

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Polycopié de Cours

Dégradation et protection des matériaux

Présenté par:

Dr. SLIMANI Rabeh

Ce cours est destiné aux étudiants de troisième année Licence/Génie
des Matériaux

Algérie
2019

Avant Propos

La Science des Matériaux est une discipline transversale qui va de l'économie géopolitique des ressources à la sociologie des goûts du consommateur, en passant par la physicochimie du solide et les techniques de conception et de production. Les matériaux en général et les métaux en particulier constituent un rôle important pour tout développement industriel ou progrès technologique. Une grande partie de l'activité économique des pays industrialisés est rattachée aux matériaux. La dégradation et protection des matériaux constituent un domaine vaste, dans une majorité de cas, dès que se pose le problème de l'optimisation des propriétés d'un matériau, métallique ou non, il apparaît que les phénomènes de surface jouent un rôle déterminant dans cette démarche.

Ce polycopié sur la dégradation et protection des matériaux s'adresse aux étudiants du Licence LMD (L3) Génie des Matériaux et s'adapte facilement à différents besoins. Il est le fruit de l'expérience de plusieurs années de recherche sur les matériaux et la métallurgie.

Ce travail est réparti sur six (05) chapitres se présentant comme suit:

Le premier chapitre donne un panorama général sur la corrosion des métaux en milieu aqueux.

- Le deuxième chapitre aborde la Protection contre la corrosion des métaux en milieu aqueux.
- Le troisième chapitre traite l'Oxydation sèche des métaux et alliages
- Le quatrième chapitre est consacré à la dégradation des matières plastiques
- Le cinquième chapitre aborde la dégradation des céramiques

Je souhaite également exprimer ici ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont encouragé et documenté pour la préparation de ce polycopié.

Mascara, le 2 Février 2019

Table des matières

Avant Propos		ii
Introduction		5
Chapitre 1	Corrosion des métaux en milieux aqueux	8
1.1	<i>Corrosion des métaux</i>	6
1.2	<i>Les facteurs de corrosion</i>	6
1.3	<i>Nature électrochimique de la corrosion</i>	7
1.4	<i>Potentiel du métal dans la solution</i>	9
1.5	<i>Electrode de référence</i>	10
1.6	<i>Diagramme potentiel-pH de pourbaix</i>	11
1.7	<i>Loi de Faraday</i>	12
1.8	<i>Vitesse de corrosion</i>	12
1.8.1	<i>influence des produits de corrosion</i>	13
1.9	<i>Principe forme de corrosion</i>	13
1.9.1	<i>Corrosion généralisée ou uniforme</i>	13
1.9.2	<i>Corrosion localisée</i>	14
1.9.2.1	<i>Corrosion intergranulaire</i>	14
1.9.2.2	<i>Corrosion par piqûre</i>	15
1.9.2.3	<i>Corrosion galvanique</i>	18
1.9.2.4	<i>Corrosion par crevasse</i>	16
1.9.2.5	<i>Corrosion sous contrainte</i>	16
1.9.2.6	<i>Corrosion sélective</i>	17
Chapitre 2	Protection contre la corrosion des métaux en milieu aqueux	19
2.1	<i>Protection électrochimique</i>	19
2.1.1	<i>Protection cathodique</i>	19
2.1.2	<i>Protection par anode sacrificielle</i>	21
2.1.2.1	<i>Critère de la protection cathodique par anode sacrificielle</i>	21
2.1.2.2	<i>L'anode sacrificielle de l'acier</i>	22
2.2	<i>Protection par revêtements et traitements des surfaces</i>	22
2.2.1	<i>Projection thermique</i>	22
2.2.2	<i>Déposition par voie électrolytique</i>	22
2.2.2.1	<i>Dépôt électrolytique par immersion dans un bain (voie humide)</i>	24
2.2.3	<i>Déposition physique ou chimique en phase vapeur</i>	25
2.2.3.1	<i>Dépôt physique en phase vapeur (PVD)</i>	25
2.2.3.2	<i>Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)</i>	26
2.2.4	<i>Traitements de conversion</i>	27
2.2.4.1	<i>Oxydation anodique</i>	27

Chapitre 3	Oxydation sèche des métaux et alliages	29
3.1	<i>La corrosion sèche</i>	29
3.2	<i>Mécanisme</i>	29
3.2.1	<i>Etapas réactionnelle d'une surface métallique avec l'oxygène</i>	30
3.3	<i>Thermodynamique de la corrosion sèche</i>	31
3.3.1	<i>Potentiel chimique et activité</i>	31
3.3.2	<i>Variation d'enthalpie libre-Constante d'équilibre</i>	31
3.4	<i>Domaines industriels concernés</i>	32
Chapitre 4	Dégradation des matières plastiques.....	33
4.1	<i>Types de matières plastiques</i>	33
4.1.1	<i>Matières thermoplastiques</i>	33
4.1.2	<i>Matières thermodurcissables</i>	33
4.1.3	<i>Elastomères</i>	33
4.2	<i>Propriétés des thermoplastiques comparées à celles des métaux</i>	34
4.3	<i>Dégradation des matières plastiques</i>	34
4.3.1	<i>Vieillessement physique</i>	34
4.3.1.1	<i>Migration des plastifiants</i>	34
4.3.1.2	<i>Action des solvants</i>	34
4.4	<i>Mécanisme de la dégradation thermique aux températures de mise en oeuvre</i>	34
4.5	<i>Risques liés aux produits de dégradations thermique</i>	35
Chapitre 4	Dégradation des céramiques.....	36
5.1	<i>Céramiques traditionnelles</i>	36
5.2	<i>Céramiques techniques et cermets</i>	36
5.3	<i>Propriétés physiques des céramiques</i>	37
5.3.1	<i>Propriétés mécaniques</i>	37
5.3.2	<i>Dureté</i>	37
5.3.3	<i>Resistance aux choc mécaniques (ténacité)</i>	38
5.3.4	<i>Resistance aux choc thermiques</i>	39
5.3	<i>Dégradation du béton</i>	39
Remerciements		41
References		42

Introduction

Les matériaux en général et les métaux en particulier prennent une place importante dans tout développement industriel ou progrès technologique. Vu les exigences de l'industrie moderne, nombreux programmes de recherche sont en route pour le développement d'autres matériaux plus performants et moins coûteux tels que les composites, les céramiques, les polymères...etc. Mais les alliages métalliques occupent toujours une place importante, car les caractéristiques de ces derniers s'améliorent de jour en jour grâce aux recherches.

Dans l'antiquité, la finition des pièces fabriquées, métalliques étaient ou non, était négligé et on ne tient compte que de la fonctionnalité et des objectifs visés par cette pièce. Après quelques années on a remarqué qu'un traitement de surface de la pièce nous permet d'améliorer sa qualité et d'augmenter ses caractéristiques telles que sa résistance et son pouvoir réfléchissant. D'où cette nécessité de traitement de surface favorise l'existence d'une pléthore de types de traitements dont chacun a un certain nombre d'avantages et d'inconvénients. La surface des métaux possède un ensemble de caractéristiques qui peuvent être soit physiques (dureté, pouvoir réfléchissant) soit chimiques ou électriques (résistivité, potentiel...). Ces caractéristiques sont modifiables par un traitement de surface qui peut intervenir dans une phase intermédiaire ou dans la plupart des cas dans la phase finale de l'élaboration de la pièce. Le traitement de surface, quelque soit son type chimique, thermique, laser ou mécanique, a comme but de modifier et transformer la surface de la pièce dans le sens de lui conférer de nouvelles propriétés telles que la résistance à la corrosion, à l'usure ou à la modification de l'aspect apparent et la conservation dans le temps de ses propriétés électriques, optiques ou thermiques... Il est vrai que les traitements de surface des métaux ont des avantages multiples mais on ne doit pas nier la présence d'une pléthore d'inconvénients qui menace la durée de vie et la qualité des pièces traitées.

Chapitre 1

Corrosion des métaux en milieu aqueux

Étymologiquement, le mot « corrosion » provient du latin corroder qui signifie ronger, attaquer et de façon très générale, la corrosion est souvent définie comme l'altération d'un matériau ou d'une structure par réaction chimique ou physicochimique avec le milieu qui l'environne.

Le terme peut faire référence soit au processus, soit au dommage en résultant. Ainsi, dans la 9^e édition du dictionnaire de l'Académie française, la corrosion est l'«action de corroder ou le résultat de cette action. Plus scientifiquement la corrosion est une réaction interfaciale irréversible entre un matériau et son environnement qui conduit à la dégradation du matériau [1-2].

1.1 Corrosion des métaux

Les métaux sont des éléments susceptibles de réagir chimiquement avec d'autres éléments qui sont mis à leur contact. Lorsque ces réactions conduisent à des altérations de l'intégrité d'un métal, on dit que celui-ci est corrodé et que les éléments extérieurs ont provoqué une corrosion.

En service, les produits qui peuvent réagir ainsi avec les métaux et leurs alliages sont gazeux ou liquides. Dans un grand nombre de cas, la résistance à la corrosion des métaux est le facteur qui limite la durée de vie des équipements. Cette compétence est donc déterminante, aussi bien en matière de choix de conception qu'en terme d'exploitation. Par ailleurs, les exigences environnementales deviennent de plus en plus sévères et conduisent à s'interroger souvent sur l'impact environnemental des matériaux, ce qui est encore un problème de corrosion [3-4].

La dégradation des matériaux prend des formes extrêmement variées. Ce phénomène peut intervenir dans la modification de la masse du matériau. Dans un grand nombre de cas, l'évolution des propriétés physiques et mécaniques dans le temps s'accompagne d'une modification importante de la structure et de la composition chimique des matériaux. Sous l'action de la température, des agents atmosphériques (par exemple O₂), des réactifs chimiques ou des contraintes appliquées, la structure à l'échelle atomique et la microstructure interne ou de surface des matériaux peuvent être modifiées.

La stabilité chimique des matériaux varie considérablement en fonction de leur nature. Ainsi, on ne rencontre pratiquement aucun métal à l'état natif dans la nature, à l'exception des métaux nobles comme l'or. Les métaux manifestent une tendance générale à retourner à leur état original d'oxyde ou de sulfure, cette sensibilité à l'oxydation est directement liée à la conductivité électrique élevée de ces matériaux et à la mobilité de leurs électrons de valence. Dans de nombreux exemples, la corrosion est limitée à la surface. C'est le cas de l'oxydation qui se produit à l'interface métal-atmosphère et qui peut être complètement éliminée en isolant la surface du métal par un revêtement organique (peinture) ou par une couche d'oxydes étanches [5].

1.2 Les facteurs de corrosion

La tenue à la corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système matériau/surface/milieu. Dans ce système, la surface joue un rôle prépondérant, puisque c'est par elle que se font les échanges entre le matériau et le milieu [6].

Liés au matériau	Liés à la surface	liés au milieu
Composition	Orientation des grains	Composition
Structure cristallographique	Film superficiel	Teneur en oxygène
Taille des grains	Composition de la surface	Différence d'aération
Etat de déformation	Précipités et inclusions émergeant en surface	PH
Contraintes résiduelles	Rugosité	Température
Gradient thermique	Ségrégations intergranulaires	Cyclage thermique
Appauvrissement ou enrichissement (précipités) aux joints de grains et/ou dans les zones voisines		Gradient thermique
		Agitation et écoulement
		Contraintes appliquées (statiques et dynamiques)
		Bactéries
		Complexants
		Irradiation

Tableau 1.1: Les facteurs de la corrosion [6].

1.3 Nature électrochimique de la corrosion

La nature électrochimique de la corrosion est liée par essence à la structure atomique et électrique de la matière. On sait en effet que cette dernière est constituée de particules élémentaires porteuses de charges électriques, les ions et électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules.

La phase métallique solide comprend ainsi (figure 1.1):

- des ions métalliques Mn^+ disposés suivant un empilement compact rigide : c'est le réseau cristallin ;
- des électrons de conduction e^- , libres de se déplacer n'importe où dans le volume du métal. Ces électrons libres se comportent comme un gaz baignant les ions immobiles du réseau cristallin. Ce sont eux qui confèrent à la phase métallique les propriétés d'emploi usuelles des métaux, et en premier lieu leur très grande conductibilité électrique.

La phase aqueuse est un liquide, c'est-à-dire un empilement compact fluide qui comprend :

- des molécules neutres, eau et composés divers non dissociés ;
- des ions positifs (cations) ou négatifs (anions) ; c'est la mobilité de ces ions qui confère à l'eau sa conductibilité électrique.

Les ions métalliques M^{n+} sont des constituants à la fois de la phase métallique et de la phase aqueuse. À l'interface entre les deux phases, ils peuvent donc passer indifféremment d'une phase à l'autre. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques, et donc à un courant électrique passant d'une phase à l'autre (figure 1.1 a).

