

Chapitre 11

Corrosion sous contrainte

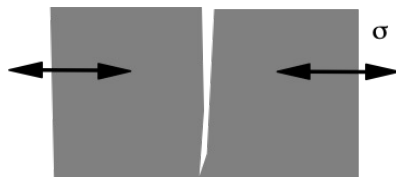
MSE 311
Corrosion

Corrosion sous chargement mécanique



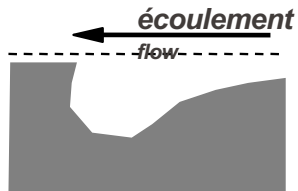
corrosion sous contrainte
stress corrosion cracking

Fissuration/rupture d'un matériau chargé statiquement en dessous de sa limite élastique par interaction avec l'environnement.



Fatigue corrosion
Corrosion fatigue

Fissuration/rupture d'un matériau chargé dynamiquement en dessous de sa limite d'endurance par interaction avec l'environnement.



corrosion-érosion
erosion corrosion

Corrosion d'un matériau exposé à l'écoulement d'un fluide chargé ou pas en particules solides.





Corrosion sous contrainte
stress corrosion cracking

11.1 Phénoménologie

11.2 Tests

11.3 Mécanismes:

Dissolution

Fragilisation par l'hydrogène

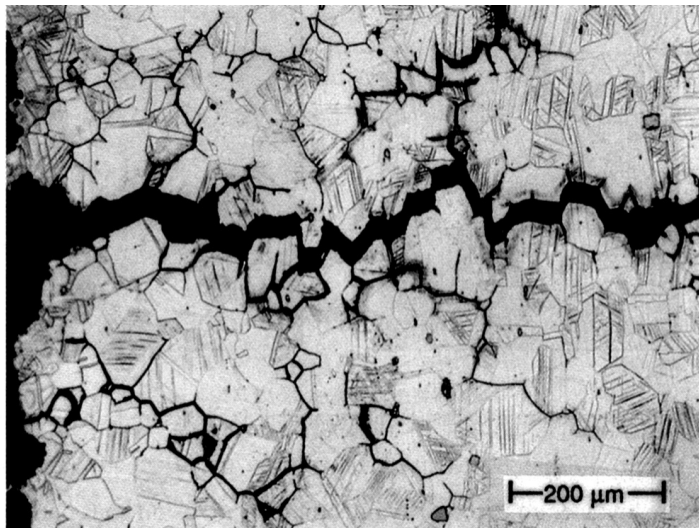
11.4 Paramètres critiques

Traité Matériaux 12: Ch. 11

Corrosion sous contrainte dans un acier inoxydable austénitique

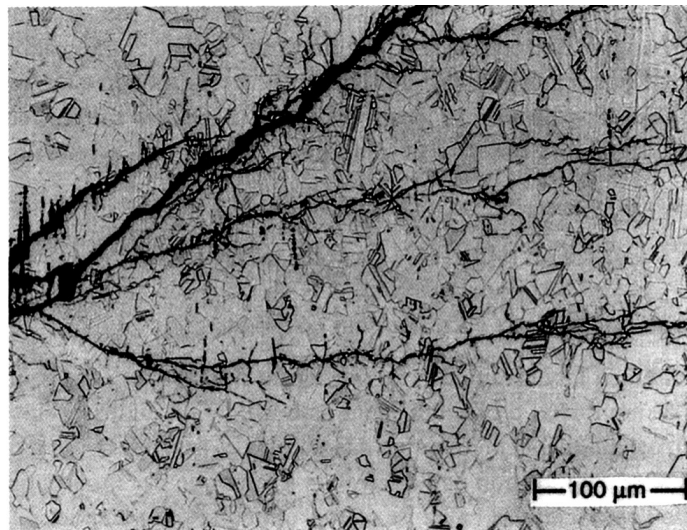
Fig. 11.3

DIN 1.4571



Fissures fragiles intergranulaires après une exposition à un milieu alcalin à 80°C (entre les grains).

DIN 1.4541



Fissures fragiles transgranulaires après une exposition à un milieu chlorure à 100°C (à travers les grains).



Corrosion sous contrainte
stress corrosion cracking

11.1 Phénoménologie

11.2 Tests

11.3 Mécanismes:

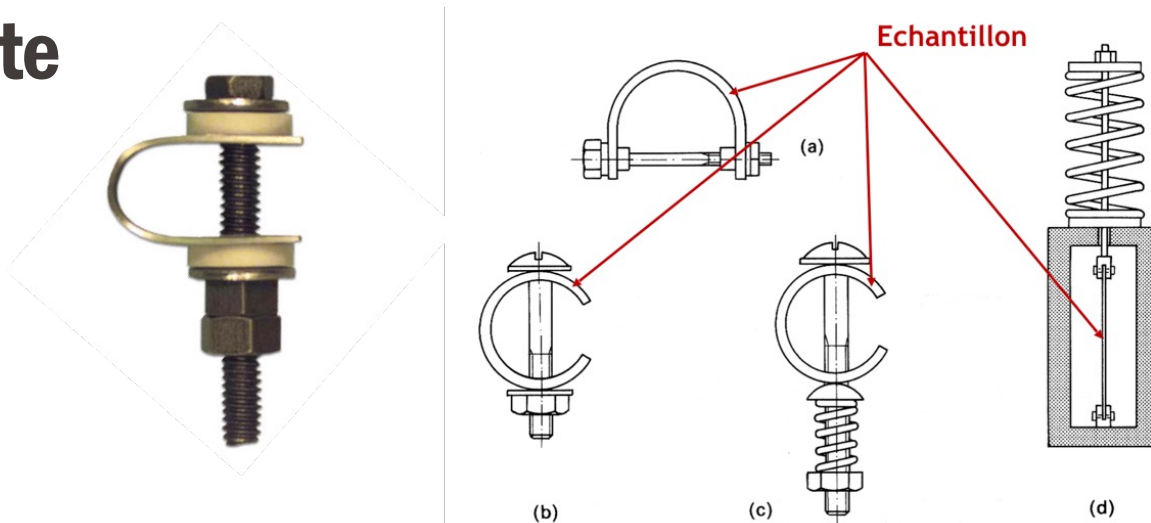
Dissolution

Fragilisation par l'hydrogène

11.4 Paramètres critiques

Traité Matériaux 12: Ch. 11

Eprouvettes pour essais de corrosion sous contrainte

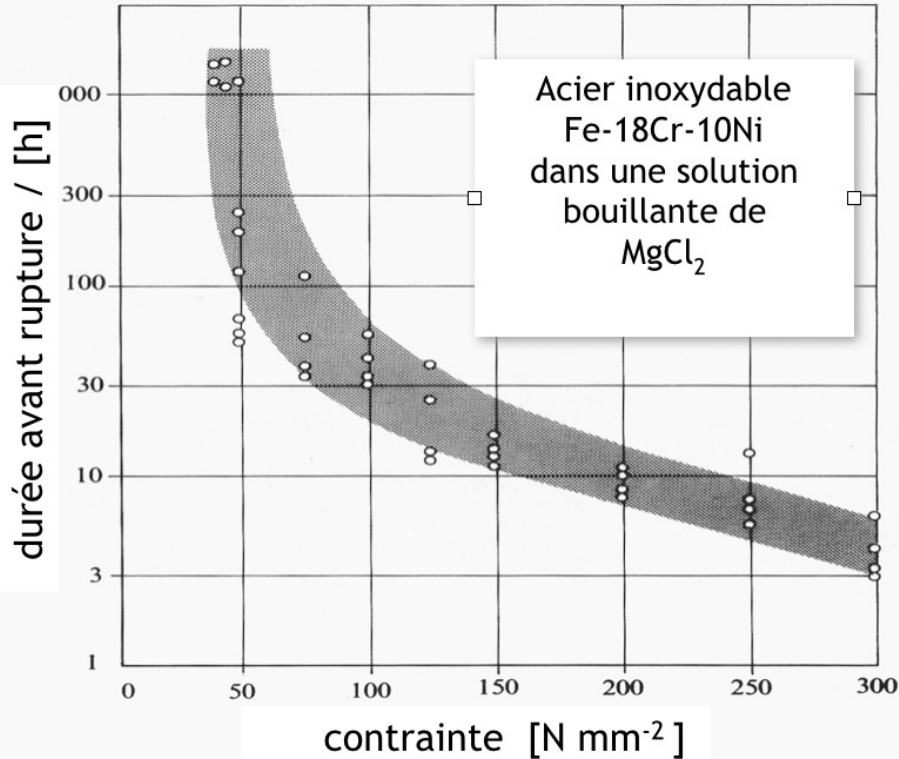
Fig. 11.8

(a): Les éprouvettes cintrées sont destinées à recevoir une déformation constante et sont réservées aux matériaux ductiles.

