

Chapitre I : Processus de corrosion

I-Généralité sur la corrosion

I. 1-Définition de la corrosion

Le nom « corrosion » vient du latin « corrodere » qui signifie ronger ou attaquer. La corrosion des métaux est un phénomène naturel et courant. C'est un processus spontané, pratiquement tous les métaux sont instables thermodynamiquement sauf les métaux nobles (l'or (Au) et le platine (Pt)). En effet, le métal a tendance à retourner à son état d'origine, c'est-à-dire le retour du métal aux formes plus stables sous lesquelles il existe dans la nature.

La définition de la corrosion établie par la norme internationale ISO 8044 montre qu'il s'agit d'une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant, entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou de système technique constitué par les deux facteurs.

La corrosion d'un métal correspond à une oxydation de ce métal qui se transforme en ions. Les ions ainsi formés peuvent se retrouver dans un solide ionique (cas de la corrosion sèche) ou en solution (cas de la corrosion en milieu humide ou aqueux).

La corrosion est une réaction hétérogène complexe (transport et réaction chimique ou électrochimique) irréversible.

Elle frappe essentiellement les matériaux métalliques mais touche aussi :

- les bétons par attaque chimique
- les minéraux (granite, calcaire, briques ...)
- les polymères...

Les phénomènes de corrosion dépendent du métal, de l'humidité, du pH, des gaz présents, des bactéries, de la température ...

I. 2- Importance économique de la corrosion

Du point de vue économique la corrosion est d'une importance primordiale. En effet la corrosion est un phénomène nuisible car il détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. On estime par exemple que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui

correspond environ à 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde (15% de la production mondiale !).

Les conséquences de la corrosion sur le plan économique et social peuvent être résumées dans les points suivants :

- Pertes directes : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés,
- Pertes indirectes : couts des réparations et pertes de production (temps)
- Mesures de protection: inspections, entretiens, etc.

Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité, car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion (anodisation de l'aluminium, polissage électrochimique, etc.)

I. 3- Cause de la corrosion

Les phénomènes de corrosion obéissent aux lois thermodynamiques où le métal a tendance à retourner à son état d'origine, qui est la forme plus stable.

Depuis la préhistoire, le travail de métallurgie a consisté à réduire ces oxydes dans des bas-fourneaux puis des hauts-fourneaux, pour fabriquer le métal. La corrosion n'est qu'un retour à l'état « naturel » d'oxyde pour ces métaux façonnés par l'intervention de l'homme.

L'énergie considérable fournit pour l'obtention des métaux à partir de ces minerais fait que les métaux obtenus se trouvent dans un niveau énergétique élevé, ils sont thermodynamiquement instables. C'est pour cette raison que tous les métaux usuels (acier, zinc, cuivre...) ont tendance à retourner à leur état initial en énergie plus stables par rapport au milieu considéré. La corrosion n'est qu'un retour à l'état « naturel » d'oxyde pour ces métaux façonnés par l'intervention de l'homme.

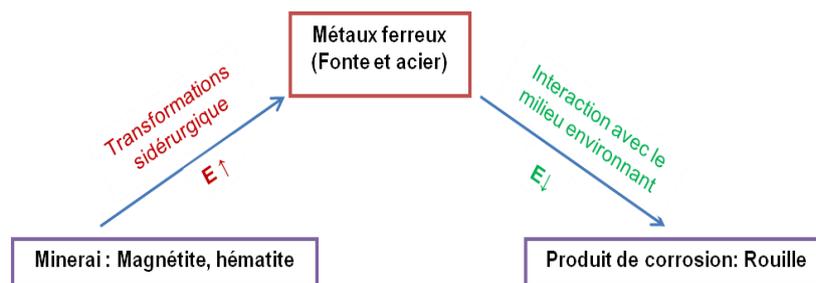


Figure I-1 : Schéma traduisant la cause de la corrosion atmosphérique de l'acier.

II. Les différents types ou classes de corrosion :

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, on peut distinguer généralement trois types de corrosion : chimique, bactérienne et électrochimique.

II. 1- Corrosion chimique (directe) :

La corrosion chimique concerne tous les cas d'interactions chimiques directes du métal et du milieu ambiant. Parmi les phénomènes de corrosion chimique, on peut parler de destruction de métaux exposés à l'action des gaz agressifs à haute température qui exclue la condensation de l'humidité à la surface du métal (en absence totale d'eau) et la dissolution des métaux en contact avec des milieux organiques non conducteurs de l'électricité. Dans le cas où le réactif est gazeux, on parle de « corrosion sèche » et se manifeste à haute température (corrosion de l'acier par les gaz de combustion).

Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques.

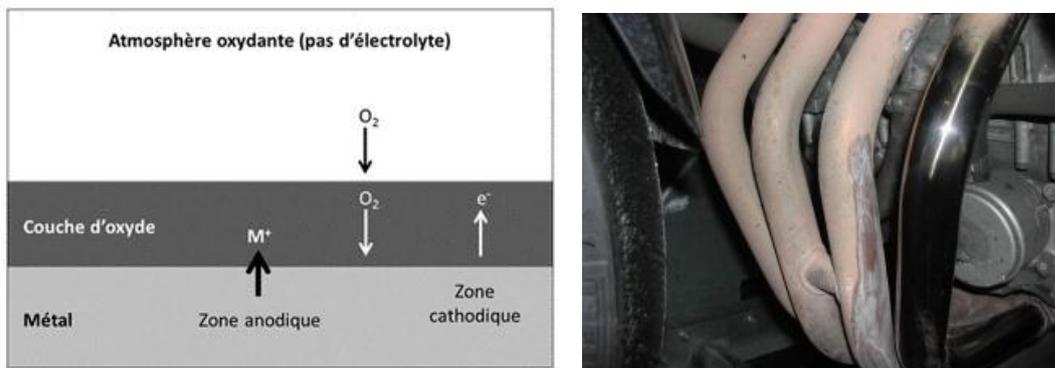


Figure I-2 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.



II. 2- La corrosion bactérienne (biochimique)

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement sur les sites anodique ou cathodique ou indirectement par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle

primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement.

_ Ainsi, on peut avoir la production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2SO_4 , H_2S ...ou d'acides organiques.

_ Certaines bactéries sulfato et thiosulfato-réductrices comme les **DESULFO-VIBRION-DE-SULFURACANS** peuvent réduire les ions sulfates contenus dans le sol par l'intermédiaire de l'hydrogène.

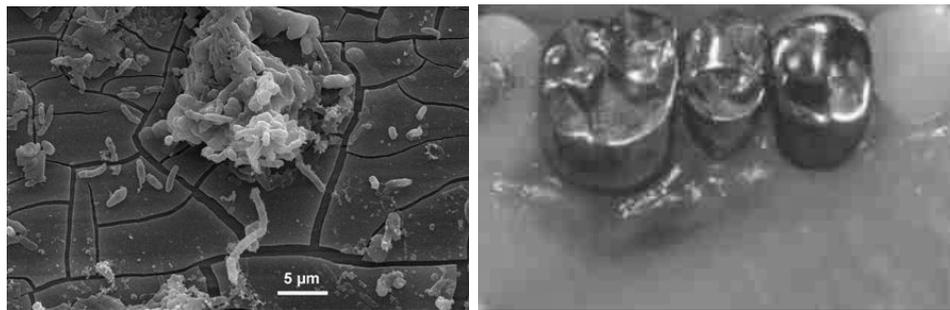


Figure I-3: Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire.

II. 3- Corrosion électrochimique:

II. 3.1- Définition

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle est considérée comme étant la plus dangereuse pour les métaux. Ce type de corrosion se produit s'il existe des hétérogénéités « impuretés » soit dans le métal soit dans le réactif.

L'étude de la connaissance des phénomènes de la corrosion des métaux en milieu aqueux a fait des progrès considérables depuis que **U.R. EVANS (1923)** eut formulé la théorie électrochimique de la corrosion des métaux selon laquelle celle-ci se déroule suivant un processus électrochimique.

Quand un métal est mis en contact avec un milieu conducteur ionique (électrolyte), les ions métalliques M^{n+} du réseau ont tendance à passer dans celui-ci en abandonnant une charge électrique équivalente du nuage électrique.

Dans le cas où ces électrons peuvent être consommés en d'autres endroits de la surface du métal, cette réaction d'oxydation (perte d'électrons) qui conduit à la destruction de la surface du métal peut se poursuivre dans le temps. On a donc formation d'une pile entre les zones anodiques siège de la réaction d'oxydation du métal

(les zones constituant les anodes sont attaquées), et des zones cathodiques où se produisent des réactions de réduction. On définit donc la réaction de corrosion comme une réaction d'oxydoréduction.