Les électrons libres ne sont pas par contre des constituants de la phase aqueuse. Un électron libre ne peut donc pas passer directement dans cette phase. Il ne peut le faire que s'il est fixé sur une des particules élémentaires de la phase aqueuse. Cette particule verra alors sa charge électrique diminuée d'une charge élémentaire. En termes de chimie, cette opération correspond à une réduction de l'espèce chimique correspondante. Là encore, ce transfert de charges électriques correspond à un courant électrique circulant d'une phase à l'autre (figure 1.1 b).

En électrochimie, on appelle par définition **courant anodique** un courant circulant dans le sens métal—solution et **courant cathodique** un courant circulant en sens inverse. Les réactions sont dites anodiques ou cathodiques selon qu'elles correspondent à un courant respectivement anodique ou cathodique. Les réactions anodiques correspondent en termes de chimie à des oxydations, et les réactions cathodiques à des réductions [7].

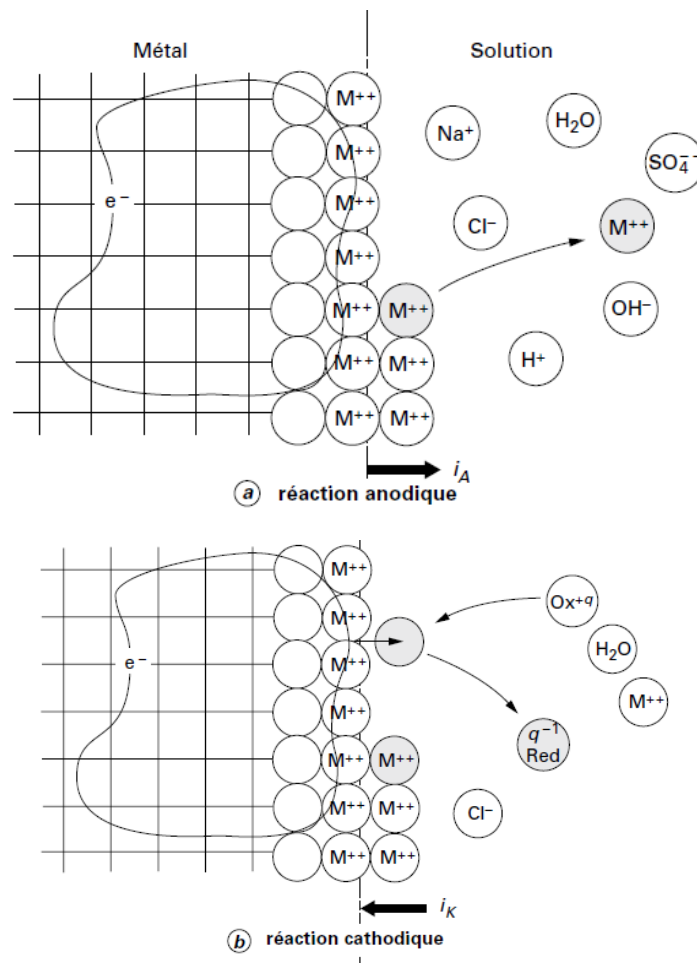


Figure 1.1 : Structure atomique et électrique de l'interface métal-solution [7].

1.4 Potentiel du métal dans la solution

Dans le cas où le métal est plongé dans une solution normale d'un de ses ions, on peut, en utilisant les lois de la thermodynamique, calculer ce potentiel. Ce potentiel a une valeur déterminée pour un métal donné et permet le classement des métaux suivant leur aptitude à s'ioniser. L'échelle de Nernst permet ainsi le classement des métaux du point de vue de leur noblesse.

Un métal noble s'ionise peu, parce qu'il existe des forces de cohésion importantes entre les atomes.

Plus son potentiel est élevé, plus le métal considéré est noble, à l'inverse d'un métal classé vil, de potentiel plus faible.

L'or, le platine, dont les potentiels normaux d'oxydoréduction sont les plus élevés, sont très nobles, donc peu ionisables et peu corrodables. Le cuivre est plus noble que le fer, son potentiel étant plus élevé que celui du fer. Le magnésium est un des métaux les plus vils [8].

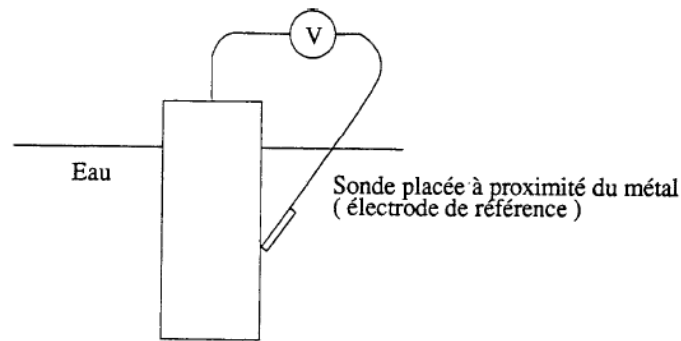


Figure 1.2: Mesure du potentiel d'un métal dans une solution avec une électrode de référence [8].

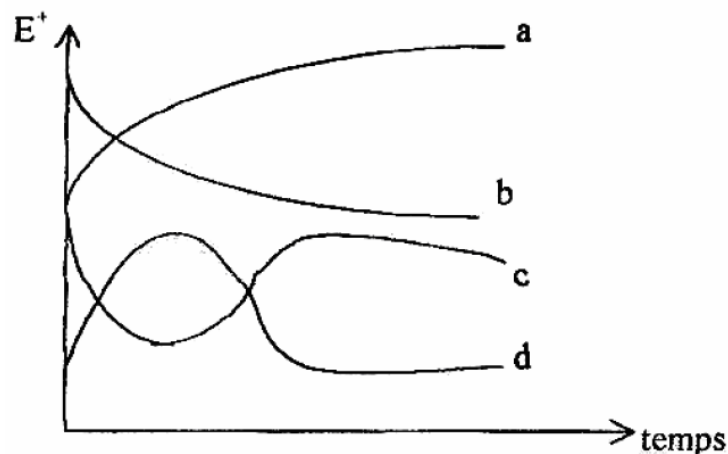


Figure 1.3: Différentes allures de potentiel de dissolution d'une électrode [9].

a – Le potentiel devient de plus en plus noble, il y a passivation du métal par formation à la surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur. C'est le cas du fer plongé dans l'acide nitrique concentré;

b – le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a attaque du métal c'est le cas de l'aluminium plongé dans la soude;

c – le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaque suivie de passivation. C'est le cas de l'aluminium plongé dans une solution d'acide nitrique à 15 ou 20 %;

d –le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice, celle-ci se développe dans un temps plus ou moins long puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu. L'aluminium oxydé naturellement à l'air, puis plongé dans une solution aqueuse de chlorure de sodium contenant des sels mercureux présente une courbe potentiel-temps de ce type.

Le tableau suivant donne une classification du potentiel standard.

Electrode process	Potential versus SCE (V)	Physical scale (eV)	Electrode process	Potential versus SCE (V)	Physical scale (eV)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}$	-3.045	-1.40	$\text{Ga}^{+++} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ga}$	-0.52	-3.92
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Rb}$	-2.925	-1.51	$\text{S}^{--} \leftrightarrow \text{S} + 2\text{e}^-$	-0.51	-3.93
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cs}$	-2.92	-1.52	$\text{Fe}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0.441	-4.00
$\text{K}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{K}$	-2.922	-1.52	$\text{Cd}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cd}$	-0.400	-4.04
$\text{Ba}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ba}$	-2.92	-1.52	$\text{In}^{+++} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{In}$	-0.34	-4.10
$\text{Sr}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sr}$	-2.89	-1.55	$\text{Tl}^{++} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Tl}$	-0.336	-4.10
$\text{Ca}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ca}$	-2.76	-1.68	$\text{Co}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Co}$	-0.283	-4.16
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Na}$	-2.712	-1.73	$\text{Ni}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni}$	-0.236	-4.20
$\text{La}^{+++} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{La}$	-2.4	-2.04	$\text{Mo}^{+++} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mo}$	-0.20	-4.24
$\text{Mg}^{+++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mg}$	-2.375	-2.06	$\text{Sn}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn}$	-0.136	-4.30
$\text{Th}^{++++} + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Th}$	-2.1	-2.34	$\text{Pb}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb}$	-0.126	-4.31
$\text{Ti}^{++} + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ti}$	-1.63	-2.81	$\text{Fe}^{+++} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}$	-0.045	-4.40
$\text{HfO}^{++} + 2\text{H} + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Hf} + \text{H}_2\text{O}$	-1.7	-2.74	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$	-0.000	-4.44
$\text{Be}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Be}$	-1.70	-2.74	$\text{BiO}^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	+0.32	-4.76
$\text{Al}^{+++} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Al}$	-1.706	-2.73	$\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0.340	-4.79
$\text{ZrO}^{++} + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zr} + \text{H}_2\text{O}$	-1.5	-2.94	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0.521	-4.96
$\text{V}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{V}$	-1.5	-2.94	$\text{Te}^{++++} + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Te}$	+0.56	-5.00
$\text{WO}_4^{--} + 4\text{H}_2\text{O}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{W} + 8\text{OH}^-$	-1.1	-3.34	$\text{Po}^{+++} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Po}$	+0.56	-5.00
$\text{Mn}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}$	-1.05	-3.39	$\text{Rh}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Rh}$	+0.6	-5.04
$\text{Te}^{--} \leftrightarrow \text{Te} + 2\text{e}^-$	-0.92	-3.52	$\text{Hg}_2^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg}$	+0.796	-5.24
$\text{UO}_2^{++} + 4\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{U} + \text{H}_2\text{O}$	-0.82	-3.62	$\text{Ag}_2^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$	+0.799	-5.24
$\text{Se}^{--} \leftrightarrow \text{Se} + 2\text{e}^-$	-0.78	-3.66	$\text{Ir}^{+++} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ir}$	+1.0	-5.44
$\text{Zn}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}$	-0.763	-3.68	$\text{Pt}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pt}$	+1.2	-5.64
$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.73	-3.71	$\text{Au}^{+++} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}$	+1.42	-5.86
$\text{Cr}^{+++} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}$	-0.71	-3.73	$\text{Au}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}$	+1.68	-6.12
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0.67	-3.77	$\text{HASO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.25	-4.69
$\text{Cr}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}$	-0.56	-3.88	$\text{Pd}^{++} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pd}$	+0.987	-5.43

Tableau 1.2: Classification des métaux selon le potentiel standard [13].

1.5 Electrode de référence

Une électrode métallique plongée dans un électrolyte est assimilable à une demi-pile, son potentiel ne peut se mesurer physiquement. En effet on ne peut mesurer que la différence de potentiel d'une pile. Dans notre cas, cette pile sera constituée par la chaîne électrochimique constituée de l'électrode métallique à étudier, plongée dans l'électrolyte, et d'une électrode de référence également au contact de l'électrolyte.

L'électrode de référence est constituée elle aussi par une demi-pile soumise à un processus réversible d'oxydoréduction c'est à dire métal/solution normale d'un sel du métal. Elle possède son propre potentiel normal.

L'électrode standard à hydrogène a été choisie arbitrairement comme zéro de l'échelle des potentiels, mais dans la pratique on utilise des électrodes de référence plus simples, telles l'électrode Cu/Cu SO₄, Ag/Ag Cl, au calomel (Hg - Hg₂ C12 - KCl), dont on connaît les potentiels respectifs (voir tableau n° 2 et figure n° 2) [8].

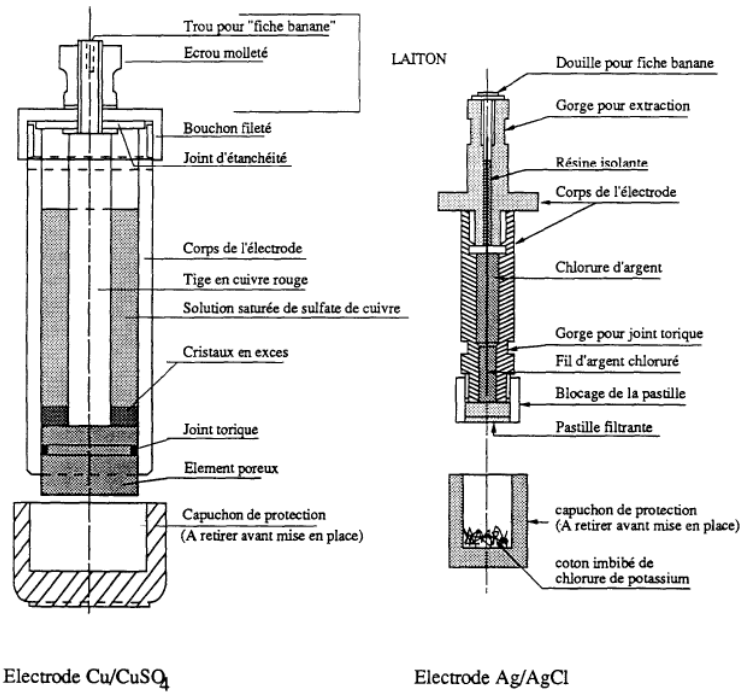


Figure 1.4: électrode de référence [8].