(b) et (c): Les éprouvettes en forme de C sont fabriquées à partir de tôles épaisses, de barres ou de tubes, et servent à mesurer tant la durée d'amorçage des fissures que la durée avant la rupture, en fonction du paramètre imposé.

(d): Les éprouvettes destinées aux essais en traction uniaxiale permettent de mieux maîtriser les conditions de mise en charge. Elles sont soumises à une charge constante, au moyen d'un ressort ou d'un levier auquel on fixe un poids. On peut ainsi déterminer la durée avant rupture en fonction de la charge appliquée.

Durée avant rupture d'un essai sous contrainte mesurée en fonction de la contrainte appliquée



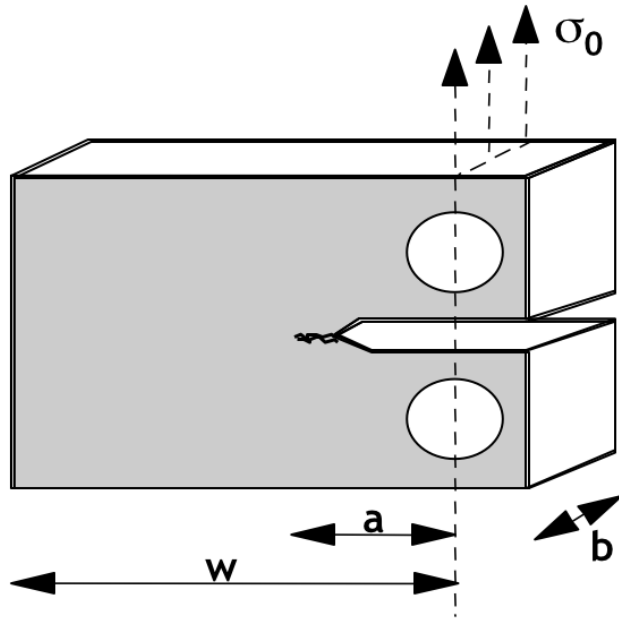
- En dessous d'une contrainte limite, appelée contrainte limite pour la sensibilité à la corrosion sous contrainte, aucune fissuration n'a lieu.

Fig. 11.9

Eprouvettes préfissurées pour les essais de corrosion sous contrainte

Facteur d'intensité de la contrainte:

$$K_I = \sigma_0 (\pi a)^{1/2} f(w, b)$$

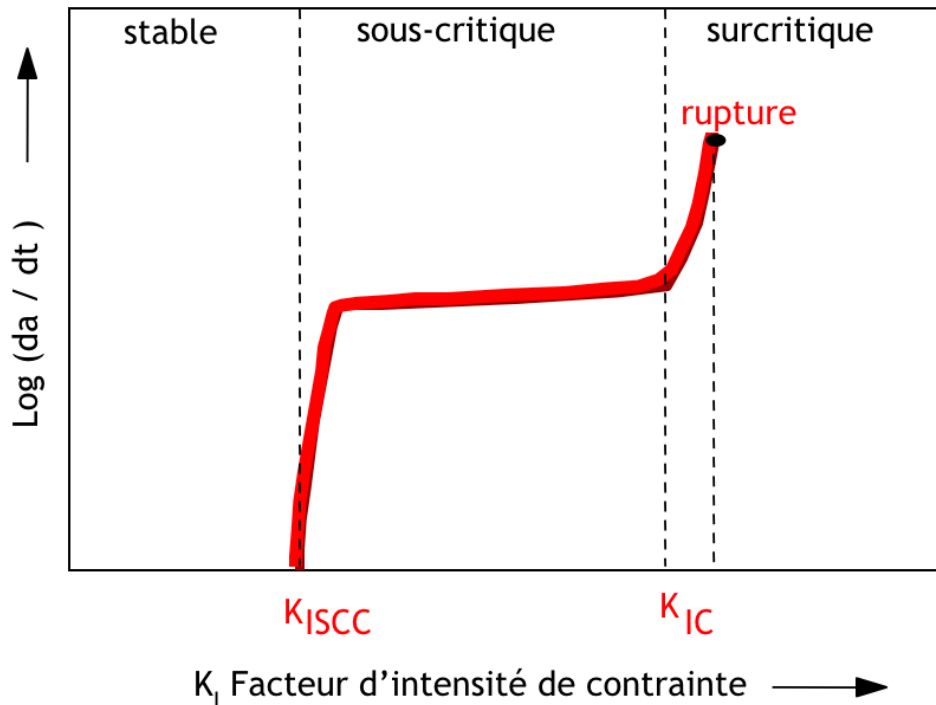


- Des normes décrivent les différentes éprouvettes préfissurées destinées aux essais de corrosion sous contrainte, comme ici l'éprouvette compacte pour traction, qui sert normalement aux essais à charge constante.

Fig. 11.14

éprouvette compacte pour sollicitation en traction

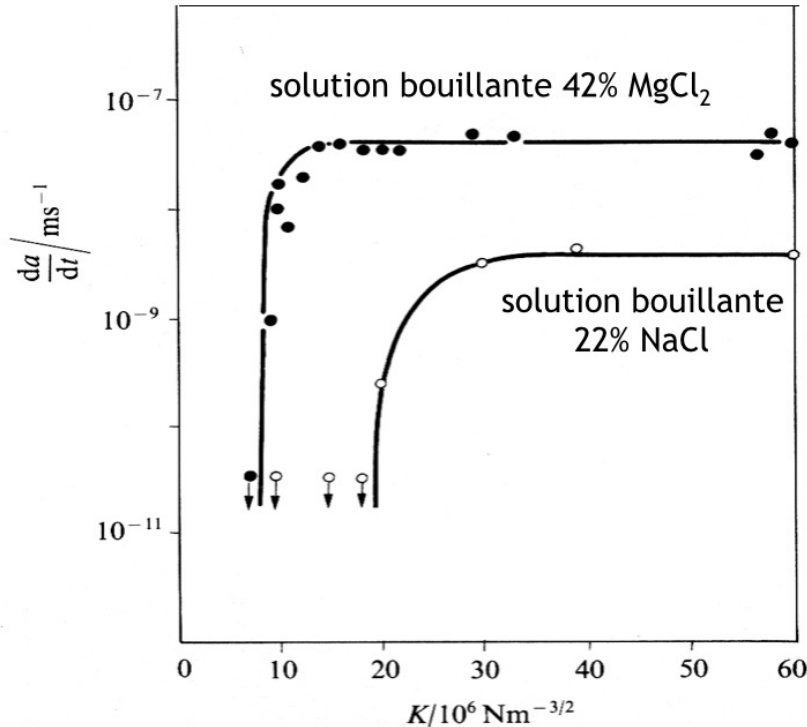
Variation de la vitesse de propagation de fissure en fonction de l'intensité de contrainte dans un essai de corrosion sous contrainte



- K_{ISCC} correspond au facteur d'intensité de contrainte limite pour la sensibilité à la corrosion sous contrainte.
- K_{IC} correspond au facteur d'intensité de contrainte critique, la ténacité, à la rupture en mode plan. La ténacité est une propriété du matériau qui caractérise l'énergie de rupture.

Fig. 11.12

Variation de la vitesse de propagation de fissure avec l'intensité de contrainte d'un acier inoxydable austénitique



Plus la solution est corrosive (MgCl_2):

- plus la vitesse de propagation de la fissure atteint une valeur élevée.
- plus faible sera la valeur seuil K_{ISCC} .

