériaux métalliques	25
1.3.1. Sur les diverses étapes de la corrosion	25
1.3.2. Influence des paramètres atmosphériques	28
1.3.3. Influence des paramètres métallurgiques	30
1.3.4. Influence de sollicitations externes (thermiques, mécaniques)	32
1.4. Conclusion	34
1.5. Bibliographie	35

Chapitre 2. Caractérisation des matériaux corrodés – Thermodynamique de la corrosion sèche 37

Alain GALERIE et Bernard PIERAGGI

2.1. Introduction	37
2.2. Moyens d'investigation et de caractérisation	37
2.2.1. Caractérisation des matériaux oxydés ou corrodés	39
2.2.1.1. Microstructures et morphologie des zones affectées	39
2.2.1.2. Nature et distribution des constituants élémentaires	41
2.2.1.3. Analyse cristallographique	43
2.2.2. Détermination des cinétiques d'oxydation	47
2.2.2.1. Variations de masse	47
2.2.2.2. Mesures des épaisseurs	50
2.2.2.3. Autres méthodes	51
2.2.2.4. Les différentes lois cinétiques	52
2.3. Aspects thermodynamiques de la corrosion à haute température	53
2.3.1. Oxydation des métaux : diagrammes d'Ellingham-Richardson	54

2.3.2. Oxydation d'un métal pur dans un mélange de gaz oxydants : diagrammes isothermes de stabilité des phases condensées	60
2.3.3. Oxydation d'alliages : diagrammes (P, T) de stabilité de phases condensées.	62
2.3.4. Oxydation d'alliages : cas d'atmosphères contenant deux oxydants . .	64
2.4. Défauts ponctuels des composés iono-covalents	64
2.4.1. Notation de Kröger et Vink des défauts ponctuels.	65
2.4.2. Formulation des différents types de composés non-stœchiométriques . .	66
2.4.3. Equilibres thermodynamiques gaz-cristal	66
2.4.3.1. Concepts et calcul des concentrations en défaut ponctuel	66
2.4.3.2. Diagrammes de Brouwer	67
2.5. Bibliographie	68

Chapitre 3. Mécanismes de croissance et modélisation cinétique. 71

Alain GALERIE, Bernard PIERAGGI, Michel SOUSTELLE

3.1. Introduction.	71
3.2. Mécanismes de croissance des couches de corrosion compactes	73
3.2.1. Ecriture des étapes élémentaires	73
3.2.1.1. Principe.	73
3.2.1.2. Cas plus complexes.	74
3.2.2. Zones de charge d'espace – Distinction entre couches minces et couches épaisses	75
3.2.3. Films minces – Oxydation « basse température »	76
3.2.3.1. Oxydation en régime logarithmique direct ou inverse	77
3.2.3.2. Oxydation en régime parabolique ou cubique	78
3.2.4. Couches épaisses	79
3.2.4.1. Régime diffusionnel – Modèle de Wagner	79
3.2.4.2. Régimes purs d'interface	82
3.2.4.3. Présentation de quelques régimes mixtes	83
3.2.5. Croissance et évaporation simultanées.	86
3.2.5.1. Observations expérimentales	86
3.2.5.2. Approches cinétiques.	86
3.3. Oxydation des alliages	88
3.3.1. Présentation	88
3.3.2. Oxydation interne	89
3.3.2.1. Aspects thermodynamiques	89
3.3.2.2. Aspects cinétiques	91
3.3.3. Transition oxydation interne – oxydation externe	91
3.3.4. Oxydation externe.	92
3.3.5. Cas général : oxydation externe et oxydation interne	92
3.4. Aspects particuliers de l'oxydation des métaux et alliages	93
3.4.1. Diffusion intergranulaire et courts-circuits de diffusion	93
3.4.2. Influence de la microstructure et de l'état de surface	95
3.4.3. Eléments mineurs – Eléments réactifs	97
3.4.4. Influence de la vapeur d'eau.	99