1.6 Diagramme potentiel-pH de Pourbaix

Les nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent du pH de la solution. Pourbaix a établi des diagrammes potentiel-pH qui délimitent différents domaines dans lesquels (figure 1.5) :

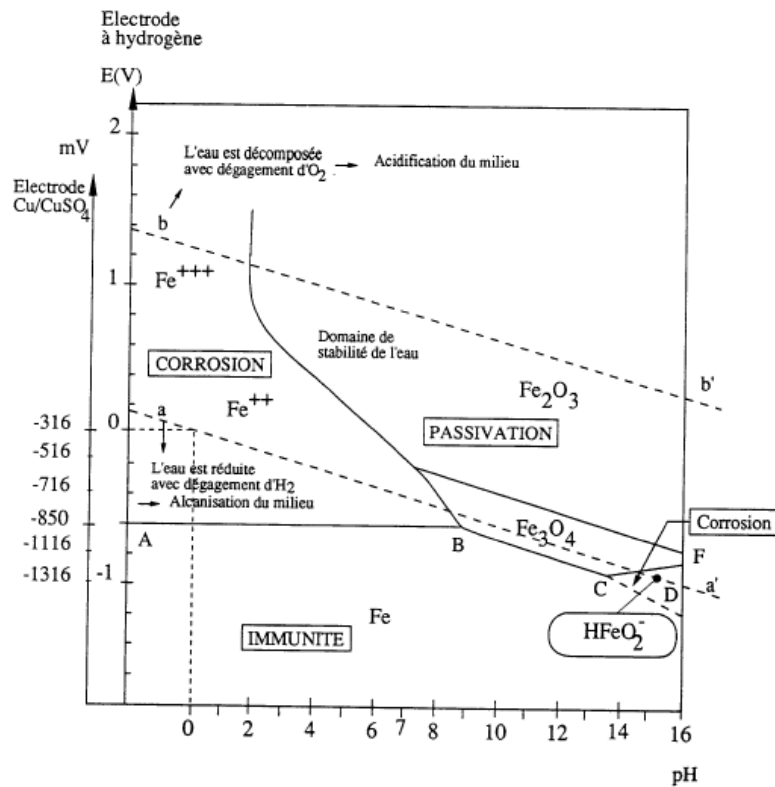


Figure 1.5: Diagramme de POURBAIX du Fer [8].

- **Corrosion** : le métal est corrodé, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble.
- **Passivité** : le métal est susceptible de passiver. Le produit de corrosion est un solide insoluble susceptible de protéger le métal. La passivation du métal ne peut pas être observée si le produit solide de la corrosion n'isole pas parfaitement le métal du réactif.
- **Immunité** : le métal est stable vis-à-vis du réactif (aucune réaction n'est thermodynamiquement possible).

Pour utiliser avec profit ces diagrammes, on doit bien connaître les conditions dans lesquelles ils sont valables. Ces diagrammes sont établis par le calcul, à partir de données de la thermodynamique, ils font intervenir toutes les réactions auxquelles peuvent participer tous les composés susceptibles de se former. Ils sont établis à 25°C pour les corps supposés purs et ne sont donc pas applicables aux alliages. Le réactif est de l'eau pure. On admet que le métal est corrodable si la quantité qui peut être dissoute dans l'eau est au moins à 10^{-6} at g/l (0,06 mg/l pour le fer).

Le pH indiqué en abscisse des diagrammes est celui qui existe au contact de la surface métallique. Etant donné leur nature thermodynamique, ces diagrammes ne font intervenir aucune considération de cinétique. Or les phénomènes de corrosion ne se développent que très rarement suivant un processus réversible. Ces diagrammes sont utilisés en particulier pour tout ce qui concerne la protection électrochimique du fer [9].

1.7 Loi de Faraday

Selon la loi de Faraday, lorsque n_i moles d'une substance quelconque réagissent, une charge électrique proportionnelle, Q , passe à travers l'interface électrode-électrolyte :

$$Q = n F n_i$$

F désigne une constante universelle, appelée la **constante de Faraday** : $F=96485$ C/mol. Le nombre de charge n , adimensionnel, exprime le coefficient stœchiométriques des électrons dans l'équation de la réaction d'électrode. Par exemple, pour la réaction de dissolution anodique du fer $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e$, $n=2$.

En dérivant l'équation ci-dessus par rapport au temps, on obtient l'expression usuelle de la loi de Faraday de l'intensité du courant électrique.

$$I = n F \frac{dni}{dt}$$

Le rapport $(\frac{dni}{dt})$ exprime la vitesse de réaction en mol/sec.

La loi de Faraday exprime donc que la vitesse d'une réaction d'électrode est proportionnelle à l'intensité du courant électrique à travers l'interface électrode/électrolyte [10].

1.8 Vitesse de corrosion

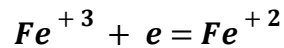
On mesure la vitesse de corrosion en :

- Masse par unités de surface et de temps,

- Nombre de moles par unités de surface et de temps,
- Epaisseur corrodée par unités de temps,
- Densité de courant.

1.8.1 Influence du potentiel

Le sens et la vitesse d'une réaction d'électrode dépend du potentiel appliqué. Si l'on met, par exemple, une solution 1 molaire d'ions Fe^{+2} et Fe^{+3} en contact avec une électrode en platine, la réaction d'électrode peut se produire.



A l'équilibre le potentiel est d'environ 0.77V. La réaction va de gauche à droite si le potentiel est inférieur à cette valeur et de droite à gauche si le potentiel est supérieur.

Les réactions de corrosion montrent un comportement analogue. Dans l'acide chlorhydrique, par exemple, le fer se dissout moins rapidement si l'on diminue son potentiel. Dans la pratique, on protège souvent un métal en contrôlant son potentiel.

1.8.2 Influence des produits de corrosion

La nature physique des produits de corrosion influence fortement la vitesse de corrosion, nous en distinguons trois types :

- Ions dissous,
- Films non compact,
- Films compacts.

La corrosion des métaux en milieu acide produit normalement des cations hydratés ou complexés en solution. Les ions dissous diffusent facilement de la surface métallique vers l'intérieur de l'électrolyte. Leur présence a donc, en règle générale, peu d'influence sur la vitesse de corrosion.

Sous certaines conditions, notamment en milieu neutre et alcalin, mais parfois aussi en milieu acide, les produits de corrosion sont peu solubles et précipitent à la surface du métal sous forme d'hydroxydes ou de sels. Des films superficiels peu compacts ou poreux se forment alors. Ils ne protègent pas le métal contre la corrosion, mais provoquent un ralentissement de la réaction. La formation de rouille sur du fer exposé à une atmosphère humide illustre ce comportement. Les films compacts, notamment les oxydes, forment une barrière entre le métal et l'environnement, protégeant ainsi le métal [10].

1.9 Principales formes de corrosion

1.9.1 Corrosion généralisée ou uniforme

Selon la norme internationale ISO 8044, la corrosion uniforme des matériaux métalliques est définie comme une « corrosion généralisée progressant approximativement à la même vitesse sur l'ensemble de la surface ». C'est la forme la plus classique. Elle se manifeste avec la même vitesse et se traduit par une dissolution uniforme due à une réaction chimique ou électrochimique sur toute la surface du métal. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent en contact avec l'agent agressif. Elle se

traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps ou par perte en poids par unité de surface, et par unité de temps [2, 11].



Figure 1.6: Corrosion généralisée ou uniforme [2].

1.9.2 Corrosion localisée

Ce mode de corrosion est le mode le plus fréquent et le plus ennuyeux car il vise uniquement certaines zones bien distinguées du matériau. Elle diffère de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes. Donc c'est l'aspect de corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal. La perte de masse est relativement faible, mais ce type de corrosion est dangereux [12, 13].

On distingue plusieurs types:

- Corrosion par piqûres.
- Corrosion intergranulaire (intercristalline).
- Corrosion sous contrainte.
- Corrosion avec érosion.
- Fragilisation par l'hydrogène.
- Corrosion sélective.
- Corrosion galvanique.
- Corrosion par crevasses.

1.9.2.1 Corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains, souvent, il s'agit de phases qui ont précipitées lors d'un traitement thermique par exemple. Il y a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques. Donc le produit de corrosion se trouve aux joints de grains. L'attaque du métal s'effectue en profondeur, le long des joints de grains, ce qui conduit à une micro-fissure, alors la surface ne présente aucune altération. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques.

Cette forme de corrosion est due soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants ou bien à la précipitation des phases et combinaisons chimiques lors d'un traitement thermique (martensite, nitrures, carbures, etc.) [12-14].

1.9.2.2 Corrosion par piqûre

Probablement le type le plus commun de corrosion localisée est la corrosion par piqûre, dans lequel de petits volumes de métal sont éliminés par la corrosion de certaines zones sur la surface. Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piqûration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film.

Ces piqûres se localisent en certains points de la surface métallique, la dissolution est localisée aux sites les plus réactifs de la surface exposée, le nombre et la forme de piqûres de corrosion varient selon les conditions expérimentales. Une corrosion par piqûres peut se produire sur une surface métallique dans un liquide stagnant ou lent [11, 15, 16, 17].

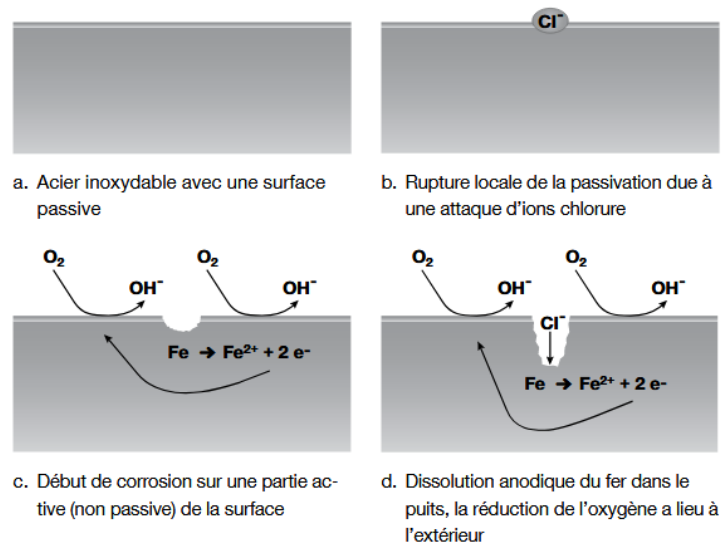


Figure 1.7: Phase de corrosion par piqûres sur acier inoxydable [18].

1.9.2.3 Corrosion galvanique

Phénomène de corrosion galvanique, appelé aussi corrosion bimétallique : chaque fois que deux métaux de nature chimique différente sont en contact dans un environnement corrosif conducteur, ils constituent une pile électrochimique. Le métal le moins résistant, moins noble, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps [4].

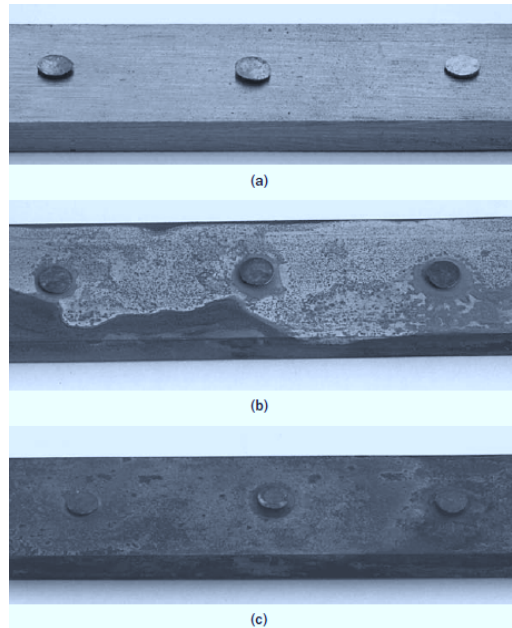


Figure 1.8: Rivets de cuivre sur une barre d'acier: a) au début de l'expérience; (b) six mois après avoir été immergé dans une solution de chlorure de sodium à 3%; et (c) après dix mois dans la même solution [15].

1.9.2.4 Corrosion par crevasse

Appelée aussi corrosion cavernreuse, cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution électrolytique stagnante dans des interstices, elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène. Elle se caractérise par une attaque intense, qui varie depuis la corrosion presque uniforme à l'attaque par piqûres [11-13].

