

Approche multi-échelle pour la caractérisation mécanique de couches produits de corrosion d'acier doux

A. DEHOUX^{a, b}, F. BOUCHELACHEM^a, Y. BERTHAUD^a

a. UPMC Univ Paris 06 - LMT-Cachan (ENS Cachan/UMR8535/UPMC), France

b. Andra - Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs, 1-7 rue Jean Monnet, parc de la croix blanche, 92298 Chatenay Malabry cedex

Résumé :

Cet article présente une étude multi-échelle pour la caractérisation mécanique des produits de corrosion d'acier doux provenant de monuments historiques. Une étude mécanique complète a été réalisée à l'échelle de la microstructure, qui comprend des essais de micro-indentation et de micro-spectrométrie Raman. Les essais réalisés ont été exploités dans des calculs d'homogénéisation suivant différentes approches complémentaires, qui apportent des données préliminaires sur le comportement mécanique d'échantillons anciens de corrosion.

Abstract :

This paper presents a multi-scale mechanical characterization of Low alloy steel corrosion products from monuments. A comprehensive study of the microstructure was carried out using coupling test of micro-indentation and micro-Raman spectroscopy. Calculations with different homogenization approaches provide preliminary data on the mechanical behavior of samples of corrosion.

Mots clés : Corrosion d'acier doux ; comportement mécanique ; micro-indentation ; micro-spectrométrie Raman ; homogénéisation numérique ; modules effectifs

1 Introduction

La prise en compte du développement des couches de corrosion hétérogènes dans les calculs de durée de vie d'ouvrages en béton armé nécessite une bonne connaissance des propriétés mécaniques, encore peu connues, de ces produits. L'enjeu est important surtout dans le domaine de l'ingénierie nucléaire, car la formation de ces produits expansifs engendre la réduction de la capacité portante de la structure et la fissuration du béton d'enrobage, ce qui remet en cause la stabilité des structures en béton armé. L'objectif de ce travail est d'identifier les propriétés mécaniques de couches de produits de corrosion naturelle ainsi que les faciès les plus communément rencontrés. La connaissance du comportement local des phases majoritaires et l'identification d'une microstructure type constituent en effet un préalable nécessaire au développement d'une approche de détermination multi-échelle du comportement de ces matériaux, qui intègre explicitement les différentes phases en présence. Il convient de souligner qu'à l'heure actuelle, une telle démarche n'existe pas dans le domaine de l'étude de la corrosion d'aciers naturels ou artificiels. Les essais et modèles rencontrés déterminent des modules macroscopiques de corrosion artificielle. Le travail réalisé propose une approche de caractérisation des couches de produits de corrosion d'acier doux à partir d'échantillons provenant de monuments historiques, dont l'étude est motivée, dans le contexte de la gestion de déchets, par le fait qu'il s'agit d'une corrosion naturelle et datant de plus de 600 ans. Une campagne expérimentale comprenant plusieurs centaines d'essais a permis la caractérisation d'une microstructure-type pour ces couches de corrosion fortement hétérogènes, et la détermination d'ordres de grandeur des modules d'élasticité pour les phases majoritaires. Différentes séries de calculs numériques d'homogénéisation en élasticité linéaire ont ensuite été réalisées à partir du

traitement d'images acquises au microscope optique, ce qui a permis de caractériser le comportement mésoscopique de ces couches de corrosion.

2 Caractérisation des propriétés mécaniques locales

L'objectif de cette première étude a été de caractériser la microstructure d'objets ferreux corrodés provenant de monuments historiques (Palais des Papes en Avignon) [1]. À partir d'une large série d'essais et d'observations, nous avons pu identifier les produits de corrosion majoritaires constituant le matériau, des plages de variations pour leurs propriétés mécaniques élastiques et leurs proportions, ainsi que les faciès typiques de leurs arrangements géométriques relatifs. Toutes ces données sont indispensables et seront exploitées dans l'étude d'homogénéisation détaillée dans les sections suivantes.

