

Partie B- Corrosion et protection contre la corrosion

Chapitre IV. Les différentes formes de corrosion

IV.1.Introduction

Le terme corrosion provient du latin « corroder », qui signifie ronger, attaquer. Elle résulte de l'interaction physico-chimique entre le matériau et son environnement entraînant ainsi des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électrique, optiques, esthétiques, etc).

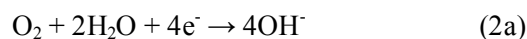
Même si, globalement, aucun courant n'est observé, la corrosion métallique est un phénomène fondamentalement électrochimique, car le processus d'oxydation implique un transfert d'électrons à l'interface. En milieu aqueux, le processus de corrosion électrochimique de l'acier peut être décrit de manière simplifiée par deux réactions électrochimiques élémentaires.

Dans la zone anodique, l'acier se dissout :



Dans la zone cathodique, les électrons produits sont consommés afin de maintenir l'équilibre électronique. Les réactions cathodiques correspondantes sont :

- La réduction de l'oxygène dissous dans l'eau (2a)



- ou la réduction du proton avec dégagement d'hydrogène (3b)



En milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à la réaction du métal avec l'oxygène. En présence de l'humidité, par exemple, le fer se corrode et forme la rouille (FeOOH) :



La rouille désigne un mélange complexe de différentes phases, cristallines et amorphes, d'oxyde et d'hydroxyde de fer. Sa composition varie en fonction des conditions climatiques et de la durée d'exposition à l'atmosphère.

IV.2. Corrosion électrochimique

Le comportement à la corrosion d'un matériau dépend de multitude de paramètres :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition chimique de l'environnement,
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.),
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements, etc.).

IV.2.1. Corrosion généralisé (uniforme)

La corrosion uniforme constitue la dissolution quasi uniforme de tous les points constitutifs de la surface d'un matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. La conséquence de la corrosion uniforme est une diminution régulière de l'épaisseur par opposition aux différentes formes de corrosion localisée.

Avec ce type de corrosion, on peut exprimer la corrosion par la perte de masse m (g) en fonction du temps sous la forme de la relation :

$$m \text{ (g)} = M j_{\text{corr}} \cdot t / zF$$

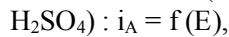
Si l'on connaît la masse volumique ρ (g/cm³) du matériau, on peut en déduire la réduction d'épaisseur appelée aussi **vitesse de corrosion** Δe (mm/an) par la formule :

$$\Delta e = k \cdot m / S \rho t$$

avec K une constante de proportionnalité, S (en cm²) la surface exposée.

En milieu acide fort, la courbe polarisation anodique indiquée sur la figure IV.1. Elle délimite quatre zones principales. À gauche du potentiel d'équilibre E_{th} , l'alliage métallique est thermodynamiquement stable et ne se dissout donc pas. C'est le **domaine dit de « stabilité »**. Entre E_{th} et E_p , l'alliage métallique se dissout à une vitesse relativement élevée. Elle peut atteindre plusieurs millimètres par an. C'est le **domaine dit de « activité »**. Entre E_{pp} et E_{tp} , l'alliage métallique ne se dissout pratiquement pas. Le changement de l'épaisseur est de l'ordre du micromètre par an. Au-delà de E_{tp} , il s'agit du **domaine transpassif** correspondant généralement à la destruction du film d'oxyde sous l'effet de dégagement d'oxygène.