Fig. 11.12



Corrosion sous contrainte
stress corrosion cracking

11.1 Phénoménologie

11.2 Tests

11.3 Mécanismes:

Dépassivation/Dissolution

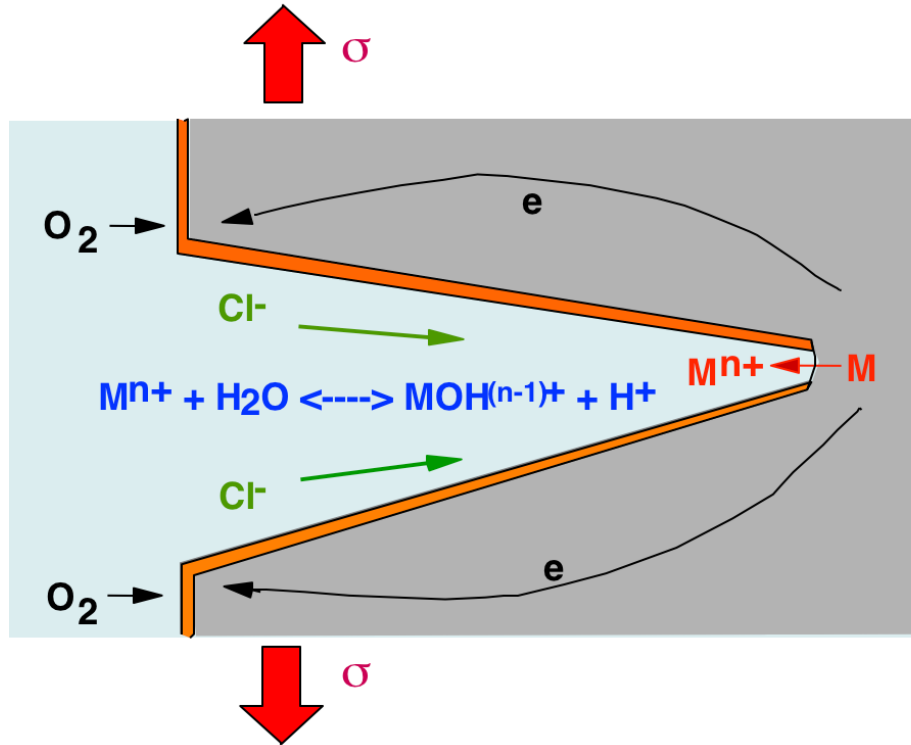
Fragilisation par l'hydrogène

11.4 Paramètres critiques

Traité Matériaux 12: Ch. 11

Réactions électrochimiques dans une fissure de corrosion sous contrainte

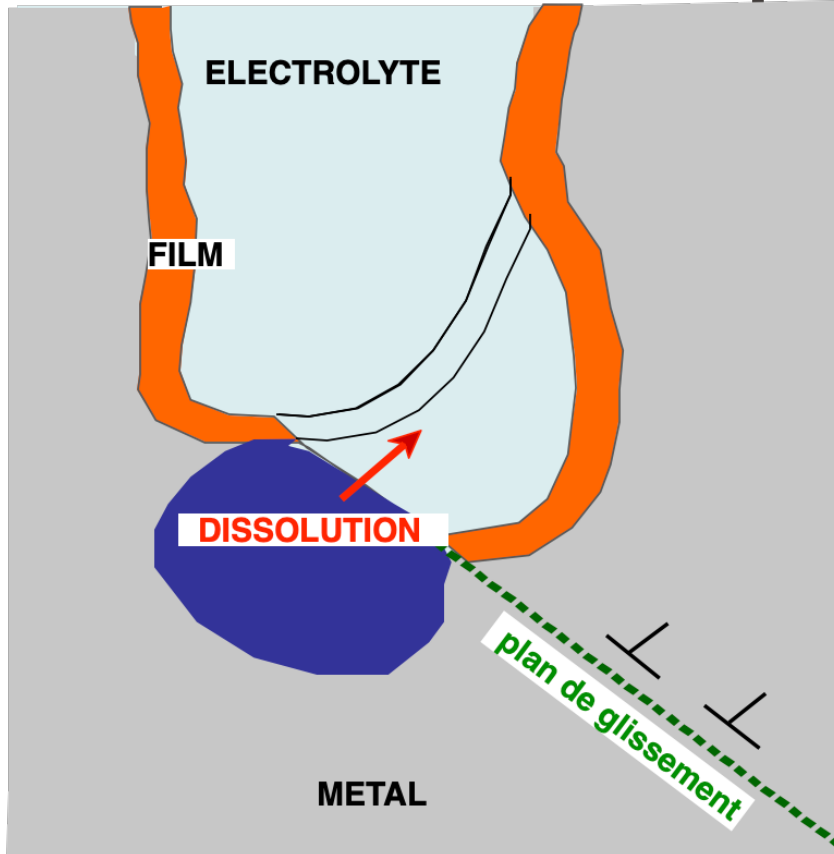
Fig. 11.40



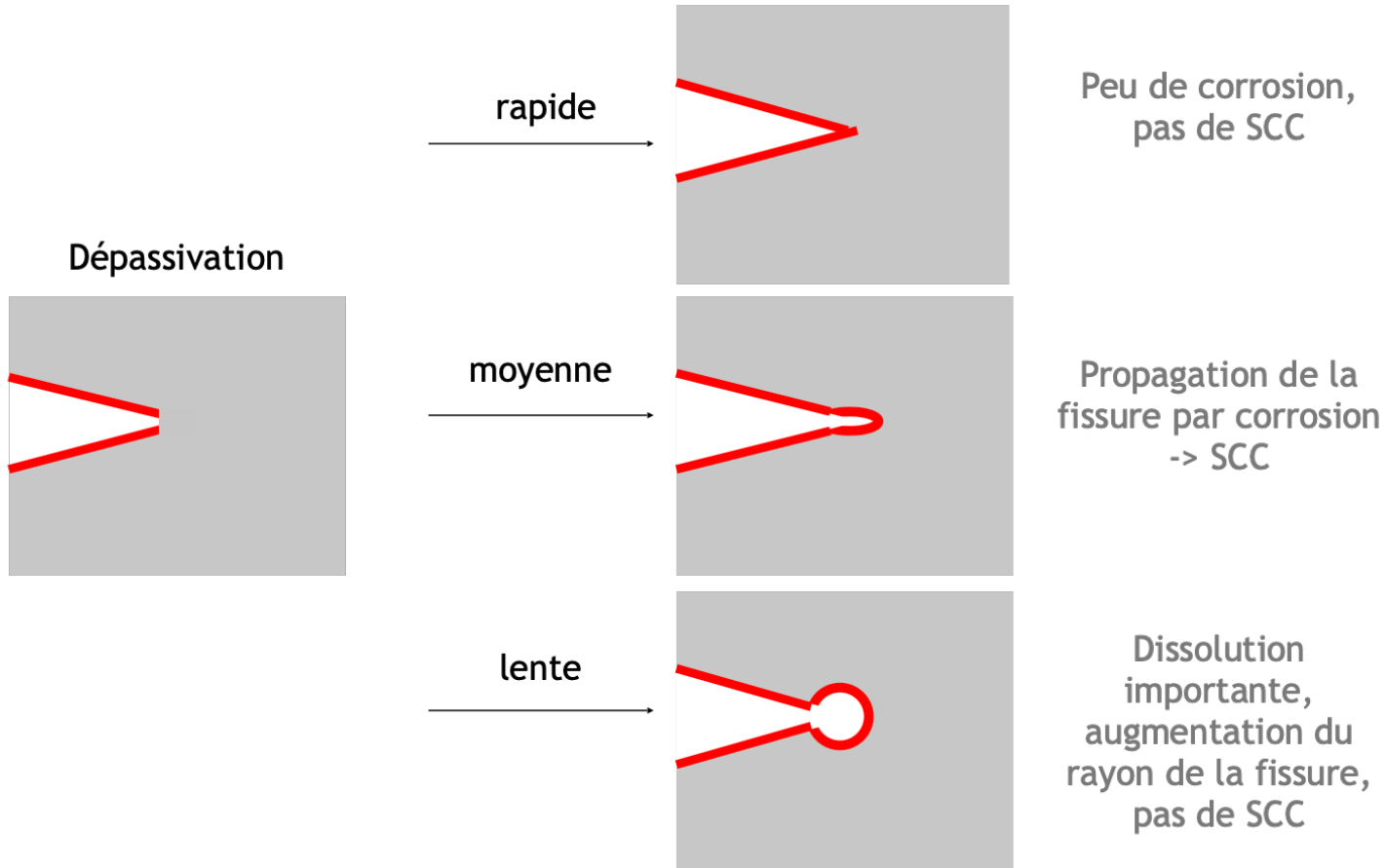
- La stabilité du film passif étant réduite, le métal peut facilement virer de l'état actif à l'état passif, et réciproquement.
- La pointe d'une fissure peut alors être active, tandis que la paroi de la fissure et la surface extérieure du métal sont passives.
- Il s'établit une pile de corrosion où la pointe joue le rôle de l'anode.

Modèle de propagation des fissures par dissolution anodique due au glissement

Fig. 11.41



- Le modèle de propagation par dissolution due au glissement suppose une déformation plastique à la pointe de la fissure sous une contrainte $f(KI r^{-0.5})$.
- Le mouvement des dislocations dans les plans de glissement provoque la rupture du film passif et dénude le métal.
- Ce dernier peut alors subir une dissolution anodique avant de retourner à l'état passif.
- Ces cycles d'activation-passivation se répètent tant que la déformation plastique a lieu.