3.4.5. Phénomènes liés à la présence de carbone dans l'atmosphère	102
3.4.5.1. Corrosion carburante	103
3.4.5.2. Carburation pulvérulente (<i>metal dusting</i>)	103
3.5. Modélisation cinétique avec prise en compte de la fonction d'espace . .	104
3.5.1. Rôle et méthodologie de la modélisation	104
3.5.2. Quelques définitions et rappels de cinétique hétérogène	104
3.5.2.1. Définitions	104
3.5.2.2. Cas de réactions parallèles	106
3.5.2.3. Zones réactionnelles d'une transformation	106
3.5.2.4. Vitesse d'une réaction se déroulant dans une zone, réactions élémentaires thermiques	106
3.5.2.5. Transformations à plusieurs zones et réactance décomposable . .	111
3.5.3. Les hypothèses de la modélisation	111
3.5.3.1. L'hypothèse de quasi-stationnarité	112
3.5.3.2. L'hypothèse de la réactance décomposable	113
3.5.3.3. L'hypothèse du cas limite	115
3.5.4. Les données nécessaires à la modélisation	116
3.5.4.1. Courbes d'évolution en fonction du temps (avancement et vitesse)	116
3.5.4.2. Influence des paramètres externes	117
3.5.4.3. Influence des constituants de l'alliage	122
3.6. Bibliographie	124

Chapitre 4. Modélisation numérique et aspects prévisionnels. 127

Daniel MONCEAU et Dominique POQUILLON

4.1. Notations utilisées dans le chapitre	127
4.2. Liste des hypothèses rencontrées dans les différents modèles présentés (voir les listes propres à chaque modèle ou équation)	129
4.3. Introduction	132
4.4. Cinétique d'oxydation, diffusion et défauts ponctuels dans la couche d'oxyde	134
4.4.1. Prédiction de la cinétique d'oxydation et de la répartition des constituants dans la couche d'oxyde et dans l'alliage sous-jacent	135
4.4.2. Solution numérique du modèle de Wagner à partir d'un modèle explicite de défauts ponctuels	140
4.4.3. Cas de la croissance anionique de la couche d'oxyde sur un alliage	144
4.4.4. Cas des couches d'oxyde conducteur ionique	145
4.4.5. Extension à la diffusion de l'oxygène dans l'alliage	146
4.4.6. Extension au contrôle mixte de la cinétique : prise en considération de la vitesse des réactions à l'interface oxyde/gaz	147
4.4.7. Extension : couche d'oxyde multiphasée	147
4.4.8. Extension aux oxydes multicouches	149
4.4.9. Conclusion	149
4.5. Régimes non stationnaires	150

4.5.1. Oxydation sélective des alliages binaires biphasés	151
4.5.2. Démixtion cinétique dans une plaque formée d'une solution solide d'oxyde	152
4.5.3. Application du calcul non stationnaire de la démixtion cinétique à l'oxydation des alliages	155
4.5.4. Prédiction du phénomène de <i>breakaway</i>	156
4.5.5. Prédiction de la durée de vie d'alliages et de revêtements	156
4.5.6. Modèle statistique d'écaillage	160
4.6. Influence des réactions interfaciales sur la cinétique globale de croissance de la couche d'oxyde	161
4.7. Relations entre la microstructure et la cinétique d'oxydation	165
4.7.1. Transport le long des courts-circuits de diffusion	167
4.7.2. Effet du comblement de la rugosité de la couche d'oxyde	169
4.7.3. Prédiction de la microstructure de la couche d'oxyde	169
4.8. Simulation numérique de l'oxydation interne	171
4.9. Contraintes de croissance et contraintes d'origine thermomécanique . . .	173
4.9.1. Introduction	173
4.9.2. Contraintes de croissance	175
4.9.3. Contraintes d'origine thermique	178
4.9.4. Contraintes dans les systèmes de barrières thermiques	181
4.10. Conclusion	186
4.11. Bibliographie	187

Chapitre 5. Stabilité thermique, chimique et mécanique des couches d'oxyde . 197

Anne-Marie HUNTZ, Michel LAMBERTIN, Gérard MOULIN

5.1. Stabilité thermique des couches	198
5.2. Stabilité chimique	200
5.2.1. Stabilité de métaux ou alliages en présence de gaz avec oxydants multiples	200
5.2.2. Stabilité cristallographique	203
5.2.3. Evolution de la stabilité et des propriétés avec des paramètres microstructuraux divers	204
5.2.4. Influence des éléments mineurs, impuretés ou ajouts, « éléments actifs », sur la stabilité chimique	208
5.2.5. Rupture chimique intrinsèque et durée de vie chimique	210
5.3. Stabilité mécanique	212
5.3.1. Mécanismes de fissuration des couches oxydées	213
5.3.1.1. Mécanismes de base en fissuration	213
5.3.1.2. Relations avec les phénomènes d'oxydation de surface	217
5.3.2. Représentation schématique des conditions de rupture des oxydes . .	220
5.3.2.1. Cartes de rupture	220
5.3.2.2. Rupture due à la déformation élastique de l'oxyde	221
5.3.2.3. Rupture après déformation en fluage de l'oxyde	223
5.3.2.4. Mesures de ϵ_C	223