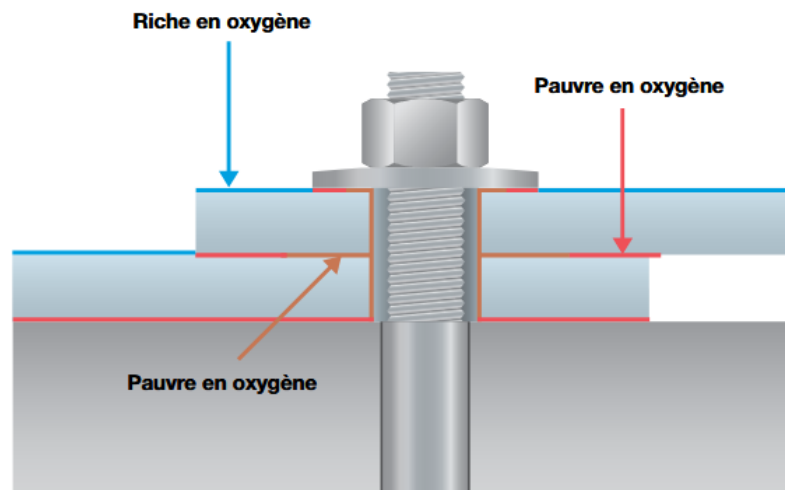


Figure 1.9: Zones possibles de corrosion cavernreuse dans une fixation [18].

1.9.2.5 Corrosion sous contrainte

Le phénomène de corrosion sous contrainte est dû à une combinaison d'une sollicitation mécanique constante et d'un milieu extérieur agressif. Insistons sur le fait que l'endommagement de corrosion sous contrainte nécessite la combinaison de la sollicitation mécanique et du milieu agressif, chacun séparément étant complètement inoffensif. La naissance de l'endommagement est évidemment superficielle, puisque

c'est la surface de la pièce qui est soumise à l'effet du milieu agressif. Les fissures qui y prennent naissance se propagent ensuite vers l'intérieur de la pièce [19].

1.9.2.6 Corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [12].

Chapitre 2

Protection contre la corrosion des métaux en milieu aqueux

Les traitements et revêtements de surface constituent actuellement un des moyens essentiels pour améliorer les propriétés fonctionnelles des métaux, notamment la résistance à l'oxydation et à la corrosion, la tenue à la fatigue sous toutes ses formes (fatigue mécanique, fatigue thermique, fatigue de surface), la résistance au frottement et à l'usure, sans oublier la couleur et l'aspect [20].

On peut classer les techniques de traitement et de revêtement de surface en deux catégories :

- Les techniques de conversion : elles consistent à modifier la composition et/ou la structure de la surface traitée ;
- Les techniques de dépôt : elles consistent à revêtir la surface d'une couche d'un matériau donné [21].

Le traitement de surface représente en tout une bonne trentaine de techniques qui correspondent à trois grandes familles:

- Les traitements thermochimiques : ils consistent à modifier la surface existante de façon soit à créer un film protecteur, soit à provoquer des modifications structurales conférant aux couches superficielles des propriétés particulières.
- Les traitements électrolytiques : ils consistent généralement à créer un film protecteur par réaction électrochimique avec la surface.
- Les traitements mécaniques ou thermomécaniques : les couches superficielles sont modifiées par l'action de contraintes mécaniques, auxquelles on peut ajouter l'action de la chaleur [22].

2.1 Protection électrochimique

2.1.1 Protection cathodique

Cette méthode est souvent utilisée pour protéger des installations industrielles de géométrie assez simple, comme les plates-formes off-shore, les barrages d'écluse en eau de mer, les canalisations, etc. Elle nécessite cependant des calculs ou des essais précis pour s'assurer que toutes les parties de la structure à protéger sont bien au potentiel convenable.

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, telles que les plates-formes de forage pétrolier en mer, les bateaux, les conduites enterrées ? Etc [23].

La protection cathodique est contrôlée par deux paramètres fondamentaux: le potentiel de protection et la densité de courant de protection.

Le potentiel de protection (Eprot) est défini par l'équation de Nernst:

Pour $T=25^{\circ}\text{C}$:

$$E_{\text{prot}} = E^0 + (RT/nF) \text{Ln } 10^{-6}$$

$$E_{\text{prot}} = E^0 - 0.354/n$$

Si le potentiel du métal est égale ou inférieur au potentiel de protection la vitesse de corrosion ne peut dépasser une valeur que l'on suppose négligeable. Ainsi, on peut protéger un métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel tel que : $E \leq E_{\text{prot}}$.

Le courant de protection (I_{prot}) correspond au courant cathodique nécessaire pour imposer le potentiel de protection. Sa valeur dépend de la surface à protéger A et de la densité de courant de protection i_{prot} :

$$I_{\text{prot}} = i_{\text{prot}} A$$

Le principe de la protection cathodique est schématisé par la (figure II.1). Elle montre que le déplacement du potentiel dans le domaine de protection (zone hachurée) correspond à $E < E_{\text{prot}}$. La densité du courant partiel cathodique au potentiel de protection vaut: $i_c = i_{\text{prot}}$

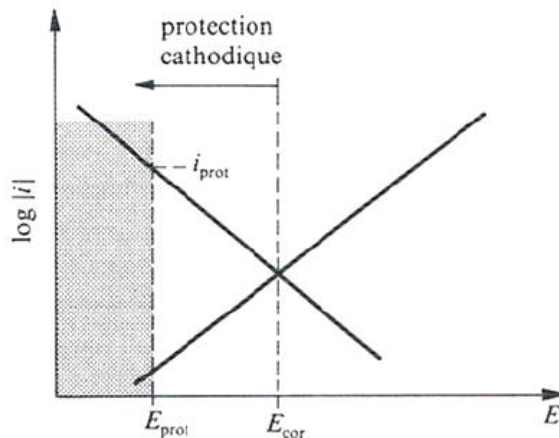


Figure 2.1: Principe de la protection cathodique [24].

Deux méthodes de protection cathodique sont souvent utilisées en pratique:

a- La protection par anode sacrificielle:

L'anode sacrificielle forme une pile électrochimique avec le métal à protéger qui joue le rôle de cathode. L'anode sacrificielle doit avoir un potentiel réversible inférieur à celui du métal à protéger. Pour protéger l'acier par exemple on utilise des anodes sacrificielles en Zn, Mg ou Al ainsi que leurs alliages.

□ *Choix des anodes sacrificielles*

Les anodes sacrificielles doivent satisfaire aux conditions suivantes:

- Avoir un potentiel d'électrode suffisamment négatif pour pouvoir polariser rapidement le matériau à une valeur suffisante;
- Elles ne doivent pas se polariser lors du passage du courant. En particulier, les produits de corrosion ne doivent pas former de film adhérent susceptible de modifier la valeur du potentiel;
- Elles doivent se corroder de manière uniforme dans le milieu considéré, et ne pas être fortement attaquées en l'absence de courant;
- Elles doivent avoir une bonne conductibilité, une bonne résistance mécanique, et pouvoir être obtenues facilement dans des formes et des dimensions variées;
- Elles doivent enfin avoir un coût économiquement supportable.

b - La protection par courant imposé:

Elle implique l'utilisation d'un redresseur. Cette technique offre l'avantage de pouvoir régler la tension ou le courant selon le besoin.

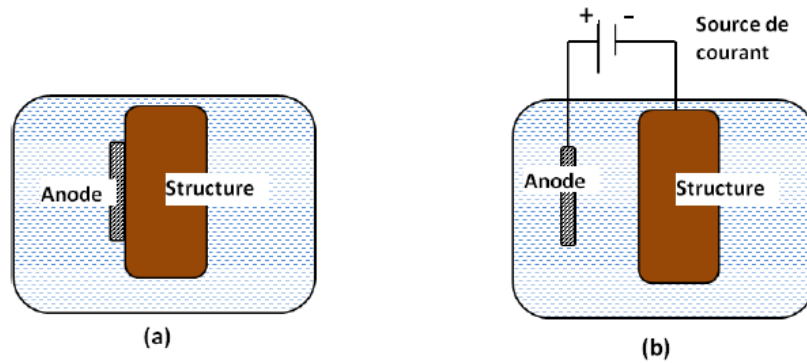


Figure 2.2: Exemple de protection cathodique [25].

2.1.2 Protection par anode sacrificielle

2.1.2.1 Critère de la protection cathodique par anode sacrificielle

La protection cathodique par anodes sacrificielles a pour but de mettre à profit l'effet du couple galvanique (pile) créée par l'association, dans un même électrolyte, de deux métaux différents :

Le métal à protéger et un métal moins noble qui constitue l'anode. Dans ce type de protection, l'anode se consomme par dissolution en portant la surface du métal à protéger au de là de son potentiel d'immunité.

Pour que la protection existe, il faut:

- Que la pile débite, donc que l'anode soit reliée électriquement au métal,
- Que la surface à protéger et l'anode soient plongées toutes dans le même milieu électrolytique,
- Que l'installation soit adaptée à la surface à protéger (dimensions, nombre, répartition des anodes). La protection par anodes sacrificielles n'a pas une durée indéfinie.

Elle s'arrête avec la disparition du matériau sacrificiel ou par blocage électrochimique.

L'évaluation de sa durée de vie est estimée par calcul du dimensionnement des anodes et par retour d'expérience, généralement une quinzaine d'années [23].

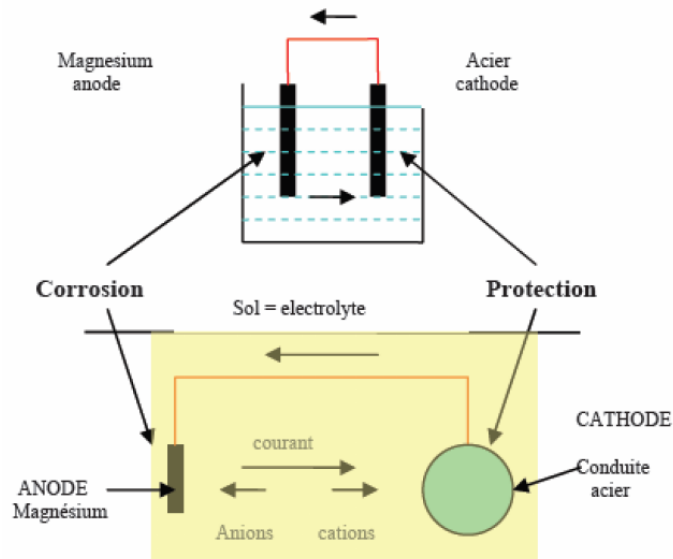


Figure 2.3: Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles [26].

2.1.2.2 L'anode sacrificielle de l'acier

Il existe plusieurs types d'anodes dont les caractéristiques et les applications sont différentes. Dans le cas de la protection de l'acier, les anodes utilisées sont à base de zinc, d'aluminium ou de magnésium. Des études et l'expérience ont permis de déterminer, pour chacun des métaux les seuils d'impureté admissibles ainsi que les éléments d'alliage complémentaires nécessaires pour obtenir les meilleures performances. De nombreux alliages spécifiques pour la protection cathodique existent aujourd'hui sur le marché [27].

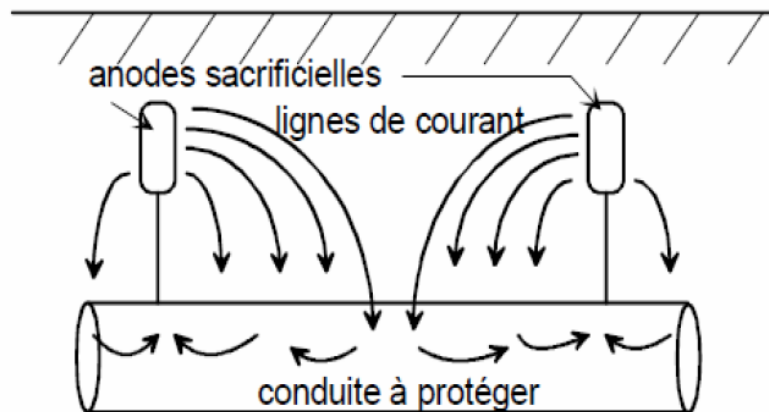


Figure 2.4: Répartition des anodes sacrificielles [26].

2.2 Protection par revêtements et traitements des surfaces

Différentes technologies de dépôt permettent d'apporter un matériau à la surface d'une pièce pour en changer les propriétés de surface. Parmi les techniques les plus utilisées nous pouvons citer: l'électrodéposition, les dépôts chimiques, l'immersion dans un bain de métal en fusion, les dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur et la projection thermique. Les applications de ces dépôts

concernent essentiellement la protection contre l'usure et la corrosion, la décoration ou la réalisation de dépôts à propriétés physiques spécifiques (électrique, magnétique, thermique,...) [28-29].

2.2.1 Projection thermique

La projection thermique regroupe l'ensemble des procédés dans lesquels un matériau d'apport est fondu ou porté à l'état plastique grâce à une source de chaleur, puis est projeté à l'aide d'un gaz vecteur sur la surface à revêtir, sur laquelle il se solidifie. La matière à déposer, sous forme de poudre, de fil ou de baguette, est fondue totalement ou partiellement dans la source de chaleur (flamme, arc électrique, plasma). Ces techniques permettent de projeter une grande gamme de matériaux: métaux et alliages, cermets, céramiques, et, dans certaines conditions, des polymères.