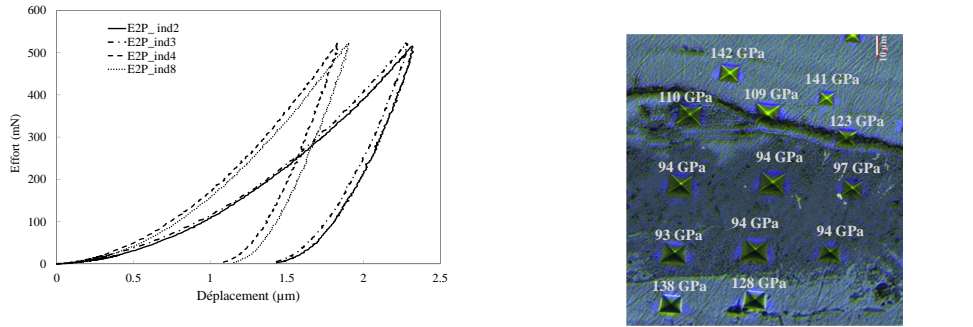
Des essais de micro-indentation couplés à de la micro-spectrométrie Raman ont été réalisés, nous avons obtenu des plages de variations précises pour le module d'élasticité local, en relation avec la distribution locale des produits de corrosion. Les résultats montrent que pour les échantillons corrodés dans des conditions naturelles, les modules d'Young à l'échelle micrométrique des phases constitutives des couches de corrosion varient entre 50 GPa et 200 GPa. Des différences de comportement mécanique ont clairement été mises en évidence, entre des zones composées essentiellement de goethite avec localement de la lépidocrocite qui constituent la matrice sombre, et des zones claires composées de magnétite, de maghémite, et d'oxyhydroxyde de fer III mal cristallisés (tableau 1). Sur la figure 1, nous pouvons constater que les plages de variation des modules rencontrées pour les phases majoritaires sont assez resserrées, et les valeurs extrêmes prises par les modules ne sont pas à considérer. Ainsi, les valeurs retenues pour les modules dans les calculs présentés en section 4 sont représentatives de la majeure partie des indentations réalisées. Cette constatation s'appuie également sur une large campagne d'essais de micro-indentation (environ 500) réalisés entre 2008 et 2010 au CEA-Saclay [3], [2].

TABLE 1 – Module d'élasticité pour chaque phase déterminé par des essais de micro-indentation [5].

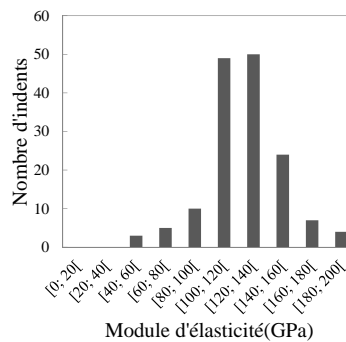
Phases	Module d'élasticité (GPa)
Lépidocrocite	78 - 99
Goethite	92 - 111
Magnétite et oxyhydroxyde de fer III	107 - 158

3 Approches simplifiées par des méthodes de milieux aléatoires

La première approche a consisté en des calculs d'homogénéisation par des approches de milieux aléatoires, au cours desquels les schémas autocohérent et autocohérent généralisé ont été retenus [4]. Trois phases ont été prises en considération : une phase claire composée essentiellement de magnétite, une phase sombre (goethite, lépidocrocite) et la porosité. Leur proportion respective est déterminée à partir d'analyses d'images prises au microscope optique (section suivante). Le calcul du module d'élasticité équivalent de la couche de corrosion s'effectue en deux étapes. Chaque constituant est supposé élastique isotrope, et les modules de rigidité identifiés lors des essais de micro-indentation (Tableau 1) sont employés. Pour la phase claire, un module d'élasticité de 140 GPa est employé, tandis que pour la phase sombre, on retient la valeur de 90 GPa, les pores présentent une rigidité nulle. Ces valeurs permettent de représenter au mieux les plages de variations du module d'élasticité déterminé par les essais de micro-indentation. La première étape consiste à réaliser une homogénéisation du comportement mécanique des deux phases majoritaires en partie mélangées qui jouent le même rôle, les phases sombres et claires, à l'aide d'un schéma autocohérent. Par la suite, des inclusions de pores, qui sont présentes dans la microstructure sur des zones ponctuelles, ont été intégrées au cours de la deuxième à l'aide d'un schéma autocohérent généralisé. Les résultats des calculs sont reportés dans le tableau 3 à la section suivante. Suivant les zones de l'échantillon étudiées, les valeurs des modules d'élasticité calculés varient de 82 à 95 GPa. Cette étude permet une première estimation du comportement mésoscopique des couches de produits de corrosion.