Il y a alors formation de micro piles locales avec circulation du courant électrique entre micro anodes et micro cathodes :

- la réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction «anodique»,
- la réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction «cathodique».

Remarques:

- La réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables.
- La corrosion électrochimique nécessite la présence d'un agent réducteur (H₂O, O₂, H₂, etc....), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire.

II. 3.2- Conditions thermodynamiques de corrosion :

La corrosion du métal est son oxydation :



Cette corrosion du métal M ne peut avoir lieu que si les n e⁻ sont captés par un autre couple, qu'on appelle moteur de corrosion.



C'est donc le couplage des deux réactions (1) oxydation du métal M et (2) réduction du moteur de corrosion.

$$E_a = E_1 = E^{\bullet}_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad E_2 = E_c = E^{\bullet}_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$\Delta G = -nFE$$

ΔG : énergie de Gibbs

n : nombre d'électrons échangés

F : constante de Faraday

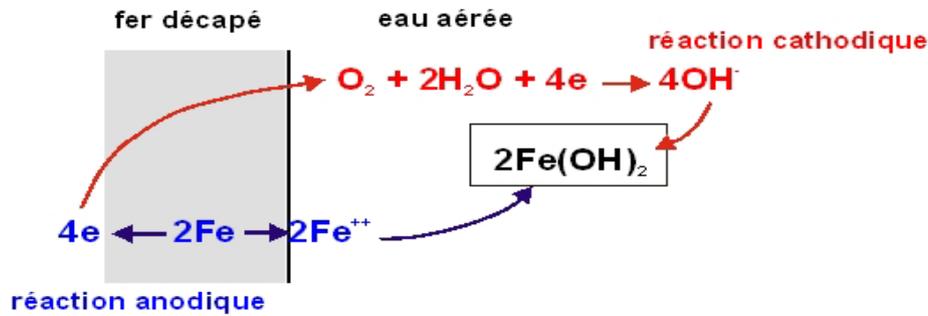
E : force électromotrice ($E = E_c - E_a$)

Pour qu'il y'ait corrosion spontanée $\Delta G < 0 \implies \boxed{E_c > E_a}$

Ce qui compte, ce n'est plus l'énergie d'oxydation mais la différence de potentiel électrochimique entre la cathode et l'anode.

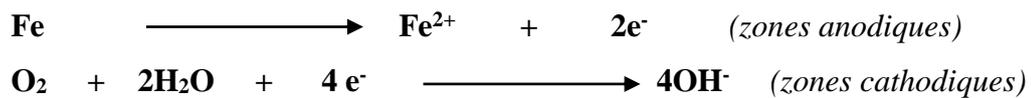
L'intensité du courant qui traverse cette pile est proportionnelle à la quantité de métal qui se corrode.

Remarque : Un moyen de lutte contre la corrosion c'est donc de supprimer le moteur c'est à dire la réaction (2).



I-4 : Schéma traduisant le processus de la corrosion électrochimique du fer en milieu aqueux neutre ou basique en présence de l'oxygène dissous.

Réactions:



Exemples de corrosion:

- la corrosion en milieu aqueux.
- la corrosion industrielle dans les raffineries et autres usines.
- la corrosion atmosphérique (air humide).

III- Différentes formes de corrosion

Il convient de classer la corrosion électrochimique par la forme qu'elle revête et chaque forme peut être identifiée par observation visuelle. On distingue la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

III. 1. Corrosion généralisée :

C'est la plus répandue, elle concerne toute la surface d'un matériau exposé dans un milieu donné. Elle peut être uniforme ou galvanique faisant intervenir un ou plusieurs matériaux.



Figure I-5 : Corrosion généralisée : exemple d'une porte et d'un bateau corrodés.

III.1.1 Corrosion uniforme :

C'est la forme la plus courante, mais c'est aussi la forme la moins dangereuse, car le métal est attaqué sur toute la surface et avec la même vitesse de corrosion. Ce type de corrosion se traduit par une diminution d'épaisseur uniforme et régulière de toute la surface du métal (fig. I.6 (a)). La surface entière du métal est simultanément cathode et anode. La corrosion non uniforme est celle qui n'est pas répartie sur toute la surface (fig. I.6 (b)).