La projection thermique peut donc être décomposée en trois étapes principales:

- le matériau du revêtement désiré est injecté dans une source chaude (flamme, plasma ou arc électrique) sous forme pulvérulente ou sous forme de fil ;
- le matériau est alors fondu sous forme de fines gouttelettes qui sont accélérées par les gaz de la source pour s'écraser à grande vitesse (quelques dizaines à quelques centaines de mètres par seconde) sur le substrat à revêtir ;
- celles-ci se refroidissent extrêmement rapidement en cédant leurs calories au substrat ou aux couches précédemment déposées [30].

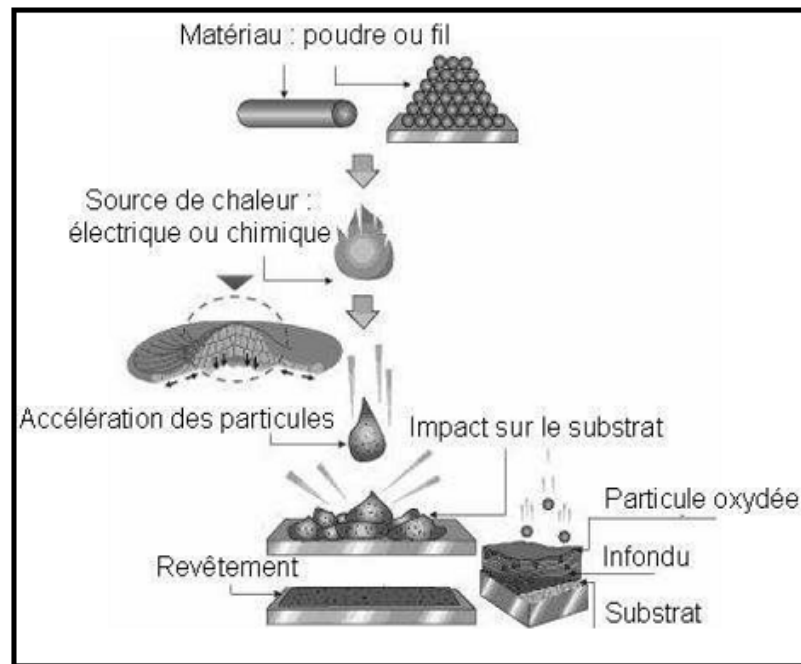


Figure 2.5: Principe fondamental de la projection thermique [30].

2.2.2 Dépôt par voie électrolytique

Les dépôts électrolytiques en générale réalisés par électrolyse de solutions aqueuses de différents types de sels suivant l'application et les caractéristiques des dépôts qui l'on cherche à produire.

Ce procédé permet le revêtement, sur tous les matériaux conducteurs : plus de vingt métaux purs, une centaine d'alliages binaires et ternaires, l'anodisation de l'aluminium et des alliages légers, du titane et de

ses alliages, du polissage électrolytique des aciers inoxydables, des alliages légers, du cuivres, du laiton.....etc. [31].

L'application de ces dépôts concerne essentiellement la protection contre la corrosion, la décoration surtout (le chromage, l'orage, l'argentage, le nickelage,...). On distingue deux types de dépôts électrolytiques:

- Revêtement électrolytique par immersion dans un bain;
- Revêtement électrolytique localisé au tampon.

2.2.2.1 Dépôt électrolytique par immersion dans un bain (voie humide)

Une réaction électrochimique résulte d'un déplacement d'équilibre entre une électrode et l'électrolyte dans le quel elle se trouve immergée (figure 2.6). L'immersion peut être totale ou bien ne concerner qu'une partie du matériau (par exemple ruissellement ou contact avec des gouttes), mais la démarche phénoménologique reste inchangée. Lorsque l'on veut modifier l'état d'un équilibre électrochimique deux moyens sont offerts : modifier la composition de l'électrolyte (moyen chimique) ou bien la valeur du potentiel électrique du métal (moyen électrique). Dans les deux cas, on polarise le système de telle sorte que celui-ci tende à réagir et à se placer dans une nouvelle situation d'équilibre.

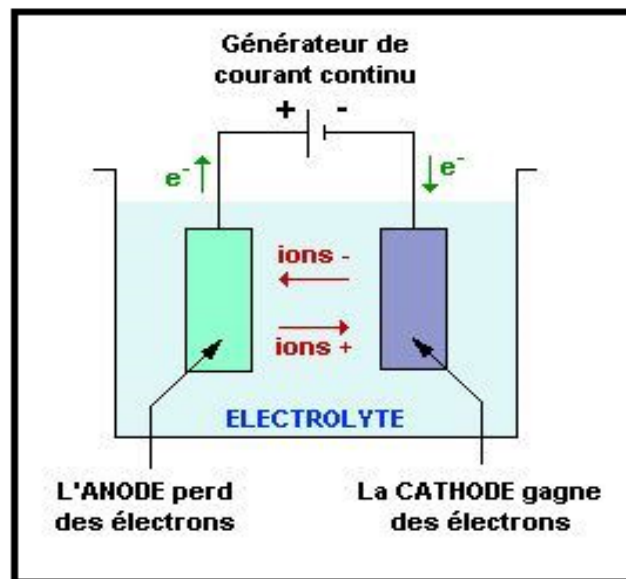


Figure 2.6: Principe d'électrolyse [32].

La décoration par la méthode électrolytique est a dans les productions en série telle que l'argenture, la dorure, le nickelage et le chromage, ainsi le polissage et le brillantage.

Les opérations électrolytiques sont définies par les paramètres suivants:

- la densité de courant ;
- la température ;
- la concentration (solution) ;
- le temps de maintien.

2.2.3 Dépôt physique ou chimique en phase vapeur

Ces deux techniques sont basées sur une déposition des couches à partir d'une phase gazeuse (vapeur métallique). Les techniques de dépôt sous vide en phase vapeur font toutes intervenir trois étapes distinctes dans le processus d'élaboration d'une couche mince [34]:

- Étape 1: Création de vapeur métallique

2.2.3.1 Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur est conduit sous basse pression (10^{-2} à 10^{-4} mbar). La production de la phase vapeur est assurée par deux mécanismes basés sur des phénomènes physiques : la pulvérisation cathodique et l'évaporation [33-34].

a. Pulvérisation cathodique

Cette technique résulte du bombardement d'une surface cible par des particules énergétiques qui sont généralement des ions positifs (argon, néon) accélérés d'un plasma gazeux (figure 2.7). La cible est dans ce cas portée à un potentiel négatif (la cathode), d'où son nom de pulvérisation cathodique.

En pulvérisation cathodique nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de 10^{-6} torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2 [34-38].

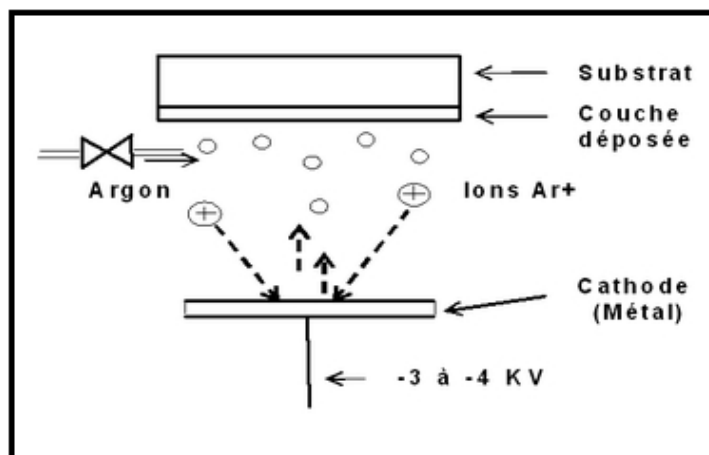


Figure 2.7: Schéma de principe de la pulvérisation [35].

b. l'évaporation

La vaporisation des substances à déposer peut être obtenue à partir d'un matériau que l'on peut chauffer par effet Joule, induction, faisceau laser, arc électrique, faisceau d'électrons, plasma, électrodes, rayonnement, résistance, ou décharge au gaz [33-37].

L'évaporation est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire (figure 2.8).

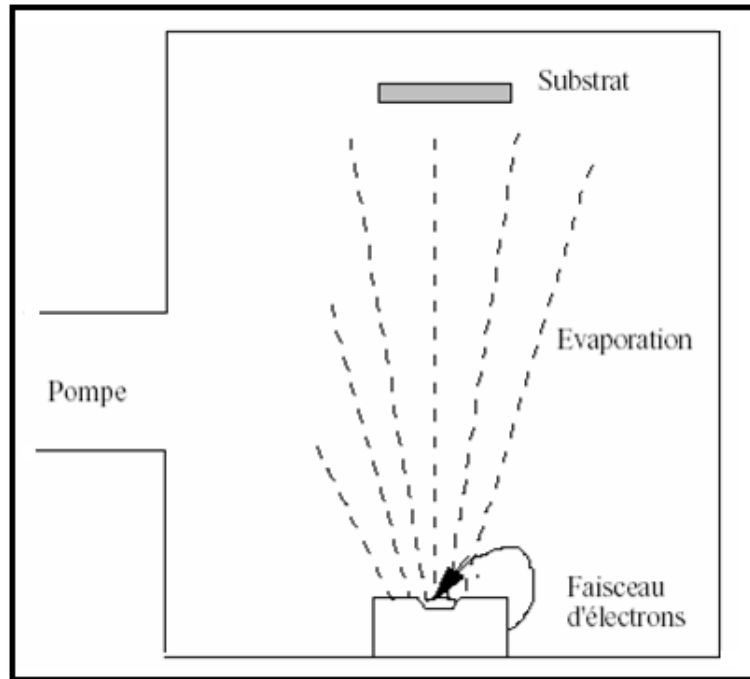


Figure 2.8: Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons [28].

2.2.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat [34].

La production de la phase vapeur est basée sur une réaction chimique. Les atomes du métal sont libérés du composé par suite de cette réaction. Le procédé est conduit sous pression atmosphérique dans des atmosphères gazeuses comprenant en général des vapeurs de composés chimiques du métal à déposer. Ce procédé nécessite l'application de hautes températures pour la décomposition gazeuse des réactifs (900 - 1100°C) [36], ce qui est un frein pour leur application.

CVD est capable de produire des revêtements de métaux et de non-métaux tels que le verre et le plastique qui sont épais, dense et ductile [34-38].

- Etape 2: Transfert de la vapeur en milieu plasmatisque

Les différents constituants de la vapeur produite forment le plasma métallique. Une fois la phase vapeur produite, elle doit être transférée de la source d'atomisation jusqu'au substrat à revêtir sans trop perdre ses caractéristiques physiques d'origine. Le transfert de la phase vapeur se fait à l'aide d'un champ électrique.

- Etape 3: Condensation du dépôt sur le substrat

La vapeur qui atteint le substrat doit se condenser uniformément de façon à faire croître le film mince sur le substrat polarisé négativement.

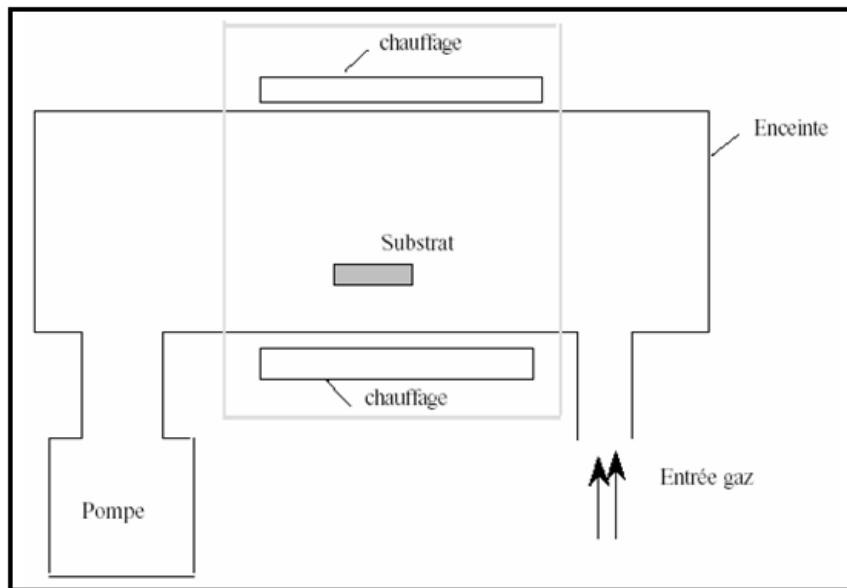


Figure 2.9: Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à Paroi chaude [28].