La corrosion sous contrainte par dépassivation ne peut se produire que sous des conditions spécifiques

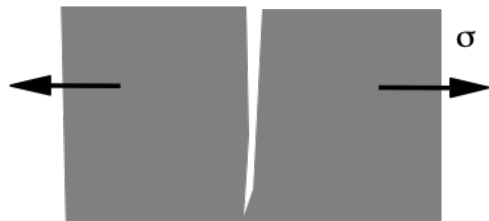
Ce mécanisme explique pourquoi la corrosion sous contrainte ne se manifeste que sous des conditions spécifiques impliquant la présence simultanée :

- d'un matériau particulier
- d'un environnement spécifique
- d'une contrainte au dessus d'un seuil critique
- d'une température appropriée

Couples métal-milieu sensibles à la corrosion sous contrainte

Tableau 11.33

Alliage	Milieu	Principales industries concernées
aciers au carbone	$\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	centrales thermiques
aciers inoxydables austénitiques	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ thiosulfate + H_2O H_2O pure	industries chimique et pétrolière
alliages du nickel	H_2O	centrales nucléaires
alliages de l'aluminium	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	aviation
laiton	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ amines	centrales thermiques
alliages du titane	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Br}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ $\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$, $\text{I}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ N_2O_4 anhydre	industrie aérospatiale



Corrosion sous contrainte
stress corrosion cracking

11.1 Phénoménologie

11.2 Tests

11.3 Mécanismes:

Dépassivation/Dissolution

Fragilisation par l'hydrogène

11.4 Paramètres critiques

Traité Matériaux 12: Ch. 11

Exemples de sources d'hydrogène

- Gaz protecteur lors de la soudure : gaz de formage 95% N₂ + 5% H₂
- Traitements de surface électrolytiques : chromage avec rendement en courant de 60%
- Corrosion acide : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$
- Hydrogen economy: Electrolyseurs, compresseurs, ...

- Fragilisation de fissures qui influence :

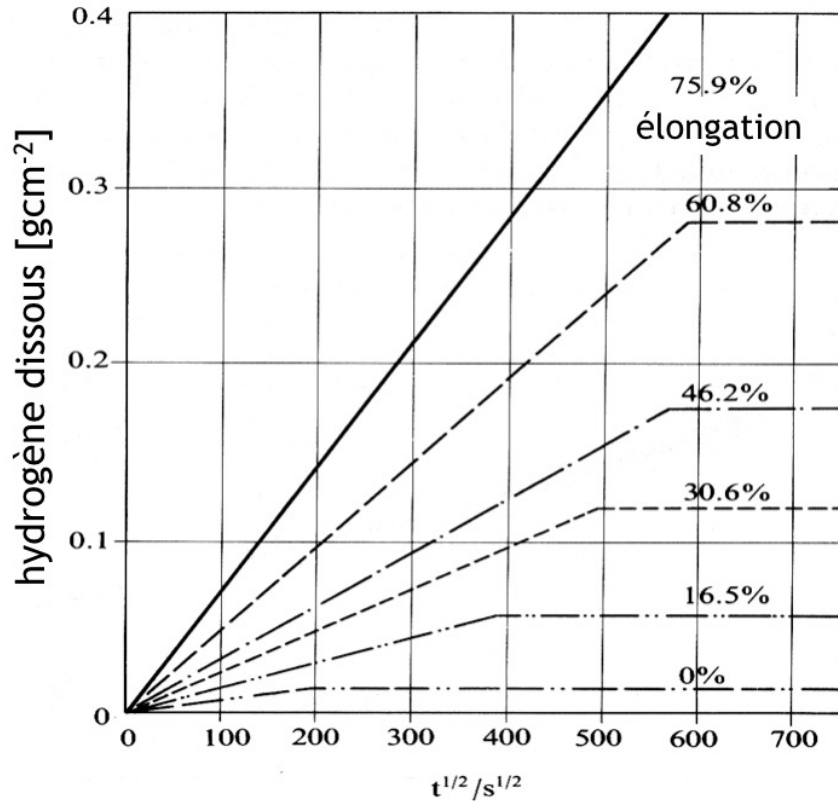
Corrosion sous contrainte

Corrosion fatigue

- Formation d'hydrures fragiles
- Réaction avec des phases non métalliques : $\text{Fe}_3\text{C} + 4\text{H} \longrightarrow \text{CH}_4 + 3\text{Fe}$
- Formation de cloques



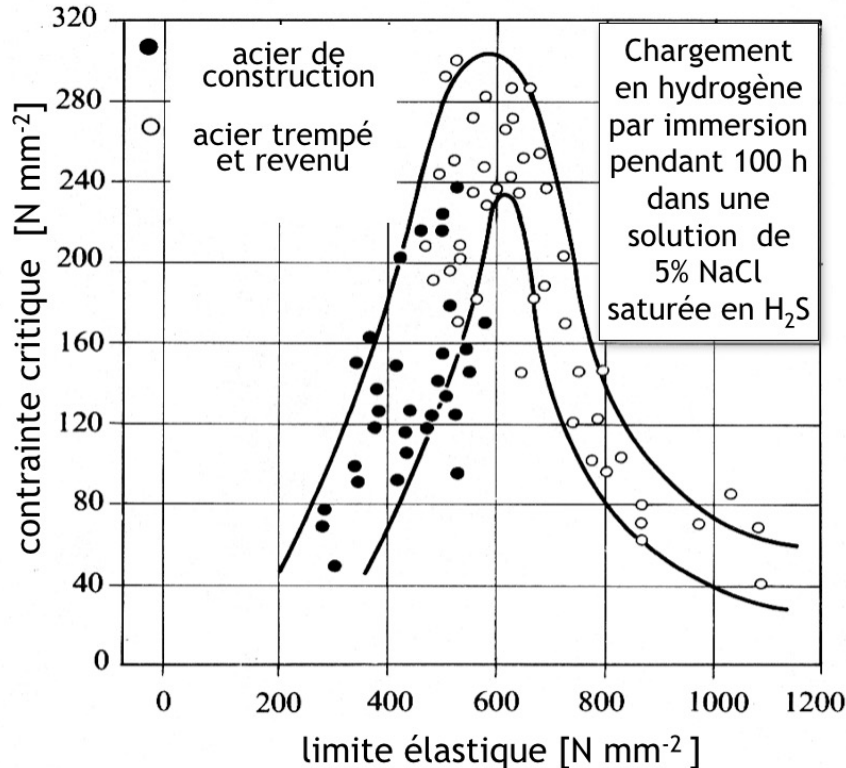
Effet de l'écrouissage et du temps de corrosion sur la dissolution de l'hydrogène sur un acier dans 0.5M H_2SO_4



- La quantité d'hydrogène absorbé lors de la corrosion de l'acier augmente en fonction de la racine carrée du temps d'immersion, ce jusqu'à saturation.
- La concentration de saturation augmente avec le degré de déformation de l'acier.

Fig. 11.23

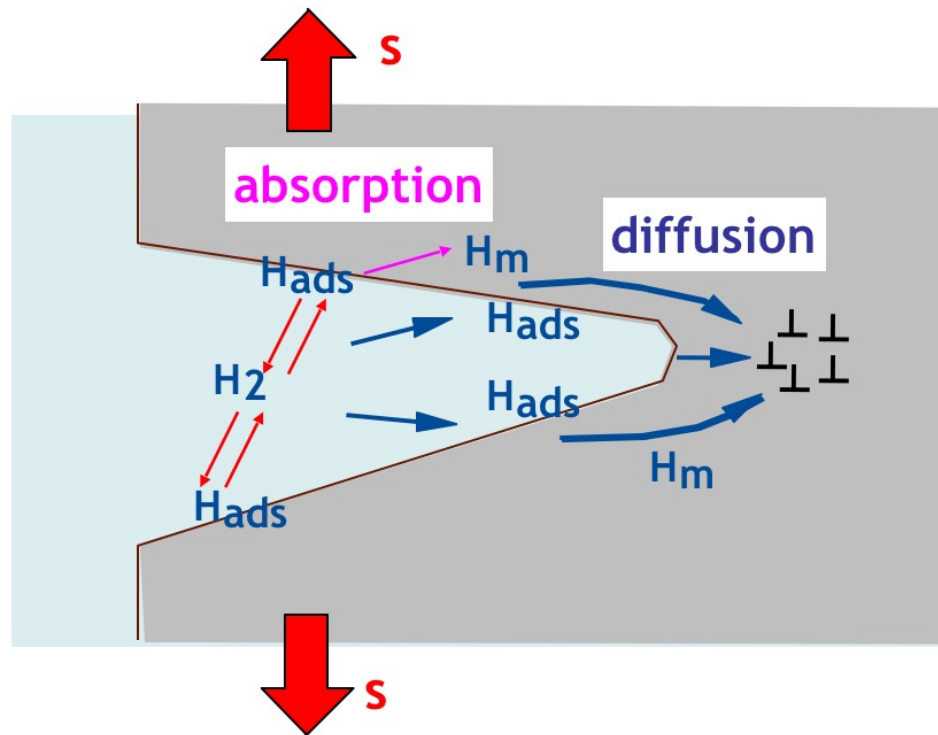
Contrainte critique provoquant la rupture de différents aciers au carbone en fonction de leur limite élastique



- Les aciers à faible résistance et ceux à haute résistance (mais fragiles) sont les plus sensibles à la fragilisation par l'hydrogène.