(a) Courbes types d'effort-déplacement obtenues lors d'essais d'indentation, dans les zones claires (points E2P4, E2P8) et les zones sombres (points E2P3, E2P2). (b) Vue d'indents au microscope optique.



(c) Synthèse des résultats de micro-indentation.

FIGURE 1 – Micro-indentation Vickers sur les échantillons de corrosion du Palais des Papes.

Toutefois, l'approche simplifiée employée ne nous permet pas rendre compte de la microstructure réelle de nos échantillons. En effet, les inclusions sont représentées par des sphères dans les schémas, pourtant les différentes phases apparaissent dans des arrangements très variés, de plus les inclusions poreuses se présentent plutôt comme des ellipses dans les observations réalisées (Figure 2). En outre, ces méthodes considèrent un matériau homogène et isotrope, et ne représentent donc pas l'hétérogénéité de l'échelle mésoscopique des échantillons du Palais des Papes. Pour tenter de prendre en compte la répartition en feuillets hétérogènes des couches de produits de corrosion, qui induit vraisemblablement une anisotropie de comportement, une étude d'homogénéisation numérique en élasticité linéaire a été réalisée à partir d'images d'échantillons obtenues au microscope optique.

4 Calculs d'homogénéisation numérique sur microstructure réelle

Choix de la microstructure 2D

La microstructure 2D numérisée, représentée sur la figure 2, est volontairement conservée proche de l'image de départ (après avoir enlevé les éléments inférieurs à plusieurs centaines de pixels), afin de ne pas modifier les proportions initiales des constituants et leur arrangement respectif. En effet, nous verrons dans ce qui suit que deux microstructures peuvent présenter des proportions volumiques des constituants très voisines, et conduire pourtant à des écarts significatifs des modules effectifs (notamment au niveau du module transverse).

Nous utilisons une image provenant de notre analyse au microscope optique. Cette image est traitée avec Matlab par seuils de niveau de gris, ce qui permet de dissocier chaque phase de la microstructure. Sur cette image 2D ainsi traitée, nous pouvons donc différencier les phases grises (essentiellement

composées de goethite et de lépidocrocite) des phases claires (composées de magnétite, maghémite et d'oxyhydroxyde de fer III mals cristallisés) et de la porosité (représentée en noir). Les contours des différentes phases sont ensuite exportés dans Comsol Multiphysics et la surface ainsi obtenue est maillée. Par la méthode des éléments finis, nous réalisons des calculs d'homogénéisation numérique en contraintes planes par une approche de type modules effectifs.

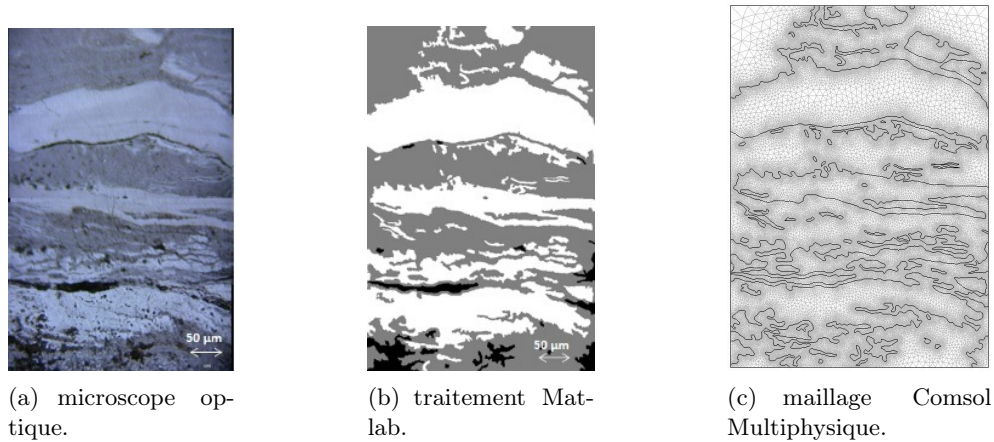


FIGURE 2 – Image utilisée pour l'étude d'homogénéisation et maillage éléments finis. Les caractéristiques du maillage représenté sur la figure 2 sont les suivantes : 932052 degrés de liberté ; 116672 noeuds ; 232683 éléments finis ; 12701 éléments frontière. Les éléments finis sont générés par triangulation aléatoire.