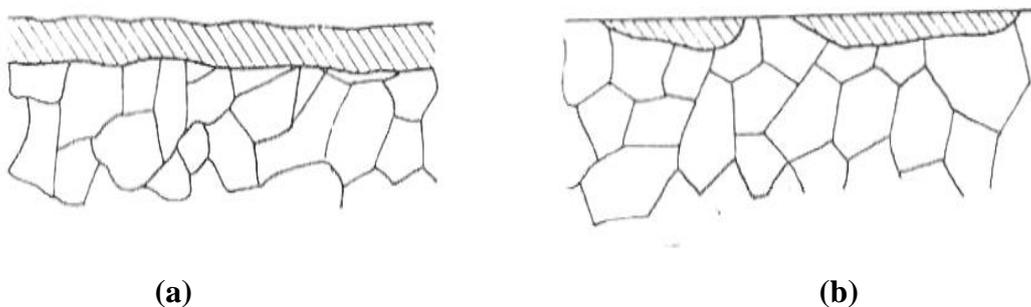


Figure I-6 : Schéma montrant la corrosion uniforme (a) et non uniforme (b).

III.1.2 Corrosion galvanique :

Appelée aussi corrosion bimétallique, c'est en général quand deux métaux différents sont en contact ou reliés électriquement dans un milieu corrosif aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux et la dégradation du métal le moins noble s'intensifie.

On peut aussi avoir le cas de corrosion galvanique lorsque deux parties d'un objet métallique d'un même métal ne sont plus aux mêmes potentiels à cause d'une hétérogénéité entre les deux parties.

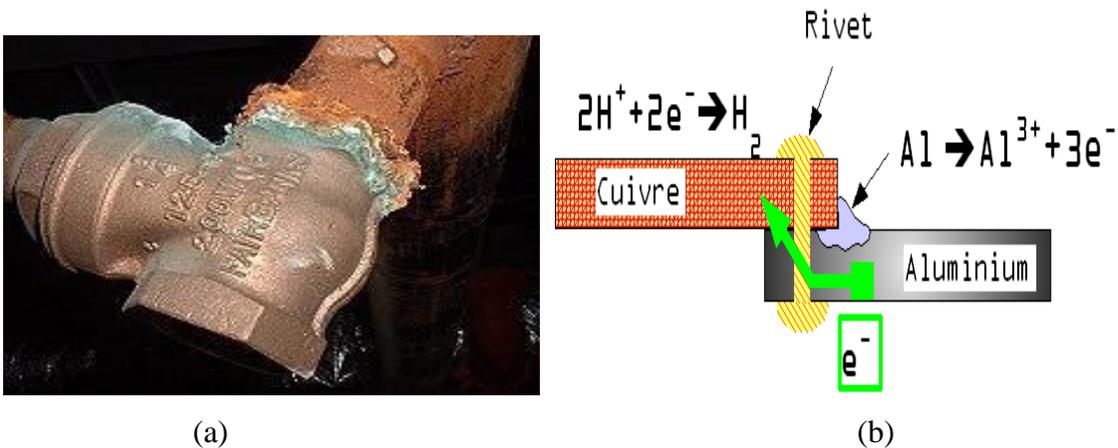


Figure I-7 : (a) Corrosion galvanique résultant d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.
 (b) Schéma traduisant le processus de la corrosion électrochimique galvanique résultant de l'assemblage de l'aluminium et du cuivre.

III.2 : Corrosion localisée :

Dans le cas de la corrosion localisée, le site anodique se limite à une petite surface ou même à un point. Parmi les exemples de corrosion localisée, on peut citer notamment la corrosion par aération différentielle, la corrosion par piqûres.

III.2.1 Corrosion par aération différentielle :

La corrosion par aération différentielle est due à la différence en teneur en O₂. C'est un phénomène qui découle de la création d'une pile de concentration.

La partie la moins aérée se comporte comme une anode (siège de la corrosion), alors que la partie la plus aérée se comporte comme une cathode (siège de la réaction de réduction).

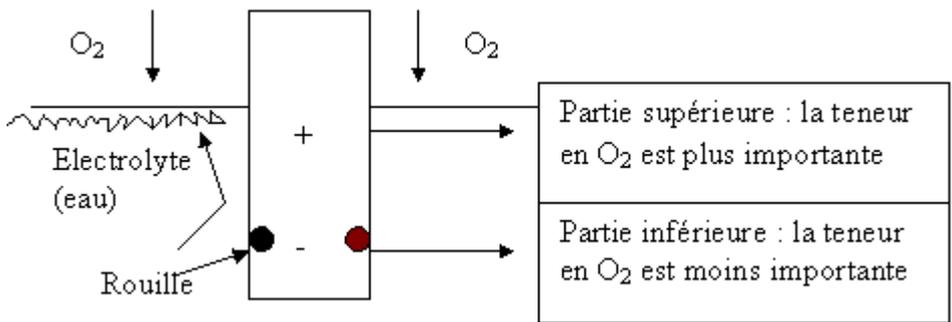


Figure I-8 : Schéma traduisant la corrosion de l'acier par aération différentielle : cas des conduites en acier dans l'eau.