Fig. 11.27

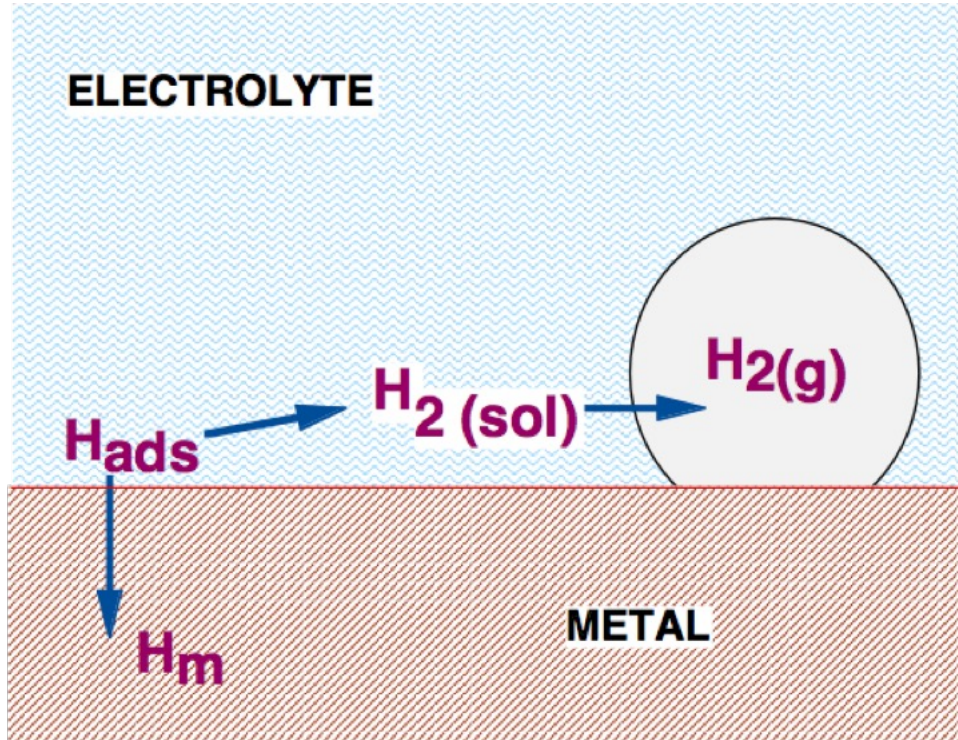
Etapes réactionnelles de la fragilisation des fissures par l'hydrogène (schématique)



- La fissure se propage grâce à des ruptures fragiles successives induites par l'hydrogène présent dans la zone de contrainte maximale, devant la pointe de la fissure.
- L'adsorption de l'hydrogène, la dissolution dans le métal de l'hydrogène absorbé, et la diffusion de l'hydrogène dissous vers la zone de contrainte maximale, déterminent la vitesse de propagation des fissures.

Fig. 11.28

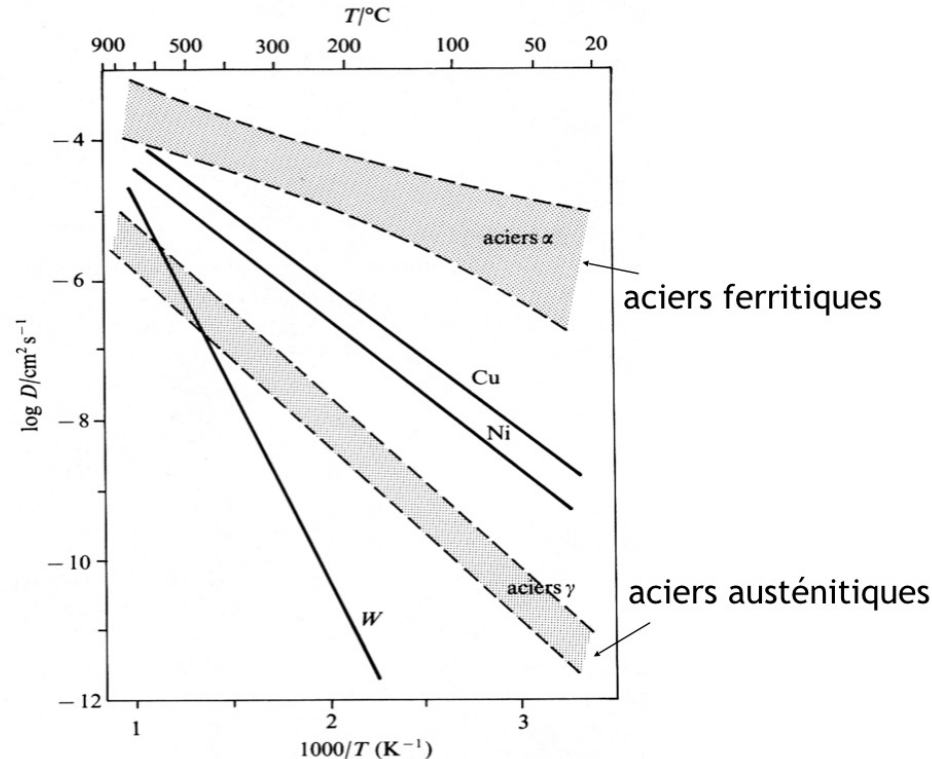
EPFL Formation d'une bulle d'hydrogène sur une électrode (schématisque)



- Il existe une compétition entre la dissolution d'hydrogène moléculaire dans l'électrolyte et celle d'hydrogène atomique dans le métal.
- Les agents tensio-actifs adsorbés et la rugosité de surface peuvent influencer la germination des bulles et de ce fait, la pression partielle équivalente d'hydrogène.

Fig. 11.29

Coefficient de diffusion de l'hydrogène en fonction de la température pour différents métaux



- Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer α est nettement plus élevé que dans le fer γ .
- On sait que, contrairement aux aciers ferritiques, les aciers austénitiques résistent généralement bien à la fragilisation par l'hydrogène. Or, la solubilité de l'hydrogène y est supérieure. L'explication à cette contradiction apparente est que, dans le fer α , l'hydrogène pourrait diffuser plus facilement vers la zone de contrainte maximale, devant la fissure.

Fig. 11.32



Corrosion sous contrainte
stress corrosion cracking

11.1 Phénoménologie

11.2 Tests

11.3 Mécanismes:

Dépassivation/Dissolution

Fragilisation par l'hydrogène

11.4 Paramètres critiques

Traité Matériaux 12: Ch. 11

- **Température:** souvent on observe un seuil au dessus duquel la fragilisation se produit (acier ions en milieu chlorure environ 40°C, acier au carbone en milieu alcalin environ 60°C)
- **Composition des alliages:** par exemple, en milieu chlorure, la sensibilité des aciers inoxydables austénitiques diminue avec leur teneur en chrome, nickel et molybdène.
- **Potentiel de corrosion:** les aciers au carbone, dans un milieu alcalin, sont sensibles à la corrosion sous contrainte en particulier quand le potentiel se situe entre -0,7V et -0,75V.

Influence de la température et de la concentration en chlorures sur la susceptibilité des aciers inoxydables Fe18Cr-10Ni à la corrosion sous contrainte