Problème cellulaire

Nous avons réalisé un calcul d'homogénéisation en élasticité linéaire en approche déformations imposées. Nous supposons que les phases ont un comportement élastique linéaire, et pour les inclusions poreuses un module d'élasticité très faible (0,01 GPa) est employé. Chacune des phases est homogène, et le contact entre phases est supposé parfait. Dans l'approche déformations employée, le V.E.R du matériau est soumis à un chargement uniforme de déformation macroscopique $\underline{\underline{E}}$. Ces chargements macroscopiques induisent des champs locaux de déformations et de contraintes au sein du VER, qui sont obtenus par la résolution d'un problème cellulaire ou local.

Avec les notations de la figure 3, la formulation du problème local est la suivante :

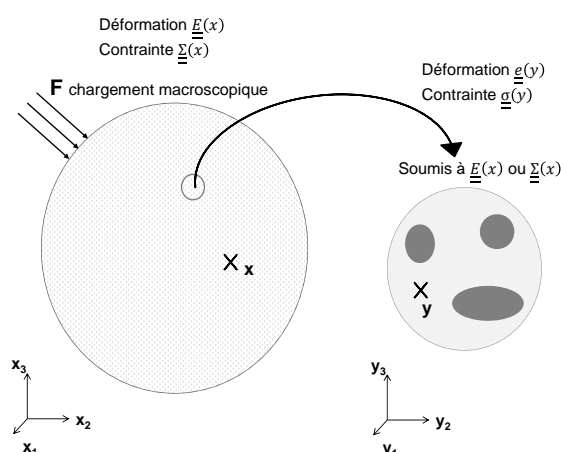


FIGURE 3 – Notations pour le calcul d'homogénéisation par l'approche des modules effectifs.

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(\underline{\underline{\sigma}}(\underline{y})) &= \underline{\underline{0}}, \\ \underline{\underline{\sigma}}(\underline{y}) &= \mathbf{a}(\underline{y}) : \underline{\underline{e}}(\underline{y}), \\ \underline{\underline{e}}(\underline{y}) &= \frac{1}{2}(\underline{\nabla}\underline{u} + \underline{\nabla}\underline{u}^T), \\ \underline{u} &= \underline{\underline{E}} \cdot \underline{y}. \end{aligned}$$

Le comportement homogène équivalent est alors défini comme la relation entre la moyenne du tenseur des contraintes et le chargement mécanique en déformations $\underline{\underline{E}}$. En conséquence, pour des phases élastiques linéaires, le comportement homogène équivalent du milieu hétérogène est défini par la relation suivante :

$$\langle \underline{\underline{\sigma}}(\underline{y}) \rangle = \mathbf{A}^{*eff} : \underline{\underline{E}}.$$

où $\underline{\underline{\sigma}}(\underline{y})$ représente le champ de contraintes solution du problème local, et \mathbf{A}^{*eff} désigne le tenseur de rigidité identifié lors du calcul numérique.

TABLE 2 – Modules longitudinaux et transversaux obtenus par les calculs 2D.

numéro de l'image	photo microscope optique	Module longitudinal E_T (GPa)	Module transversal E_L (GPa)	Pourcentage de phase claires (%)	Pourcentage de phase sombres (%)	Pourcentage de pores (%)
1	360×525 μm^2	95	74	44	52	4
2	1330×1000 μm^2	91	80	27	70	3
3	1330×1000 μm^2	101	97	25	72	3
4	1330×1000 μm^2	100	31	43	48	9
5	1330×1000 μm^2	93	43	38	57	5

TABLE 3 – Modules calculés par les schémas autocohérent et autocohérent généralisé.

numéro de l'image	photo microscope optique	calculs schémas autocohérent et autocohérent généralisé $E_{AC}(GPa)$
1	360×525 μm^2	93
2	1330×1000 μm^2	95
3	1330×1000 μm^2	95
4	1330×1000 μm^2	82
5	1330×1000 μm^2	91