5.3.3. Détermination des contraintes thermiques critiques pour la fissuration d'un système oxydé	225
5.3.3.1. Variation des contraintes et déformations induites lors de l'oxydation des matériaux, en conditions anisothermes	225
5.3.3.2. Ecart de température critique au refroidissement pour la fissuration de l'oxyde superficiel	227
5.3.4. Influence de divers paramètres	229
5.3.4.1. Paramètres morphologiques	229
5.3.4.2. Paramètres expérimentaux	231
5.3.5. Conclusion	232
5.4. Bibliographie	232

Chapitre 6. Déformations et contraintes induites par l'oxydation 237

Anne-Marie HUNTZ

6.1. Manifestations et déterminations expérimentales	237
6.1.1. Manifestations	237
6.1.2. Déterminations expérimentales des phénomènes associés aux contraintes et déformations	242
6.2. Origines	244
6.2.1. Contraintes de croissance	244
6.2.1.1. Relations d'épitaxie	245
6.2.1.2. Phénomènes diffusionnels et mode de croissance de la couche (cationique ou anionique)	247
6.2.1.3. Croissance anisotrope	248
6.2.1.4. Compacité	248
6.2.1.5. Modifications microstructurales	250
6.2.1.6. Pénétration de l'oxygène	251
6.2.1.7. Comportement mécanique et modifications du comportement mécanique du substrat	253
6.2.1.8. Géométrie et rugosité de l'échantillon	254
6.2.1.9. Défauts dans la couche et à l'interface	254
6.2.2. Contraintes thermiques	256
6.3. Relaxation des contraintes	258
6.3.1. Manifestations	258
6.3.2. Modes de relaxation, analyse des phénomènes	261
6.3.3. Cicatrisation	265
6.4. Conclusion	266
6.5. Bibliographie	267

Chapitre 7. Contraintes externes : couplage et interactions entre réactivité et comportement mécanique. 271

Eric ANDRIEU et Régine MOLINS

7.1. Matériaux et contraintes en service	272
--	-----

7.2. Effet d'une prédéformation sur les mécanismes d'oxydation	273
7.3. Effet d'une préoxydation sur les propriétés mécaniques	276
7.3.1. Influence sur l'endommagement	276
7.3.2. Influence sur le comportement	280
7.4. Couplage oxydation-comportement	284
7.4.1. Effet de l'environnement sur le comportement mécanique.	285
7.4.1.1. Interactions oxydation-fluage.	285
7.4.1.2. Interactions oxydation-fissuration	292
7.4.2. Mécanismes d'oxydation sous sollicitation imposée	300
7.4.2.1. Oxydation sous contrainte en fluage.	301
7.4.2.2. Interactions environnement/rupture	304
7.4.3. Couplages oxydation-comportement anisotherme	307
7.4.3.1. Phénomène de rochet thermique	307
7.4.3.2. Dégradation des barrières thermiques en fonction du type de sollicitation.	309
7.5. Conclusion	312
7.6. Bibliographie	313

Chapitre 8. Corrosion en milieu complexe 321

Gérard MOULIN

8.1. Principe de fonctionnement des centrales à charbon et des incinérateurs	322
8.2. Mécanismes de corrosion.	325
8.2.1. Corrosion induite par l'environnement gazeux.	326
8.2.1.1. Corrosion par les espèces chlorées.	326
8.2.1.2. Corrosion par la vapeur d'eau et les espèces sulfurées	327
8.2.2. Corrosion induite par les dépôts	327
8.2.2.1. Corrosion par dépôts non fondus.	327
8.2.2.2. Corrosion par dépôts fondus	329
8.3. Paramètres agissant sur la corrosion	332
8.3.1. Influence de la température	332
8.3.2. Influence de la composition du combustible	333
8.3.3. Influence de la composition du matériau : rôle des éléments constitutifs	335
8.4. Moyens de protection pour lutter contre la corrosion en milieu complexe	337
8.4.1. Solutions côté « processus expérimental »	337
8.4.2. Solutions côté « matériaux »	338
8.5. Conclusion	338
8.6. Bibliographie	339