2.2.4 Traitements de conversion

Ces traitements entraînent une modification structurale superficielle du substrat, sans provoquer la formation de revêtement proprement dits.

2.2.4.1 Oxydation anodique

C'est une opération d'électrolyse, ayant pour but la formation d'une couche épaisse et parfaitement adhérente d'oxyde aux dépens du métal de base (Al, Ti, Ta, Zr...).

Pour l'aluminium et ses alliages, l'anodisation s'effectue généralement en bain d'acide sulfurique à la température ambiante. Il y a formation d'une couche poreuse (20 à 30%) de 5 à 25 μm d'épaisseur (anodisation décor), ou supérieure à 100 μm (anodisation dure).

L'utilisation d'acide chromique permet d'obtenir une couche plus mince, plus souple, moins poreuse, colorée en gris. L'acide oxalique conduit à la formation de couches auto colorées épaisses, dures et par conséquent résistantes à l'usure.

Une bonne anodisation est en grande partie conditionnée par la préparation de la surface (dégraissage, décapage) et par le colmatage. Cette dernière opération consiste à obturer les pores par transformation de la couche d'alumine anhydre en alumine monohydratée non poreuse, soit par immersion dans une solution chaude de bichromate de potassium, soit dans des colorants (but décoratif) [39].

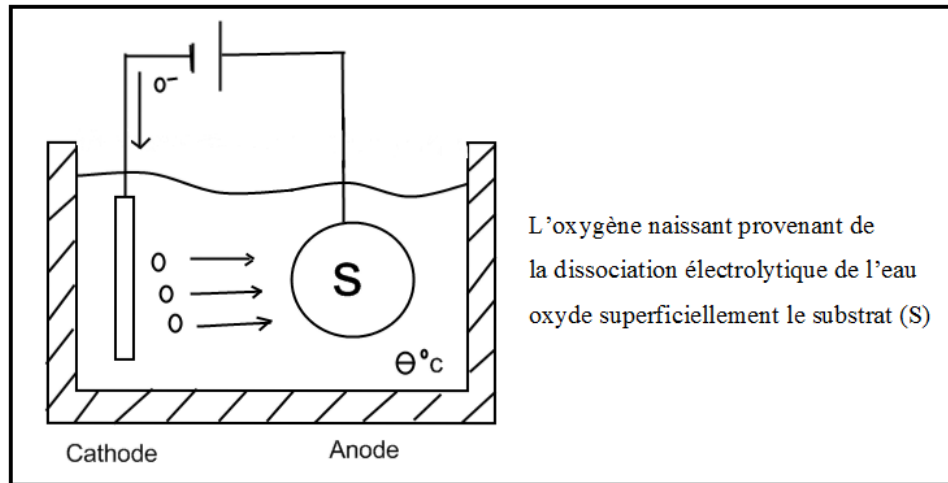


Figure 2.10: Principe d'oxydation anodique [40].

Chapitre 3

Oxydation seche des métaux et alliages

3.1 La corrosion sèche

l'oxydation des métaux et alliages, encore appelée corrosion des matériaux à haute température, ou corrosion sèche (même si l'atmosphère peut contenir des traces de vapeur d'eau dont le rôle est très important) , est un phénomène majeur qui intervient dans l'emploi des matériaux métalliques à haute température, les principaux gaz corrosifs sont l'oxygène, les gaz oxygénés tels CO, CO₂, ou H₂O, les composés contenant du soufre (H₂S, SO₂ et SO₃) et les halogènes(chlore et dérivés, fluor et composés organofluorés).

La vitesse de réaction (donc la consommation du métal) dépend:

- de la température : la vitesse s'accroît à haute température;
- de l'enthalpie de réaction, qui doit nécessairement être négative pour que la réaction se produise spontanément ;
- de la concentration du milieu en agent corrosif ;
- du temps, compte tenu de la nature plus ou moins isolante électriquement, étanche et protectrice de la couche de composé formée [16-41].

3.2 Mécanisme

En présence d'un environnement sec contenant de l'oxygène et essentiellement à haute température, le métal, instable, tend à revenir sous sa forme oxydée stable.

Il se recouvre alors d'un film d'oxyde qui croît progressivement avec une vitesse égale à la vitesse de corrosion. La Figure 3.1 schématise la réaction d'un métal avec l'oxygène dans le cas des couches d'oxyde minces.

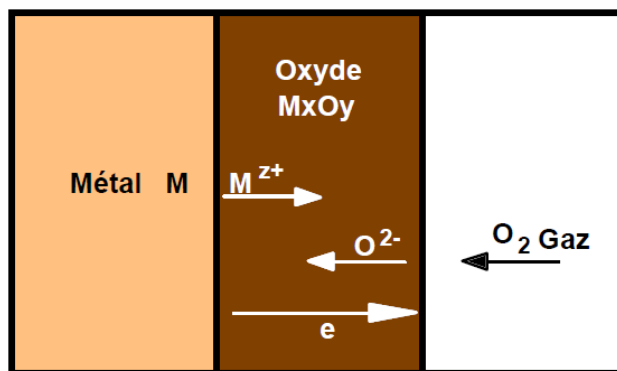


Figure 3.1: Mécanisme de l'oxydation d'un métal à haute température [42].

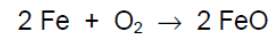
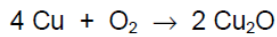
Le métal s'oxyde à l'interface métal-oxyde et les cations diffusent vers l'extérieur du film. A la surface extérieure l'oxygène se réduit en anions O²⁻ qui diffusent vers l'interface métaloxyde.

Les électrons libérés à cette interface doivent traverser la couche d'oxyde avant de réagir avec l'oxygène externe. La surface extérieure du film joue donc le rôle de cathode et l'interface métal-oxyde celui d'anode. L'oxyde est ici simultanément électrolyte et conducteur électronique.

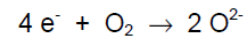
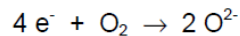
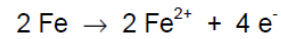
Il s'agit donc d'un phénomène d'oxydo-réduction au cours duquel il y a transfert d'électrons. Le métal, réducteur, fournit les électrons qu'accepte l'oxydant (ici l'oxygène).

Il s'établit alors une liaison de type ionique au cours de laquelle les différents ions s'arrangent en un assemblage cristallographique bien défini avec grains et joints de grains.

Exemples :



Ces deux réactions se décomposent de la manière suivante:



3.2.1 Etapes réactionnelle d'une surface métallique avec l'oxygène

Lorsque un métal est mis en contact avec de l'oxygène, un processus réaction aura lieu suivant trois étapes:

- ✓ Première étape : **Adsorption,**
- ✓ Deuxième étape : **germination des produits d'oxydation,**
- ✓ Troisième étape : **croissance uniforme.**

1^{ère} étape: Adsorption

- ❖ **Adsorption physique :** la liaison entre l'adsorbé (les atomes de la surface) et l'adsorbant (O_2) est une liaison de **Van Der Walls**, c'est une liaison faible (0.1 eV). Les électrons ne participent pas réellement à la liaison.
- ❖ **Adsorption chimique (l'oxygène sera dissocié) :** la liaison entre l'oxygène et les atomes de la surface une liaison électronique.
- ❖ **Formation d'une couche adsorbée d'oxygène (film chimisorbé) :** ce film peut avoir quelques mailles cristallines d'épaisseur non épais.

2^{ème} étape: germination des produits d'oxydation

La germination passe par deux étapes:

- ❖ **Croissance épitaxique :** quand l'oxyde susceptible de se former est thermodynamiquement stable, on passe de l'état chimisorbé à l'état d'oxyde. Il va apparaître dans le film adsorbé des germes cristallins qui croissent de façon épitaxique c'est-à-dire l'orientation de ces germes est induite par la structure du métal sur lequel ces germes se forment.
- ❖ **Croissance latérale des germes :** il arrive un moment où tout les germes envahissent la surface ceci est générale pour toute réaction entre gaz et solide.

3^{ème} étape: Croissance uniforme

Ces étapes sont macroscopiques:

- ❖ **Etape du film interférentiel (appelé aussi « film mince ») :** le film à une épaisseur comprise entre 10 et 100Å et il présente des colorations variées dues à l'interférence des rayons réfléchis par face externe et interne.
- ❖ **Etape final (film épais) :** le film à une épaisseur supérieur à 1µ. Le film épais est uniforme lorsque l'élément à un seul degré d'oxydation. S'il présente plusieurs degrés d'oxydant, on aura un film non uniforme : couche stratifiée [42].

3.3 Thermodynamique de la corrosion sèche

3.3.1 Potentiel chimique et activité

C'est le potentiel chimique μ_i , de l'espèce i qui contrôle sa réactivité. Chaque espèce chimique, prise dans son état standard, possède, à chaque température, un potentiel chimique qui a été mesuré ou calculé et qui est tabulé. Quand cette espèce n'est pas dans son état standard, son potentiel chimique est donné par:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i$$

Avec: a_i activité de l'espèce i .

Dans le cas de phases condensées à plusieurs constituants, l'activité et la fraction molaire de chaque constituant ne sont strictement égales que dans le cas des solutions idéales. Pour les études de corrosion sèche, seuls les mélanges gazeux seront considérés comme idéaux.

Dans une phase gazeuse, le potentiel chimique d'un constituant i s'exprime en fonction de sa fugacité f_i :

$$d\mu_i = RT d \ln f_i$$

Si la phase gazeuse a un comportement de gaz parfait, la fugacité se confond avec la pression partielle p_i :

$$p_i = x_i p_G$$

Avec p_G pression totale de la phase considérée.

Il en résulte alors:

$$a_i = x_i = \frac{p_i}{p^o}$$

Ce qui explique pourquoi on confond souvent activité et pression partielle quand cette dernière est exprimée en bars.

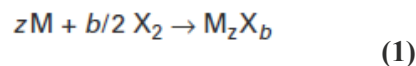
Dans le cas des solutions solides ou des alliages polyphasés, l'écart à l'idéalité est généralement grand et l'activité des différents constituants M est du type:

$$a_M = \gamma X_M$$

Avec γ coefficient d'activité, fonction plutôt complexe de la température et des fractions molaires des autres constituants [42].

3.3.2 Variation d'enthalpie libre – Constante d'équilibre

La variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$ associée à la réaction chimique de corrosion sèche:



Est donnée par:

$$\Delta_r G = \mu (M_z X_b) - z \mu (M) - b/2 \mu (X_2)$$

Ce qui, compte tenu de la définition de l'activité, conduit à :

$$\Delta_r G = RT \ln Q/K \quad (2)$$

Dans cette expression, Q est le quotient de réaction, qui décrit les conditions imposées par l'opérateur:

$$Q = \frac{a_{M_z} X_b}{a_M^z \times a_{X_2}^{b/2}}$$

Et **K** est la constante d'équilibre, qui décrit les conditions finales du système une fois l'équilibre atteint:

$$K = \frac{(a_{M_z} X_b)_{eq}}{(a_M^z)_{eq} \times (a_{X_2}^{b/2})_{eq}}$$

L'équilibre thermodynamique étant établi pour $\Delta_r G = 0$, la valeur du rapport **Q/K** définit donc le sens d'évolution de la réaction 1 :

- $Q/K < 1$: évolution dans le sens direct (gauche-droite) ;
- $Q/K > 1$: évolution dans le sens rétrograde (droite-gauche) ;
- $Q/K = 1$: état d'équilibre.

À l'équilibre thermodynamique, on a donc :

$$\Delta_r G^0 = - RT \ln K \quad (3)$$

3.4 Domaines industriels concernés

Toute situation technique où la température est élevée constitue un domaine où la corrosion sèche peut se produire. Ainsi, on sait qu'elle se manifeste dans les domaines suivants:

La métallurgie, où la perte de métal dans les opérations de réchauffage ou de recuit des alliages est souvent importante;

L'industrie chimique (minérale et organique), avec l'emploi d'atmosphères chargées en éléments très corrosifs (Cl, S...);

L'industrie pétrochimique, où la carburation peut s'avérer catastrophique;

La production d'énergie, particulièrement dans les centrales électriques au fioul ou au charbon, dans la filière hydrogène (le cas de l'industrie électronucléaire française n'entrant pas, à proprement parler, dans la corrosion « sèche », compte tenu des conditions – eau pressurisée à 300-350 °C sous 150 bar) ;

Le transport aérien, où les turboréacteurs d'avions commerciaux sont soumis à des températures aujourd'hui supérieures à 1 100 °C;

L'automobile (soupapes, échappement...);

L'incinération ménagère ou industrielle, caractérisée par des évolutions d'atmosphère radicales, pouvant passer d'un caractère oxydant à un caractère réducteur en fonction de la nature des rechargements du four ;

Le chauffage électrique (résistances de convecteurs ou d'accumulateurs, éléments à « infrarouge ») [42].