Actuellement, cinq calculs ont été réalisés, dont les résultats sont synthétisés dans le Tableau 2. On remarque que la structure présente une orientation privilégiée, marquée par le fait que le module longitudinal est systématiquement plus élevé que le module transverse. L'arrangement des phases a également une grande influence sur le comportement effectif. Dans les tableaux 2 et 3, les microstructures correspondantes aux calculs 2 et 3 ont la même proportion de porosité et des pourcentages proches pour les deux phases. Ceci conduit à un module effectif identique lors des calculs réalisés par

les schémas autocohérent, tandis que le calcul numérique 2D montre une différence importante des modules obtenus avec les deux microstructures. La distribution de la porosité et des phases a une grande importance sur les calculs du comportement macroscopique de couches de corrosion naturelle. On constate également une variabilité importante des résultats selon la zone de l'échantillon considérée.

5 Conclusions

La modélisation proposée s'appuie sur des essais de micro-indentation et de micro-spectrométrie Raman, qui ont permis d'identifier les paramètres pertinents pour la microstructure et les propriétés mécaniques locales sur des échantillons de corrosion naturelle, extraits sur site et âgés de plus de 660 ans.

Les différents calculs d'homogénéisation conduisent à des valeurs importantes pour les modules d'élasticité longitudinaux (compris entre 91 et 101 GPa) et transversaux à l'échelle de l'échantillon (compris entre 31 et 97 GPa). Ces valeurs montrent une direction privilégiée de la microstructure en accord avec les observations visuelles du faciès type feuilleté. Les modules longitudinal et tangent dépendent grandement de l'arrangement des phases, phénomène à prendre en compte pour les futures modélisations. Notons que ces valeurs sont bien plus élevées que la valeur utilisée actuellement dans les modèles numériques de béton armé (~ 0.1 GPa). Valeur correspondant à des essais et modèle macroscopiques réalisés sur de la corrosion artificielle.

Outre les calculs additionnels sur microstructures de taille variable, afin de compléter la modélisation, des études expérimentales sont en cours de réalisation au LMT, dans le but de réaliser des essais de traction-compression au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Ces essais micromécaniques seront conduits à différentes échelles, allant du μm au cm. Une telle approche devrait nous permettre d'exploiter les champs locaux obtenus par l'homogénéisation numérique, par confrontation entre calculs et résultats d'essais, dans le but d'enrichir le modèle 2D actuel par des non-linéarités. L'exploitation des mesures locales de champs de déplacements, à l'aide du logiciel CORRELI^{Q4} [6], devrait notamment nous conduire à identifier une loi d'interface, qui met en évidence les décohésions et glissements éventuels entre feuilletés. Enfin, une étude est en cours afin de reconstituer une microstructure représentative à partir des essais au MEB, à l'aide d'outils statistiques de morphologie mathématique.

6 Remerciements

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une thèse financée par l'ANDRA, nous remercions en particulier X. Bourbon.

Références

- [4] Bornert, M., Bretheau, T., Gilormini, P. 2001 Homogénéisation en mécanique des matériaux. Tome 1. *Hermès Sciences Publication, Paris*.
- [1] Dehoux, A., Bouchelaghem, F., Berthaud, Y., Neff, D., L'Hostis, V. 2011 Micro-mechanical study of corrosion products' layers. Part I : experimental characterization. *article soumis à Corrosion Science*.
- [3] Dehoux, A., Saber-Cherif, W., Bouchelaghem, F., Berthaud, Y., L'Hostis V. 2009 Propriétés mécaniques de la couche de produits de corrosion formée dans les bétons armés. *CEA/Saclay Fiche technique 565*.
- [2] Diop, A.C. 2008 Caractérisation des propriétés mécaniques des oxydes de fer par des essais de micro-indentation. *LMT-Cachan Rapport de stage M2 ENS Cachan-UPMC*.
- [6] Hild, F., Roux, S. 2008 CORRELIQ4 : A Software for « Finite-element » Displacement Field Measurements by Digital Image Correlation. *LMT-Cachan Internal report no. 269*.
- [5] Oliver, W.W.C., Pharr, G.M. 1992 An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load displacement sensing indentation experiments., *Materials Research Society* **7** 1564-1583.