Chapitre 9. Corrosion haute température par le verre fondu 343

Pierre STEINMETZ

9.1. Le milieu verre fondu	344
--------------------------------------	-----

9.2. Caractérisation des processus de la corrosion par le verre fondu	348
9.2.1. Mesure de l'acido-basicité des verres fondus	348
9.2.2. Mesure des potentiels redox	351
9.2.3. Caractérisation électrochimique du verre fondu	353
9.2.4. Mesure électrochimique de la vitesse de corrosion	354
9.3. Corrosion par le verre fondu : quelques exemples	354
9.3.1. Corrosion par attaque acido-basique	355
9.3.2. Corrosion par attaque redox	358
9.3.3. Mesure de la vitesse de corrosion électrochimique	363
9.4. Conclusion	365
9.5. Bibliographie	365

Chapitre 10. Les matériaux pour turbines aéronautiques 367

Alain LASALMONIE et Jean-Charles LAUTRIDOU

10.1. Les turbines à gaz : principes de fonctionnement et critères de choix des matériaux	367
10.1.1. Principe du turboréacteur	367
10.1.2. Critères de choix des matériaux	369
10.2. Conditions environnementales	370
10.2.1. Compresseur	371
10.2.2. Chambre de combustion	371
10.2.3. Turbine	373
10.2.4. Paliers – Roulements – Accessoires	374
10.3. Evolution des matériaux utilisés dans les moteurs	374
10.3.1. Les alliages d'aluminium	375
10.3.2. Les alliages de titane	376
10.3.3. Les composés intermétalliques à base de titane	377
10.3.4. Les superalliages à base de nickel	377
10.3.5. Les aciers	382
10.3.5.1. Aciers martensitiques pour arbres et roulements	382
10.3.5.2. Aciers austénitiques pour pièces de fonderie	382
10.3.5.3. Applications diverses : le problème de la protection	383
10.3.5.4. Aciers à faible coefficient de dilatation	383
10.3.6. Les matériaux nouveaux haute température	384
10.3.6.1. Les composites thermostructuraux	384
10.3.6.2. Composés réfractaires : siliciures	385
10.4. Annexe : Composition des matériaux moteurs types	386
10.5. Bibliographie	387

Chapitre 11. La corrosion et l'oxydation des métaux dans les centrales nucléaires 389

Clément LEMAIGNAN, Peter SCOTT, Bernard PIERAGGI

11.1. Comportement en corrosion des alliages de Zr	389
--	-----

11.1.1. Métallurgie des alliages de Zirconium	389
11.1.2. Oxydation externe du gainage	391
11.1.3. Interaction pastille-gaine et corrosion sous contrainte	399
11.2. Les aciers inoxydables	402
11.2.1. CSC en présence de pollution chlorurée	403
11.2.2. CSC à cause de la sensibilisation	405
11.2.3. CSC induite par l'écrouissage	407
11.2.4. Fissuration après une forte irradiation neutronique	408
11.2.4.1. Durcissement et fragilisation métallurgique	409
11.2.4.2. Gonflement et fluage	410
11.2.4.3. Fragilisation par l'hélium	411
11.2.4.4. Fragilisation par l'hydrogène	412
11.2.4.5. Corrosion sous contrainte – Effets d'irradiation	413
11.3. Les aciers au carbone ou faiblement alliés	415
11.3.1. Corrosion-érosion	415
11.3.1.1. Effet de la température	416
11.3.1.2. Effet de l'oxygène	417
11.3.1.3. Influence du conditionnement (ou pH)	417
11.3.1.4. Influence des impuretés non volatiles	418
11.3.1.5. Influence de l'état physique du milieu	418
11.3.1.6. Composition chimique de l'acier	419
11.3.1.7. Influence des conditions hydrodynamiques	419
11.3.2. Fissuration	420
11.3.2.1. Paramètres métallurgiques	421
11.3.2.2. Influence de la température	423
11.3.2.3. Influence du débit et de la forme des fissures de fatigue	423
11.3.2.4. Influence de l'oxygène	424
11.3.2.5. Influence du chargement dynamique	425
11.4. Les alliages à base nickel	426
11.4.1. Introduction	426
11.4.2. Corrosion généralisée des alliages base-Ni en milieu primaire	427
11.4.2.1. Morphologie, microstructure et composition des couches de corrosion	428
11.4.2.2. Cinétiques de corrosion	432
11.4.3. Influence de l'état de surface	435
11.4.4. Modélisation de la corrosion dans l'eau sous pression des alliages base-Ni	436
11.5. Conclusion	438
11.6. Bibliographie	438
Conclusion	445
Jean PHILIBERT	
Index	451