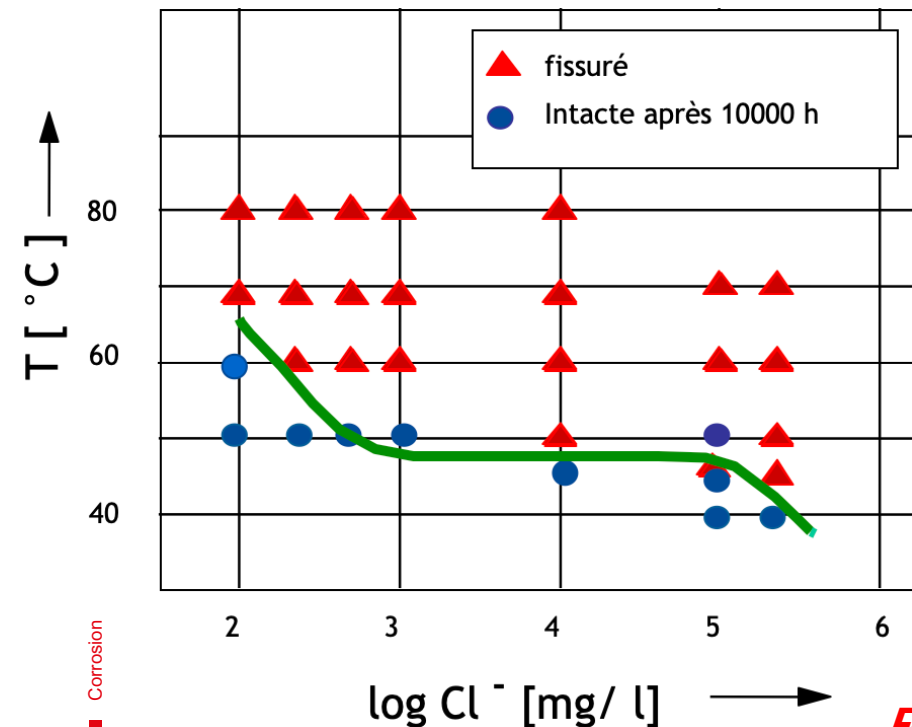
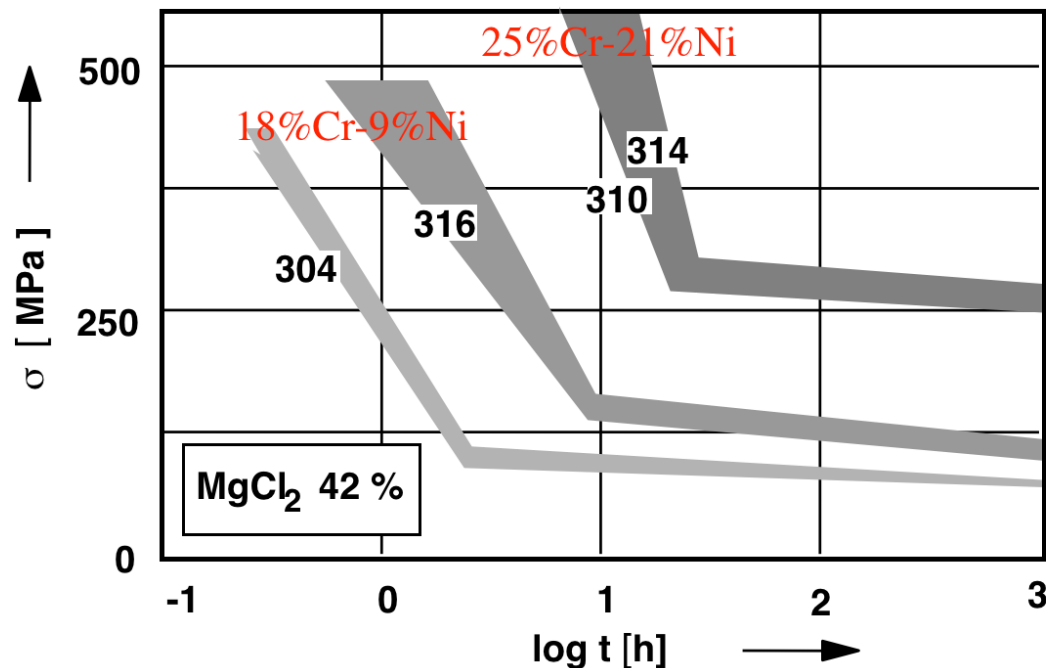


Fig. 11.34

- Les aciers inoxydables austénitiques sont sensibles à la corrosion sous contrainte en milieu chlorures, au dessus d'un seuil de température qui dépend de la concentration d'ions chlorures à la surface du métal.
- Dans ce cas, la corrosion sous contrainte se produit si la température dépasse 40°C environ.

Durée avant rupture de différents types d'aciers inoxydables austénitiques dans une solution de MgCl_2 saturée et bouillante

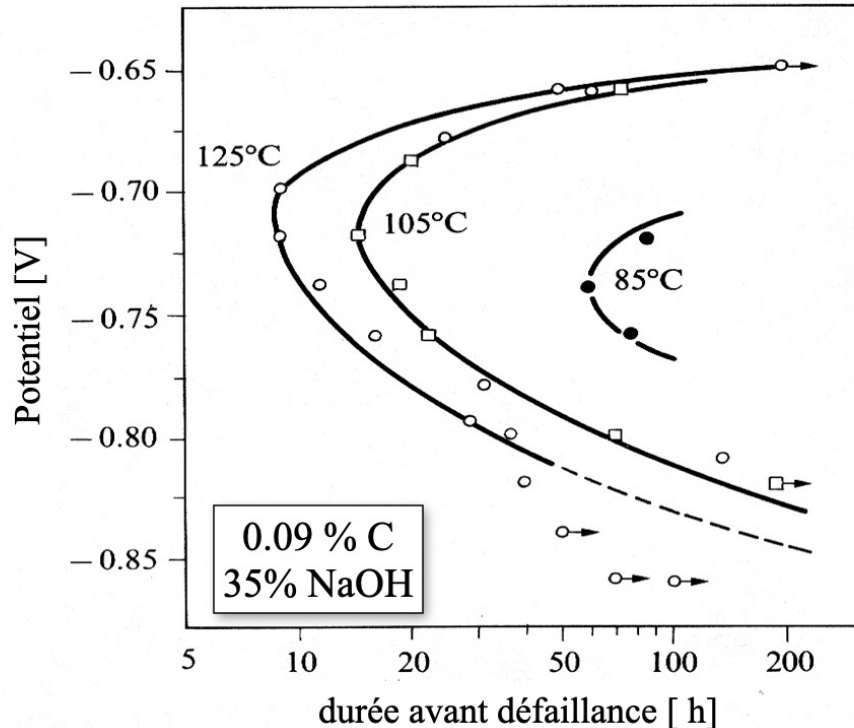


- En milieu chlorure, la sensibilité des aciers inoxydables austénitiques varie avec leur teneur en chrome, nickel et molybdène.
- Les types 310 et 314 contenant davantage de chrome et de nickel sont encore plus résistants.

Fig. 11.35

Influence du potentiel sur la durée avant défaillance d'un acier au carbone dans une solution de NaOH à différentes températures

Fig. 11.37



- Les aciers au carbone, dans un milieu alcalin, sont sensibles à la corrosion sous contrainte à température élevée.
- La durée avant défaillance diminue fortement lorsque la température augmente de 85°C à 125°C.
- D'autre part, pour une température donnée, elle atteint un minimum lorsque le potentiel se situe entre -0,7V et -0,75V, ce qui souligne l'influence des effets électrochimiques sur la corrosion sous contrainte.

Domaine de potentiel permettant la corrosion sous contrainte (SCC) et la fragilisation par l'hydrogène (HE)

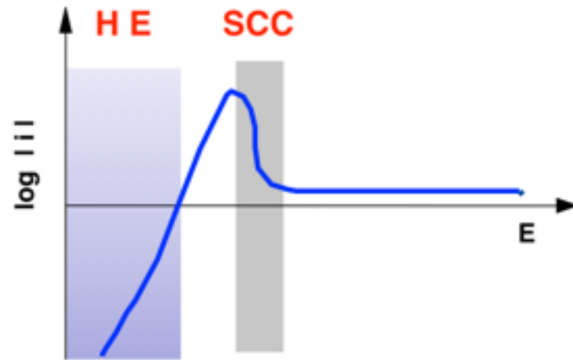
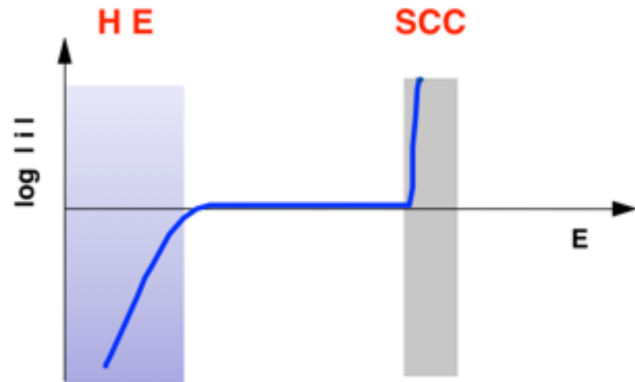


Fig. 11.39



- **SCC** désigné la corrosion sous contrainte et **HE** la fragilisation par l'hydrogène.
- On remarque que la corrosion sous contrainte, qui n'apparaît généralement que sur des alliages recouverts d'un film passif, n'a lieu que dans un certain domaine de potentiel.
- Le domaine correspondant à la fragilisation par l'hydrogène se situe dans une gamme de potentiel assez cathodique, de sorte que les protons peuvent se réduire.
- A noter que le film passif n'a qu'une stabilité réduite.