Figure 1 6 Courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide (acide sulfurique :



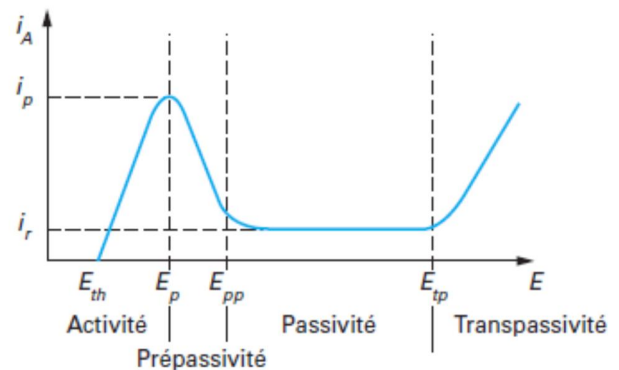
E_{th} potentiel d'équilibre ou thermodynamique

E_p potentiel critique de passivation

E_{pp} potentiel de passivation

E_{tp} potentiel de transpassivation

Densité de courant anodique



IV.2.2. Corrosion localisée

La corrosion uniforme se rencontre le plus fréquemment lorsque l'alliage métallique est en contact avec des acides tels que : l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, etc. La corrosion localisée englobe huit classes:

IV.2.2.1. Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûres se produit sur une zone très restreinte de la surface métallique, le reste de cette surface restant protégé par le film passif (film d'oxyde mince). On observe une rupture locale de la couche passive et si aucune autoréparation de cette rupture ne se produit; la propagation d'une « piqûre » peut aller jusqu'à la perforation totale de la pièce métallique (Figure IV.2). Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

La corrosion par piqûres se produit principalement dans les milieux neutres chlorurés. Elle peut s'observer dans des eaux de différentes natures : eaux de ville, eaux industrielles et surtout eau de mer. Si les chlorures constituent l'origine principale de la corrosion par piqûres, d'autres espèces agressives peuvent être mises en cause dans ce phénomène (les autres halogénures, les espèces soufrées). Si l'agressivité du milieu augmente avec

la teneur en chlorures ou autres espèces, la température joue également un rôle essentiel par son caractère aggravant.

L'une des principales caractéristiques de ce type de corrosion est l'existence d'une valeur critique du potentiel alliage-solution E_{ip} qui correspond à la germination des piqûres. La figure IV.3 montre la courbe densité de courant (j)-potentiel (E) obtenue avec un alliage Fe-17Cr en solution diluée contenant des ions chlorures. Cette courbe indique que potentiel de corrosion E_{corr} , est d'environ $-0,3$ V/ENH. Quand le potentiel E se déplace vers des valeurs plus anodiques, la densité de courant j croît et atteint un maximum à $E_1 = -0,19$ V/ENH. Au-delà de ce potentiel, le courant diminue mais, à $E = 0,82$ V ENH, une remontée brusque de la densité de courant est observée. C'est le potentiel de piqûre (E_p) au-delà duquel la corrosion par piqûre est initiée. Au-delà de E_p , l'attaque est localisée et la densité de courant locale sur ce site devient très élevée.

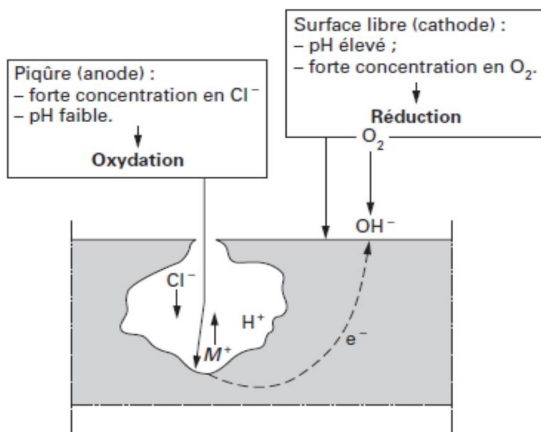


Figure IV.2. Propagation d'une piqûre en milieu chloruré

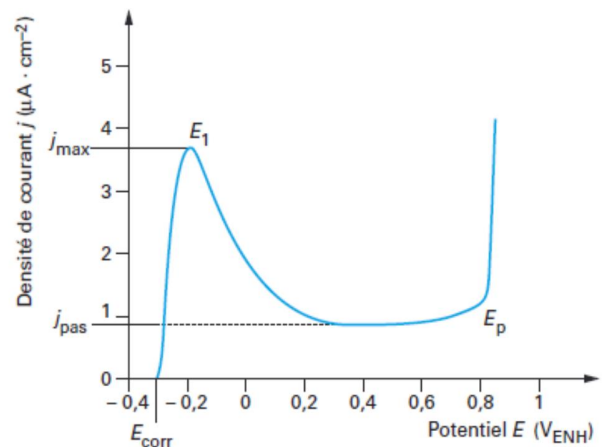


Figure IV.3 – Courbe de polarisation de l'alliage Fe-17Cr dans NaCl dilué.