Chapitre 4

Dégradation des matières plastiques

Un matériau plastique est composé de molécules appelées polymères auxquelles sont ajoutés différents additifs. Certains polymères présentent la propriété d'être biodégradables. Un matériau est dit biodégradable s'il peut être décomposé sous l'action de micro-organismes (bactéries, champignons, algues...). Le résultat est la formation d'eau, de CO₂ et/ou de méthane et éventuellement de sous-produits (résidus, nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement¹.

La biodégradation dépend de différents paramètres: le milieu de dégradation (température, humidité, écosystème...), la structure des polymères composant le matériau et le procédé de fabrication du matériau. On trouve aujourd'hui des polymères biodégradables issus de sources renouvelables (végétales, animales) et/ou du pétrole. L'utilisation du terme « bioplastique » pour qualifier ces matériaux engendre une confusion entre l'origine et la fin de vie du plastique ; le qualificatif « biodégradable » ne signifie pas que le plastique est issu de matières renouvelables, de même que les plastiques issus de sources végétales ne sont pas systématiquement biodégradables [43].

4.1 Types de matières plastiques

4.1.1 Matières thermoplastiques

Dans les polymères linéaires, ou ramifiés, obtenus par addition, les macromolécules ne sont liées entre elles que par des liaisons de faible intensité (liaisons de van der Waals ou ponts hydrogène), le comportement global du matériau dépend alors de la mobilité des chaînes les unes par rapport aux autres et de la rotation des liaisons C-C. Ainsi, puisqu'une élévation de la température facilite le déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres, le comportement, d'abord vitreux, devient caoutchoutique entre la température de transition vitreuse Θ_v et la température de fusion Θ_f . ce comportement étant réversible, il permet la mise en forme des matières thermoplastiques à l'état fondu ou caoutchoutique.

4.1.2 Matières thermodurcissables

Les matières plastiques obtenues par condensation de monomères polyfonctionnels sont constituées d'un réseau tridimensionnel de macromolécules; ce sont des matériaux amorphes et infusibles.

On appelle ces plastiques matières thermodurcissables parce que, en général, une élévation de la température favorise la réaction de polymérisation et le degré de réticulation, donc la rigidité.

4.1.3 Elastomères

Les élastomères sont des matériaux aux propriétés bien particulières. Ce sont en effet des polymères de haute masse moléculaire et à chaînes linéaires ; le déplacement de leurs chaînes les unes par rapport aux autres n'étant limité par une légère réticulation, on peut obtenir de grandes déformations élastiques totalement réversibles (en tension, les déformations élastiques peuvent atteindre 1000%).lorsque la contrainte est nulle, ces matériaux sont amorphes [44].

4.2 Propriétés des thermoplastiques comparées à celles des métaux

- Très faibles modules
- Propriétés dépendantes de l'environnement
- Comportement viscoélastique
- Fluage sous charge
- Propriétés dépendantes du taux d'allongement
- Rhéologie en fonction de la température et du cisaillement [45].

4.3 Dégradation des matières plastiques

Au cours du temps et selon les modes d'utilisation des matières plastiques, on observe souvent une altération de leurs propriétés, altération qui peut entraîner la mise hors service des produits. Le vieillissement des matières plastiques se manifeste par une dégradation, souvent lente mais toujours irréversible, de leurs propriétés. Des effets de cette dégradation découlent la notion de « durée de vie » du matériau, c'est-à-dire le temps nécessaire pour qu'une propriété (physique, chimique ou électrique) atteigne un seuil au-dessous duquel le matériau devient inutilisable.

4.3.1 Vieillessement physique

Les phénomènes de vieillissement physique ne provoquent pas de modifications chimiques des polymères. Ils peuvent entraîner, sous contrainte mécanique, l'apparition de fissures.

4.3.1.1 Migration des plastifiants

Les plastifiants permettent d'abaisser la température de transition vitreuse des matières plastiques, on les utilise largement dans le polychlorure de vinyle (PVC). Au cours du temps, ces adjuvants peuvent migrer ou s'évaporer, ce qui modifie les propriétés du matériau.

C'est ce qui arrive, par exemple, aux housses de sièges d'automobile qui finissent par perdre de leur souplesse et par se fendiller. Plus le poids moléculaire des plastifiants est faible (petites molécules mobiles), plus leur migration est rapide. La migration et l'élimination des plastifiants peuvent se produire soit par leur évaporation, soit par leur extraction par un solvant, dans ce dernier cas, des problèmes d'utilisation peuvent survenir (par exemple, extraction d'un plastifiant par de l'eau, et contamination dans l'industrie alimentaire notamment).

4.3.1.2 Action des solvants

Les solvants, dont l'eau, sont de petites molécules qui peuvent pénétrer entre les chaînes moléculaires du polymère. Ce faisant, les solvants agissent comme des plastifiants et, parce qu'ils augmentent la distance entre ces chaînes, la valeur du module d'élasticité du matériau diminue [46].

4.4 Mécanisme de la dégradation thermique aux températures de mise en œuvre

Aux températures de mise en œuvre les plus basses (il est difficile de fixer une température limite compte tenu des différents types et qualités de polymères), il n'y a pas rupture de la chaîne du polymère mais éventuellement libération de monomères résiduels (fonction du taux de conversion des monomères du produit initial) et/ou d'adjuvant:

- libération de monomères ou produits de base résiduels (formaldéhyde, phénol, isocyanates...) avec certaines résine thermodurcissables (résines phénol-formaldéhyde, prépolymères polyuréthanes notamment) ; une libération de même nature peut avoir lieu avec certains thermoplastiques ;
- libération de produits auxiliaires volatils ou de solvants lorsqu'ils sont déjà présents dans la matière pré-transformée.
- Débuts de composition : la dégradation dépend à la fois de la température de la transformation, du temps passé par la matière de fusion ou pâteuse dans l'appareil en chauffe et de la disponibilité en oxygène.
- Débuts de dépolymérisation : ils peuvent se produire avec certains polymères, tels que le polyméthacrylate de méthyle, le polystyrène...

4.5 Risques liés aux produits de dégradations thermique

Les effets des gaz engendrés en cas de dégradation de matières plastiques sont principalement de trois types:

- Inflammabilité : sous l'effet de la température, les matières plastiques, comme tous les combustibles, se décomposent en émettant des gaz inflammables, principalement des hydrocarbures légers (méthane, pentane), mais aussi de l'hydrogène en faible quantité. Cette émission favorise la propagation de l'incendie.
- Asphyxie : outre les dégagements de gaz et vapeurs aux propriétés variables, il faut souligner également, dans le cas d'un incendie, la raréfaction de l'oxygène. La baisse de concentration de l'oxygène dans l'air respiré présente des dangers et le manque d'oxygène provoque l'asphyxie.
- Toxicité : on peut distinguer deux grands types de gaz présents dans les fumées de décomposition des matières plastiques
 - ✓ Ceux qui perturbent la distribution ou l'utilisation de l'oxygène dans l'organisme. Leurs effets vont s'ajouter à ceux de l'hypoxie ou à l'action des suies. En cas de survie, des séquelles neurologiques sont possibles ;
 - ✓ Ceux qui ont une action corrosive sur les voies respiratoires. Ils peuvent provoquer un œdème des poumons mais également laisser de graves séquelles respiratoires [47].

Chapitre 5 Dégradation des céramiques

Le mot “céramique” est d’origine grecque “Kéramos” qui signifie “terre à potier” [48]. La céramique est l’art de modeler la terre à base d’argile pour en fabriquer des objets usuels et décoratifs de toutes formes.

Bien que les céramiques soient généralement perçues comme servant à fabriquer des services de tables des figurines, des vases ou des objets d’arts, la définition englobe une classe de matériaux beaucoup plus large.

Les céramiques subissent un ensemble de cuissons leur donnant une grande dureté. Du point de vue technique, la céramique comprend les terres desséchées, les terres cuites, les terres vernissées, les barbotines, les faïences, les grès et les porcelaines et les biscuits.

De manière générale, les céramiques sont définies comme des produits inorganiques qui ne présentent pas un ensemble de propriétés métalliques [49-50].

5.1 Céramiques traditionnelles

D’origine très ancienne, leurs composants sont essentiellement de multiples oxydes et hydroxydes naturels:

- L’**argile** (alumino-silicate hydraté $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) est le constituant de base sous forme de micro-cristaux en feuillets accolés par interposition de films d’eau. Elle apporte l’aptitude au formage en pâte plastique à saturation d’eau, et perd cette eau au séchage et à la cuisson.
- La **silice**, sous forme de petites particules de quartz cristallin, stables pendant la cuisson, limite le retrait de frittage.
- Les **feldspaths** ou fondants, donnent à la cuisson une phase vitreuse à bas point de fusion, qui cimente les particules de quartz et d’argile et diminue la porosité de frittage.

Leur structure est donc complexe, comprenant plusieurs phases cristallines et vitreuses en proportions variables selon la composition et la température de cuisson. Après hydratation et formage plastique, leur mise en oeuvre comporte un séchage (perte de l’eau liquide interposée entre les particules), puis une cuisson au cours de laquelle s’effectuent la **céramisation**, déshydratation irréversible (perte de l’eau de constitution chimique des alumino-silicates), puis le frittage [16].

5.2 Céramiques techniques et cermets

Ce sont des composés non hydratés au cours de leur mise en oeuvre, comptant essentiellement des oxydes, carbures et nitrures. Les pièces sont élaborées par frittage de poudres obtenues par voie chimique sèche ou aqueuse. L’addition d’un élément métallique en quantité suffisante permet d’obtenir des **cermets**, composés-composites où les particules minérales sont liées par une phase métallique.

Les céramiques techniques trouvent de multiples emplois dans :

- Des applications réfractaires;
- Des applications mécaniques;
- Des applications thermo-mécaniques;

– Des applications électriques et électroniques [16];

5.3 Propriétés physiques des céramiques

5.3.1 Propriétés mécaniques

Les céramiques présentent, comme les métaux, un module d'Young bien défini, c'est-à-dire que le module reste constant pendant l'application d'une charge (contrairement au polymère dont l'élasticité n'est pas linéaire).

De plus les liaisons ioniques et les liaisons covalentes sont très cohésives:

$$E_{\text{céramiques}} > E_{\text{métaux}} > E_{\text{polymères}}$$

En outre, les céramiques sont constituées d'atomes légers (C, O, Si, Al) et présente une structure cristalline souvent non compacte:

$$\rho_{\text{métaux}} > \rho_{\text{céramiques}} > \rho_{\text{polymères}}$$

Le module spécifique des céramiques est donc très favorable:

$$(E/\rho)_{\text{céramiques}} \gg (E/\rho)_{\text{métaux}}$$

Cette propriété fait que les céramiques constituent un matériau de choix comme charge renforçant dans les composites.

Matériau	E [Gpa]	ρ [SD]	E/ ρ [Gpa]
Aciers	210	1,8	27
Alliages Aluminium	70	2,7	26
Alumine	390	3,9	100
Silice	69	2,6	27
Ciment	45	2,4	19

Figure 5.1: Modules d'Young et densités de céramiques et métaux [51].

5.3.2 Dureté

Les céramiques présentent la plus grande dureté de tous les matériaux. Elles sont utilisées comme abrasifs pour couper, meuler ou polir tous les matériaux, y compris le verre.

$$H_{\text{céramiques}} > H_{\text{alliages métalliques}} > H_{\text{métaux purs}} \gg H_{\text{polymères}}$$

Céramiques	H/E	Alliages métalliques	H/E	Métaux purs	H/E
Diamant	$1.5 \cdot 10^{-1}$	Laiton	$9 \cdot 10^{-3}$	Cu	$1.2 \cdot 10^{-3}$
Alumine	$4 \cdot 10^{-2}$	Dural (Al ₄ %Cu)	$1.5 \cdot 10^{-2}$	Al	$1.5 \cdot 10^{-3}$
Zircone	$6 \cdot 10^{-2}$	Acier Inox	$6 \cdot 10^{-3}$	Ni	$9 \cdot 10^{-4}$
SiC	$6 \cdot 10^{-2}$	Acier à bas C	$1.5 \cdot 10^{-2}$	Fe	$9 \cdot 10^{-4}$
Moyenne	$8 \cdot 10^{-2}$	Moyenne	$1 \cdot 10^{-2}$	Moyenne	$1.5 \cdot 10^{-3}$

Dans la conception des pièces céramiques il n'est jamais nécessaire d'envisager la défaillance par plastification de la pièce car la rupture brutale = fragile = dans la zone linéaire d'un essai de traction; intervient toujours [49].

5.3.3 Résistance aux chocs mécaniques (ténacité)

La résistance aux chocs (ou ténacité) est l'aptitude d'un matériau à résister à la fissuration du fait de l'onde de choc le traversant. Les céramiques ayant une faible élasticité (module de Young élevé), par rapport aux métaux par exemple, n'offrent pas une grande résistance aux chocs mécaniques. Il y a cependant une nuance de céramique privilégiée pour des applications où l'utilisateur a besoin de la résistance aux chocs, en plus des autres propriétés mécaniques : l'oxyde de zirconium (ou zircone), et en particulier la zircone Y-TZP (zircone ytriée). Dans une moindre mesure on pourra aussi utiliser le nitrure de silicium, l'alumine renforcée zircone, et certaines aluminés.