Fatigue corrosion
Corrosion fatigue

11.1 Phénoménologie

11.2 Tests

11.3 Mécanismes:

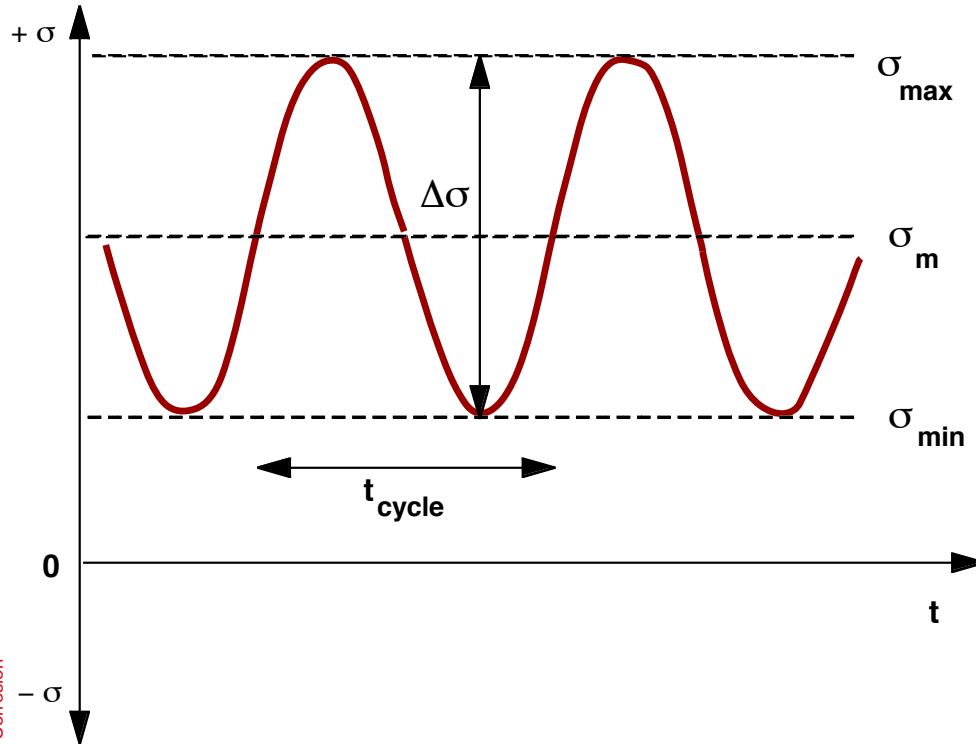
Dépassivation/Dissolution

Fragilisation par l'hydrogène

11.4 Paramètres critiques

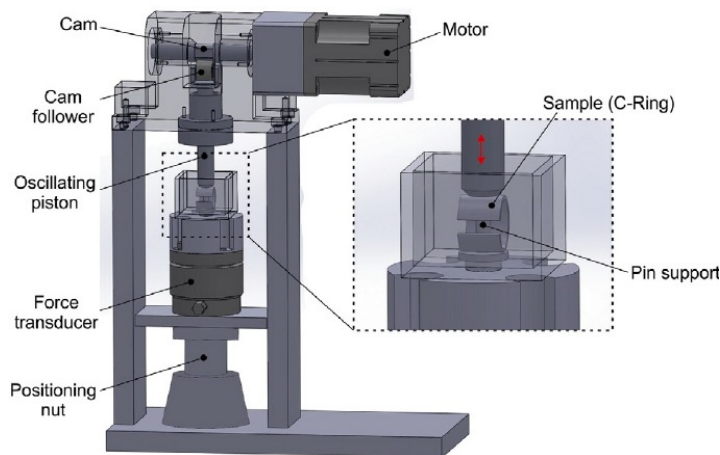
Traité Matériaux 12: Ch. 11

Différents paramètres caractérisant la contrainte périodique dans un essai de fatigue



- Les trois paramètres mécaniques d'un essai de fatigue-corrosion à charge imposée sinusoïdale sont la contrainte maximum, la contrainte minimum et la durée d'un cycle.

Fig. 11.43



Courbe de Wöhler

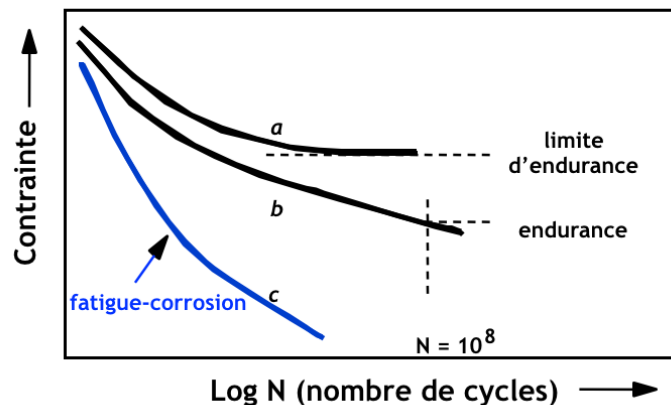
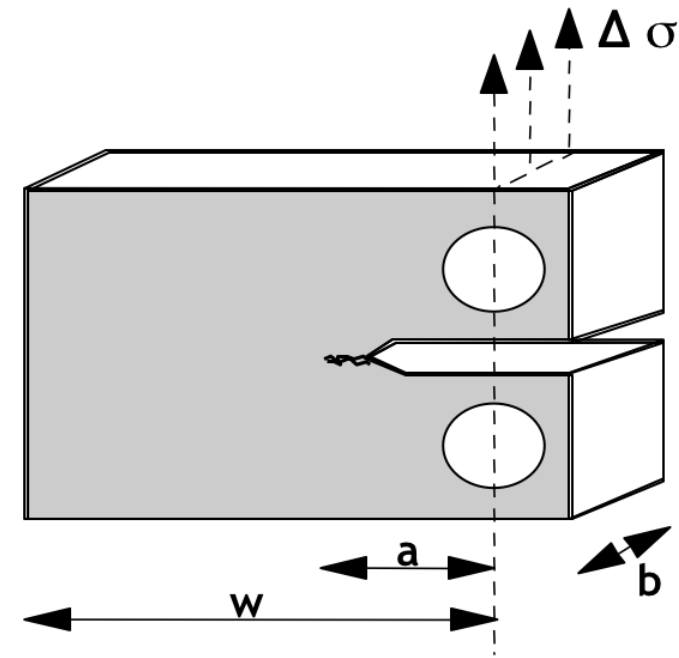


Fig. 11.44

- Les essais de fatigue avec éprouvettes non fissurées consistent à mesurer la durée avant défaillance, qui s'exprime en nombre de cycles N .
- La courbe de Wöhler permet de déterminer la limite d'endurance, ou limite de fatigue, qui représente la contrainte limite au-dessous de laquelle on n'observe plus de défaillance due à la fatigue.
- Certains métaux n'ont pas de limite d'endurance nette, on définit alors une endurance arbitraire, qui correspond à la contrainte à 10^8 cycles.

Facteur d'intensité de la contrainte :

$$\Delta K_I = \Delta \sigma (\pi a)^{1/2} f(w, b)$$

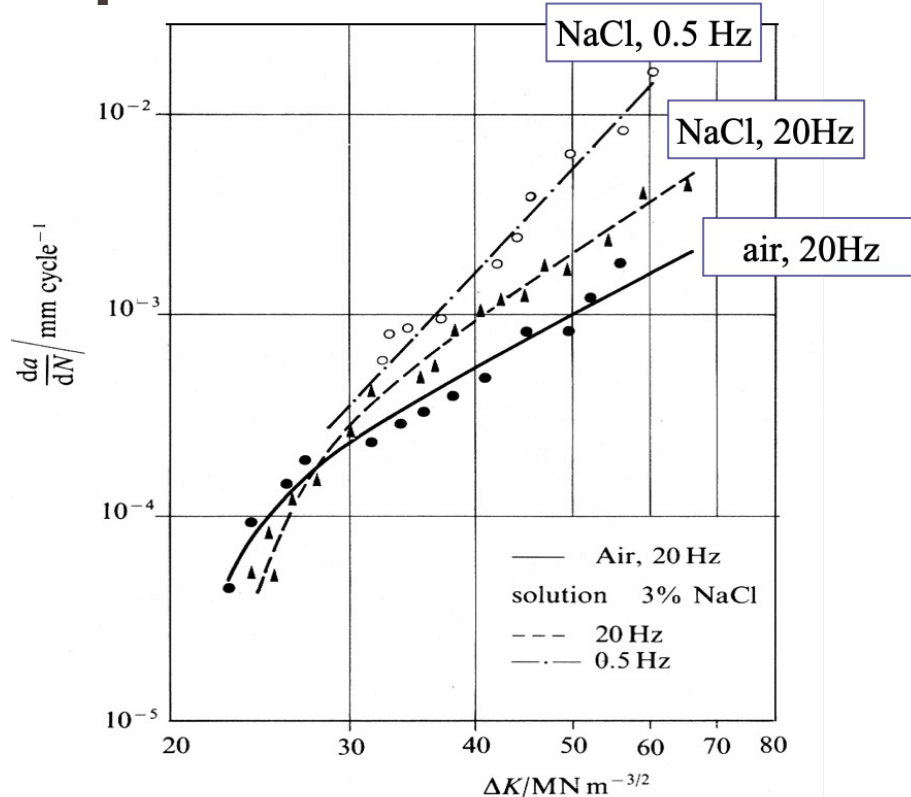


éprouvette compacte pour sollicitation en traction

Eprouvettes préfissurées pour les essais de fatigue-corrosion

- Des normes décrivent les différentes éprouvettes préfissurées destinées aux essais de fatigue-corrosion, comme ici l'éprouvette compacte pour sollicitation en traction.