IV.2.2.2. Corrosion par crevasse

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion prend naissance dans des cavernes ou des crevasses ou des espaces confinés dus à la conception des pièces ou des assemblages, ou à la présence de dépôts se formant durant l'utilisation (Figure IV.4). La corrosion cavernreuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.

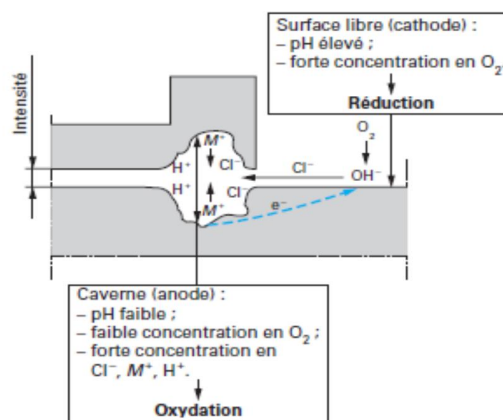


Figure IV.4. Mécanisme de la corrosion par crevasse.

IV.2.2.3 Corrosion par aération différentielle

Même en absence de site occlus, un phénomène similaire peut se dérouler. En effet, pour une structure métallique immergée, la zone au niveau de la ligne d'eau est riche en oxygène alors que pour la partie immergée plus profondément, la concentration en oxygène dissous est plus faible. La corrosion de la structure métallique est alors plus faible près de la ligne d'eau.

IV.2.2.4. Corrosion intergranulaire (CIG)

Les joints de grains sont des zones particulières. Elles séparent des grains d'orientation cristallographique différente et constituent, de ce fait, des sites favorables à la précipitation de carbures, de phases intermétalliques ou à la ségrégation d'éléments solutés. Le cas le plus fréquent de corrosion intergranulaire est celui d'un alliage dit « sensibilisé ». Le phénomène de sensibilisation consiste en la précipitation, aux joints de grains, de composés riches en chrome (carbures de chrome Cr_{23}C_6). Le carbure de chrome dont la teneur en chrome est très élevée (95 % Cr) appauvrit la matière adjacente en cet élément ; sa teneur en chrome passant sous le seuil de 11 % reconnu comme un minimum pour pouvoir développer une passivité stable (figure IV.5). Comme l'illustre la figure 16, le système comporte trois zones distinctes :

- le carbure de chrome, grâce à son potentiel noble, sera la cathode (domaine I) ;
- la zone déchromée dont la passivité ne peut plus exister (domaine II) sera l'anode ;
- le cœur du grain dont la teneur en chrome n'a pas été modifiée correspond à l'état de la matrice à l'état recuit (adouci) pour les alliages fer-chrome ou à l'état hyperefflué pour les alliages fer-chromenickel (molybdène)-(domaine III).

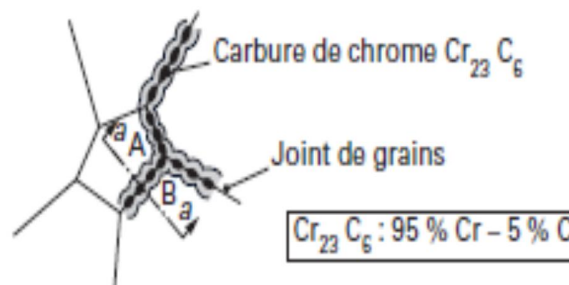


Figure IV.5. Zones caractéristiques de l'attaque intergranulaire

IV.2.2.4. Corrosion sous contrainte (CSC)

La corrosion sous contrainte, appelée également corrosion sous tension, est relative à la formation de fissures dues à certains milieux corrosifs. Après une période d'incubation généralement assez longue, les fissures peuvent se propager rapidement et conduisent à la destruction d'un appareil.