Valeurs à température ambiante – 20°C	Densité (g/cm ³)	Résistance à la compression (MPa)	Résistance à la réflexion (MPa)	Module de Young (Gpa)	Dureté (Hv 0,5 kg)	Tenacité K(Ic)
Alumine 94 à 99,7%)	3.6 à 3.9	1700 à 2500	250 à 350	350 à 370	12 à 18	4 à 5
Composite alumine- zircone	4.0	2000	450	350	14	5 à 6
Zircone MgO	5.5	>1700	550 à 700	170 à 200	11 à 12	6 à 8.5
Zircone Y-TZP	6.0	2000 à 2500	900 à 1250	200 à 220	12 à 16	10 à 13
Nitrure d'aluminium	3.3	2000	>300	310	-	3
Nitrure de Silicium	3.2	2500 à 3000	650 à 900	300 à 315	15 à 16	7.5 à 8

Carbure de Silicium	3.1	2500 à 3900	400 à 550	410	24.5 à 28	4 à 4.6
Carbure de Bore	2.5	>1500	425	440	28	3 à 4

5.3.4 *Resistance aux chocs thermiques*

Les céramiques offrent des propriétés thermiques exceptionnelles par rapport aux métaux et plastiques. La dilatation thermique est faible pour l'ensemble des familles de céramiques. Les autres propriétés telles que la conductivité thermique, la résistance aux chocs thermiques et la résistance aux températures extrêmes varient d'une famille céramique à une autre.

La plupart des céramiques isotropes ont une excellente résistance aux températures extrêmes avec des coefficients de dilatation faibles, ce qui leur confère une très bonne résistance aux chocs thermiques, en particulier les composites ZTA et les zircons.

Une céramique, qui résiste aux variations de température, à de hautes températures et aux chocs thermiques, sera classée dans la famille des céramiques réfractaires [51].

5.4 *Dégradation du béton*

5.4.1 *Les pathologies du béton*

Les différentes pathologies pouvant affecter les bétons:

Ces pathologies sont de deux types principaux:

- Mécaniques,
- Physico-chimiques.

Parmi les premières, on rencontre essentiellement des phénomènes de fissuration, liés à des problèmes structurels.

Dans les secondes, on peut citer :

- Les réactions de gonflement internes (RSI et alcali-réaction),
- La dégradation du béton par l'environnement,
- Les phénomènes de corrosion des armatures,
- Les désordres consécutifs à un incendie.

Dégradations liées à l'environnement : Gel / Dégel – Action des sels

Les effets constatés sont de deux types:

- Eclatements consécutifs au gel à coeur du béton,
- Ecaillage du béton par à proximité de la surface.

Ces dégradations sont liées aux déplacements de l'eau dans les porosités du béton. Ce n'est pas l'expansion liée au gel (volume de la glace supérieur de 9 % à celui de l'eau) qui entraîne la fissuration, mais les phénomènes de pression osmotique entre les pores.

Le phénomène est comparable en présence de sels de déverglaçage qui sont surtout à l'origine des écaillages superficiels (phénomène d'haloclastie). Là encore, le fait que les sels soient hygroscopiques (ils augmentent de volume en présence d'eau) n'est pas déterminant dans la survenue des fissurations.

L'importance des désordres est directement imputable à la répétition des cycles gel- dégel ou humidification-séchage.

Dégradations liées à l'environnement : milieu marin

On peut distinguer 3 zones distinctes dans les structures exposées à l'ambiance marine :

- La zone immergée : les altérations sont modérées pour un béton compact (système saturé en eau).
- La zone de marnage : il s'agit généralement de la zone la plus critique, en raison des effets cumulée mécaniques, physiques et chimiques (action mécanique des vagues, cycles humidification-séchage).
- La zone émergée (éclaboussures et embruns) : le risque essentiel d'altération concerne principalement la corrosion des armatures en raison des chlorures.

La corrosion des armatures : origines du phénomène

La corrosion des armatures se produit en présence :

- D'eau
- D'oxygène

Elle est favorisée par :

- Le CO₂
- les chlorures

La qualité d'exécution du béton est un facteur essentiel dans l'apparition des désordres :

- présence de fissures
- ségrégation du béton
- porosité importante
- enrobage des armatures

Béton et Incendie

Le béton est incombustible et conduit relativement mal la chaleur. Il présente donc de bonnes propriétés isolantes pour un sinistre d'importance moyenne.

Toutefois, si l'incendie se prolonge ou si la température est trop élevée, divers phénomènes peuvent se produire:

- Pertes des caractéristiques du liant,
- Dilatation des agrégats, entraînant la fissuration du béton,
- Diminution des caractéristiques des aciers [52].

Remerciements

L'être humain peut nous aider à accomplir certains travaux mais sans le consentement du tout puissant, Allah, on est tous poussière sur terre. Je ne serais là où j'en suis en ce jour sans ma foi en dieu qui me procure la force de vouloir avancer encore plus, donc j'implore Dieu en chaque jour qu'il a fait sur terre pour m'aider à avancer encore plus et être à la hauteur.

Au nom de dieu le tout puissant, clément et miséricordieux, je dédie ce présent travail aux deux êtres les plus précieux et plus chères au monde qu'il m'ait donné la chance d'avoir dans ma vie, Mon PERE et ma MERE que dieu les protège, à mes très chers frères et mes très chères sœurs.

References

- [1] CROLET J. Métaux et alliages passivables, Techniques de l'ingénieur. Paris, COR310, 2008.
- [2] PARISOT J, La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire. Paris, Éditions du Moniteur, 2010.
- [3] Guy M., Aide-mémoire Métallurgie. 2^{ème} édition, Dunod, paris, 2010.
- [4] ANDRÉ P, YVES Q, La Métallurgie science et ingénierie. France: EDP Sciences; 2011.
- [5] JEAN P, GÉRALD Z, TRAITÉ DES MATÉRIAUX. 3^{ème} édition, Suisse: Les Presses polytechniques et universitaires romandes; 2002.
- [6] BERNARD N, NADINE P, CAROLINE R, MARTINE W, Prévention et lutte contre la corrosion Une approche scientifique et technique. Lyon: ISBN; 2004.
- [7] JEAN-LOUIS CROLET, GÉRARD BÉRANGER, Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, Technique de l'ingénieur, M150, pp11-12.
- [8] MAREC, CORROSION ET PROTECTION CATHODIQUE, ECOLE D'APPLICATION DES TECHNIQUES GAZIERES, TRAN 96.2, pp7-19, 1996.
- [9] S.BENSAADA, corrosion, 2010;
- [10] DIETER LANDOLT, corrosion et chimie de surfaces des métaux, 2003.
- [11] ALIOUALI. A, Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux [Thèse] BATNA: UNIVERSITE DE BATNA2.
- [12] SAID B, BENDRIHEM N, OUMAIMA B. SCIENCE DES MATERIAUX, 2^{ème} partie. 2010;
- [13] W. PLIETH, Electrochemistry for Materials Science, Elsevier, 2008.
- [14] GROSGOGEAT B, COLON P. La Corrosion. France: Société Francophone de Biomatériaux Dentaires; 2009.
- [15] PIERRE R, Corrosion Engineering Principles and Practice. 2^eédition. United States of America: McGraw-Hill; 2008.
- [16] MICHEL D, AIDE-MÉMOIRE SCIENCE DES MATÉRIAUX, Dunod, Paris, 2004.
- [17] GROSGOGEAT B, COLON P, La Corrosion. France: Société Francophone de Biomatériaux Dentaires; 2009.
- [18] HILTI, Manuel Corrosion. France: Hilti; 2015.
- [19] DOMINIQUE F, ENDOMMAGEMENTS ET RUPTURE DE MATÉRIAUX. France: EDP Sciences; 2004.
- [20] ROBERT LÉVÊQUE, TRAITEMENTS ET REVÊTEMENTS DE SURFACE DES MÉTAUX, Dunod, Paris, 2007.
- [21] B.G. MELLOR, Surface coatings for protection against wear, CRC, 2006.
- [22] JEAN-CLAUDE GUILLAIS, Traitements de surface – Aspects économiques et perspectives, technique de l'ingénieur, M 1 422, pp1-4.

- [23] MICHEL COLOMBIÉ et COLL, MATÉRIAUX MÉTALLIQUES, Dunod, Paris, 2001, 2008, pp90-94.
- [24] ROBERT G. KELLY, JOHN R. SCULLY, DAVID W. SHOESMITH, RUDOLPH G. BUCHHEIT, Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, Marcel Dekker, Inc, 2002.
- [25] PIERRE R. ROBERGE, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 2000.
- [26] SOLENN,REGUER.Thèse de doctorat.UniversitédeParis.(2005).
- [27] A GHAMRI, ETUDE DE LA PROTECTION PAR INHIBITEUR DES OUVRAGES DU GAZ, mémoire de magister, université de biskra, 2013.
- [28] YAN-MEI JIANG, Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, thèse de l'Université d'Orsay, 1992.
- [29] SALMAN NOUROUZI, Contribution à l'étude du procédé arc-fil pour la réalisation de dépôts métalliques durs résistants à l'usure abrasive, thèse de l'Université de Limoges, 2004.
- [30] AURE ARCONDÉGUY, Étude de la réalisation de dépôts de silico-alumineux (émaux) par projection thermique sur des substrats thermo dégradables, thèse de l'Université de Limoges, 2008.
- [31] P. MORISSET, Chromage dur et décoratif, Centre technique des industries mécaniques, 1988.
- [32] Site Internet: www.cybel.fr/glossaire/electrolyse.htm, consulté le 12 Décembre 2018.
- [33] V. PODGURSKY, B. TROP, R. TRAKSMAA, R. VEINTHAL, M. VILJUS, A. GREGOR, P. KULU, Investigation of (Ti, Al) N based Coatings Grown by Physical Vapor Deposition, Materials Science 11, pp352-355, 2005.
- [34] SAIDI FATIHA, Conception de revêtements ultra durs sous forme de Super-réseaux en utilisant l'approche du Datamining, Mémoire magister de l'université de Tlemcen, 2008.
- [35] Site d'internet d'iemn.univ-lille1.fr: www.iemn.univ-lille1.fr/fr/les-moyens/centrale-de-technologie/ses-equipements/croissances-et-depots-couches-minces/depots-metalliques, consultée le 12 Décembre 2018.
- [36] Y. LEE, G. JEON, H.BAEG, H.YANG, Thin Solid Films, pp420-421, 2002.
- [37] M. OKUMIYA, M. GRIEPENTROG, Surface and Coatings Technology 112, p123, 1999.
- [38] H.A JEHN, Surface and Coatings Technology 131, p433, 2000.
- [39] D.DAVID, R.CAPLAIN, Méthodes Usuelles De Caractérisation Des Surfaces, société française de métallurgie, PP32-33, 1988.
- [40] J.C-C GUILLAIS, Traitements et revêtements de surface pour application tribologiques, CETIM, P 36.
- [41] SARRAZIN P, GALERIE A, FOULETIER J. LES MÉCANISMESDE LA CORROSIONSÈCHE. France: EDP Sciences; 2000.
- [42] Site d'internet: www.ma.auf.org , consulté le 1 janvier 2019.
- [43] ADEME, Plastiques biodégradables, les fiches techniques de l'ADEME, 2013.
- [44] JEAN MARIE DORLOT, JEAN-PAUL BAILON, JACQUES MASOUNAVE, des matériaux, 2^{ème} édition, école polytechnique de Montréal, 1995.
- [45] JEAN-LUC CHARVOLIN, conception des pièces plastiques injectées, Lavoisier, paris, 2013.
- [46] JEAN-PAUL BAÏLON, JEAN-MARIE DORLOT, Des matériaux, 3^{ème} édition, 2000.

- [47] M. MAIRESSE, J.M. PETIT, J.CHÉRON, M. FALCY, produits de dégradation thermique des matières plastiques, INRS, 1999.
- [48] SERGE ETIENNE, D.LAURENT, E.GAUDRY, P.LAGRANGE, J.LEDIEU, J.STEINMETZ, les matériaux, DUNOD, paris, 2008.
- [49] L. FLANDIN, VERRES ET CERAMIQUES, *Cours SGM1 - IUT de Chambéry*.
- [50] Site d'internet: <https://www.meubliz.com/definition/ceramique/>, consultée le 19 janvier 2019.
- [51] Site d'internet: <https://ceramique-technique.com/proprietes>, consultée le 19 janvier 2019.
- [52] CEBTPI, LA PATHOLOGIE DU BETON, Compagnie des experts du bâtiment des travaux publics et de l'industrie, 2016.