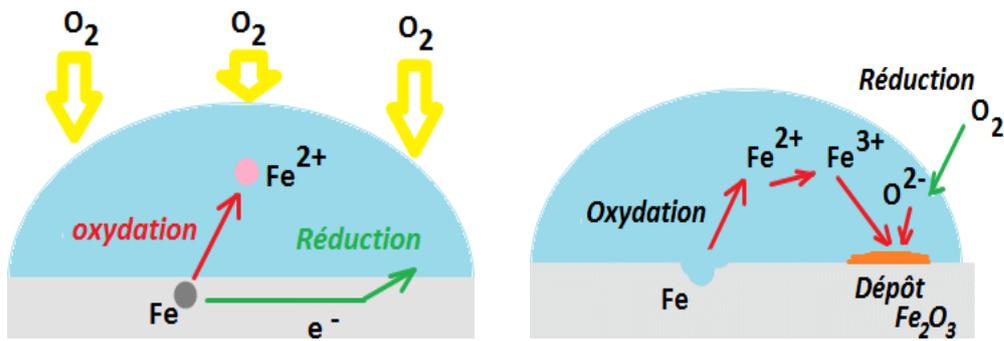


Figure I-9 : Schéma traduisant la corrosion de l'acier par aération différentielle : Expérience d'Evans de la goutte d'eau sur le fer.

La concentration en O_2 est plus importante aux bords qu'au centre de la goutte. Au bord de la goutte l'oxygène dissous oxyde le fer qui passe en solution sous forme de Fe^{2+} dans la région pauvre en oxygène, donc au centre de la goutte, formant un trou.

III. 2.2 Corrosion par piqûres :

C'est une forme de corrosion très localisée, très destructrice et insidieuse qui se traduit par la formation de trous dans le métal, dont le diamètre et la profondeur varient suivant un certains nombres de facteurs propre au métal, au milieu et aux conditions d'emplois. Lors de la formation de piqûres, le site anodique est réduit à un point cependant sa croissance peut être rapide et causée des dégradations importantes dans le matériau et qui peut conduire à la rupture du métal.

C'est une forme de corrosion qui se produit en présence de certains anions, notamment les ions chlorures, sur les métaux dit « passivables » (aluminium, acier inoxydable, etc.) qui sont protégés par un film d'oxyde passif.

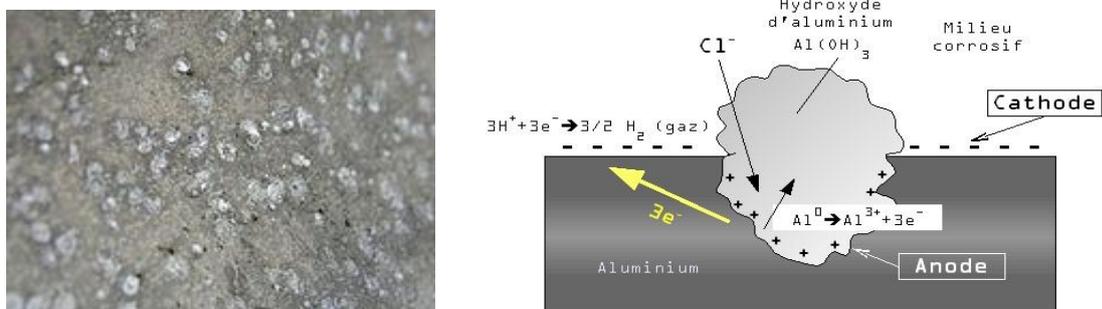


Figure I-10 : Corrosion par piqûre de l'aluminium.

III.3. Autres formes de corrosion :

Il peut exister d'autres formes de corrosion qui peuvent présenter différentes morphologies. Il s'agit de corrosions qui ont pour origine un facteur métallurgique ou mécanique :

- la corrosion intergranulaire.
- la corrosion par érosion.
- la corrosion sous contrainte mécanique.