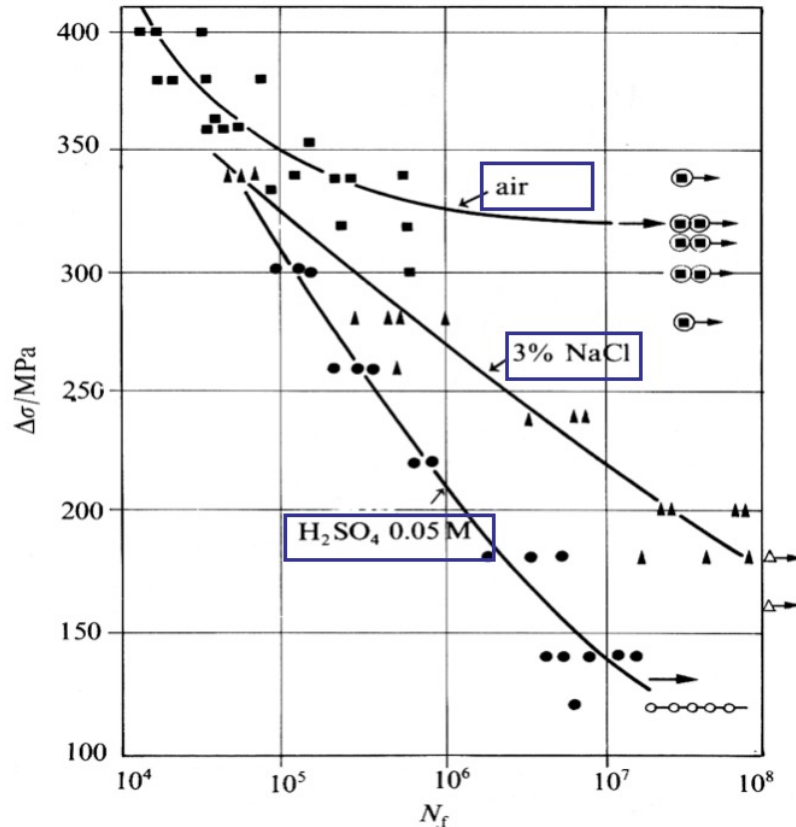
Influence du milieu et de la fréquence sur la vitesse de propagation des fissures dans un acier inoxydable austéno-ferritique



- Un milieu corrosif accélère la propagation des fissures pour une valeur de variation de K_I donnée.

Fig. 11.45

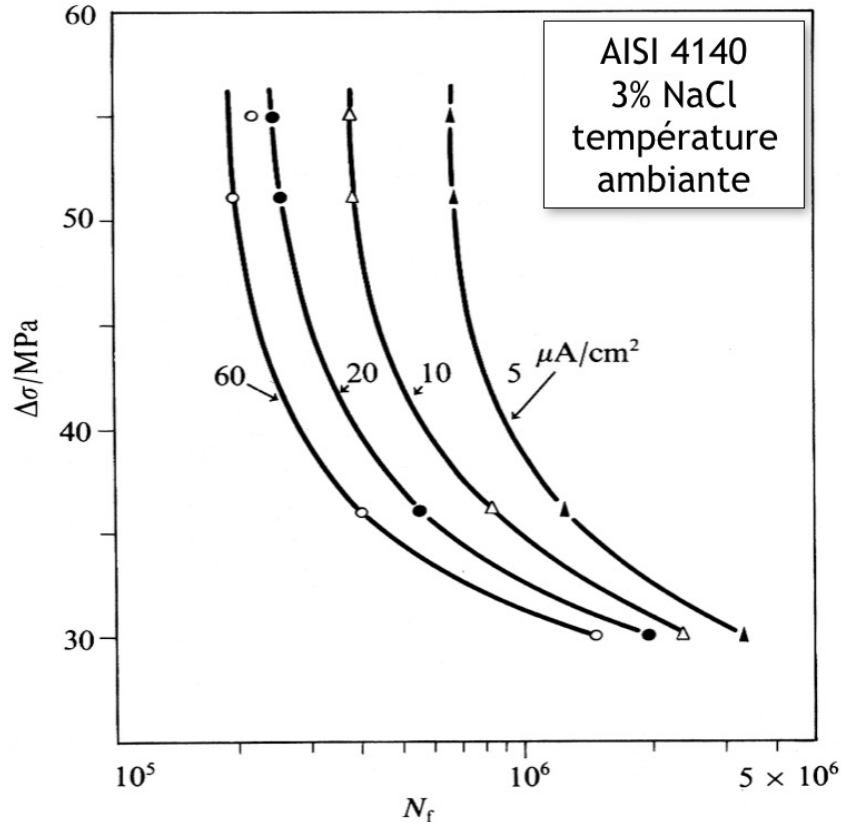
Influence du milieu sur la durée avant rupture en fatigue d'un acier inoxydable Fe-17Cr-12Ni austénitique



- La fatigue-corrosion ne se limite pas à des systèmes métal-milieu spécifiques, mais touche tous les métaux soumis à des contraintes périodiques en milieu corrosif.
- Les échantillons s'altèrent plus vite dans l'acide sulfurique, en dépit du fait que cette solution ne provoque pas de corrosion sous contrainte des aciers inoxydables austénitiques, contrairement aux solutions de NaCl.

Fig. 11.46

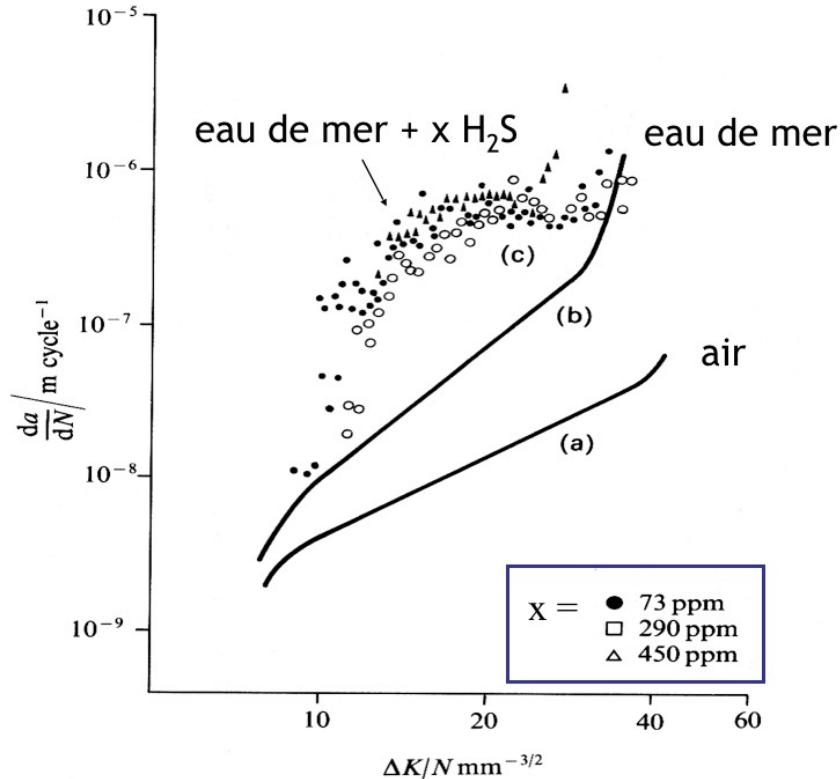
Influence de la densité de courant anodique sur la durée avant rupture d'un acier



- Généralement, la fatigue-corrosion est d'autant plus importante que la vitesse de corrosion intrinsèque du métal est élevée dans le milieu en question.
- Ici, différentes densités de courant anodique ont été imposées afin de faire varier la vitesse de corrosion (dissolution) du métal. La durée avant défaillance est d'autant plus courte que le courant anodique imposé est élevé.

Fig. 11.47

Vitesse de propagation des fissures lors d'essais de fatigue d'un acier



- Lorsque le métal se trouve dans l'air, la fissuration résulte d'une fatigue mécanique.
- Dans l'eau de mer, elle provient de la fatigue-corrosion.
- Dans l'eau de mer et en présence de H_2S , la **corrosion sous contrainte** se manifeste par le palier visible sur la courbe. Elle est due à l'hydrogène (fragilisation du métal à la pointe de la fissure).

Fig. 11.49