III.3-1 La corrosion intergranulaire :

Elle s'établit entre les grains, au niveau des joints entre les grains où il peut y avoir des impuretés. Elle concerne une décohésion des grains ce qui conduit à une perte de la résistance mécanique et le métal se désagrège. La corrosion inter granulaire peut être associée à des modes de corrosion très variés, elle est en effet liée à la coexistence de deux effets suivants:

- ✓ Existence d'une hétérogénéité des propriétés (composition, contrainte....) dans le joint du grain et dans son voisinage immédiat.
- ✓ Existence d'un milieu corrosif permettant de différencier les comportements du joint et du reste du grain.

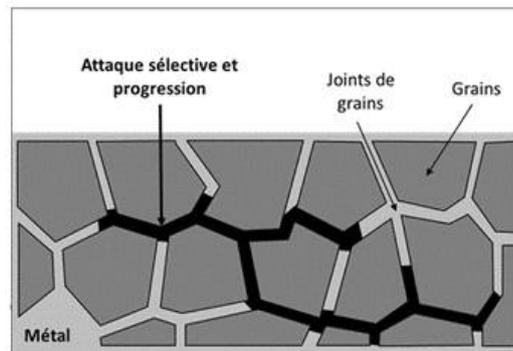
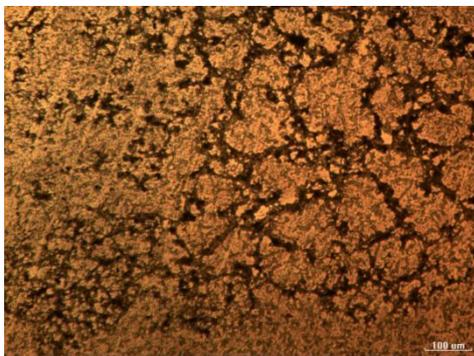


Figure I-11 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.

III.3-2 La corrosion par érosion :

Elle concerne des installations ou matériaux soumis à des fluides en mouvement (air, eau, etc.). Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb, etc.) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).

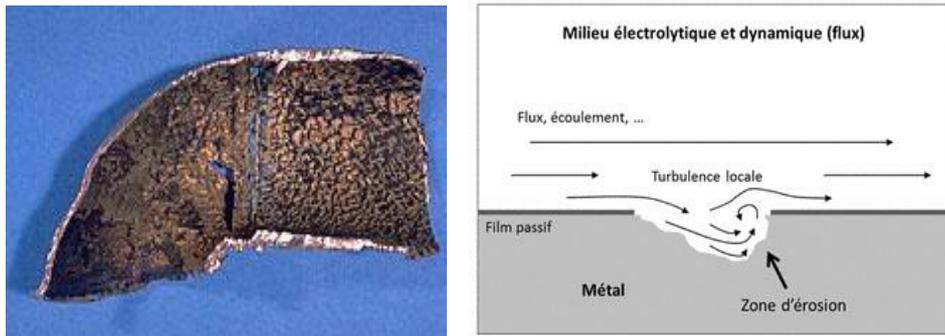


Figure I-12 : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion.

III.3-3 La corrosion sous contraintes mécaniques :

Appelée également corrosion sous tension, cette forme de corrosion résulte de l'action combinée d'une contrainte mécanique : flexion, traction...et d'un milieu corrosif. La corrosion sous contrainte aboutit dans certains cas à la rupture de pièce de service.

Ce phénomène est l'objet d'une attention toute particulière, notamment dans les industries aéronautiques.

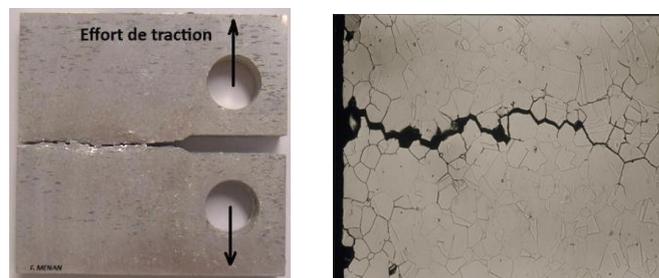


Figure I-13 : La corrosion sous contrainte

Un autre phénomène très comparable à la corrosion sous contrainte, il s'agit de la fatigue-corrosion. La différence étant que la sollicitation est alors cyclique (ex : les roues des trains en service). La rupture peut intervenir même si la contrainte appliquée est très inférieure à la résistance mécanique attendue pour l'acier.