Ce phénomène est dû à l'action simultanée d'un milieu corrosif et d'un état de contraintes. L'action conjuguée de ces deux facteurs peut être suffisante pour provoquer localement la rupture de la couche passive (figure IV.6). La corrosion sous contrainte est donc liée à l'existence même de la passivité. La fissuration peut se produire à partir de microdéfauts de la couche passive lorsqu'elle est soumise à une contrainte de traction. Ce phénomène est très majoritairement observé avec les aciers inoxydables austénitiques.

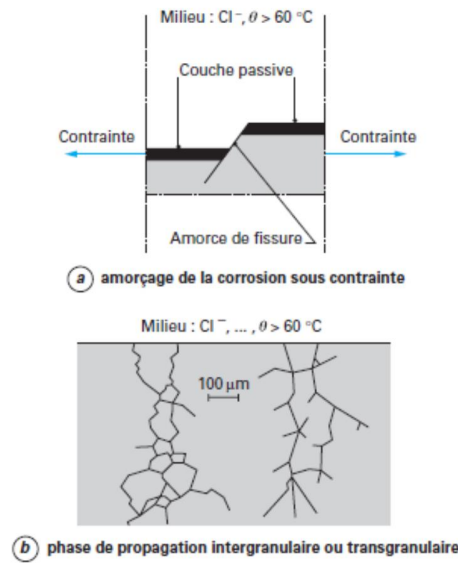


Figure IV.6. Exemples de la corrosion sous contrainte

IV.2.2.5. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique, appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif, subit une corrosion accélérée provoquée par l'autre métal. Il arrive souvent, dans les installations industrielles, que deux métaux de natures différentes soient en contact. La différence de potentiel entre les deux métaux forme alors un couple galvanique. Celui qui présente un potentiel plus élevé lorsqu'il est isolé devient le siège d'un processus cathodique alors que celui qui a le potentiel le moins élevé devient l'anode. La figure IV.7 représente ce couplage galvanique dans le cas du zinc et du fer.

La tendance à l'ionisation du zinc étant plus grande que pour le fer, Zn se dissout en formant des cations Zn²⁺. Si la surface du zinc est suffisamment grande, le fer se trouve dans le domaine d'immunité, il est alors protégé contre la corrosion. C'est le principe de la protection cathodique. Une tôle galvanisée, acier au carbone recouvert de Zn, est un cas typique de protection cathodique (par anode sacrificielle). Cependant, le rôle protecteur de Zn ne se limite pas à l'anode sacrificielle. À un défaut de revêtement du zinc, rayure par exemple ; le couple galvanique Zn-Fe conduit à l'attaque préférentielle du zinc. Or, dans un milieu chloruré, les produits de corrosion formés avec Zn²⁺ sont souvent peu solubles et colmatent alors les défauts de continuité (rayure) du revêtement galvanisé. La peinture riche en poudre de zinc joue le même rôle sur la tôle d'acier.

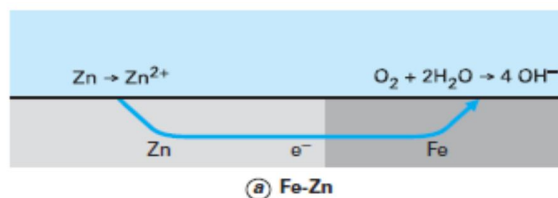


Figure IV.7. Corrosion galvanique : Fe-Zn en présence de HCl

IV.2.2.6. la fatigue-corrosion

Sous l'influence simultanée de contraintes répétées et d'un milieu corrosif, un mécanisme de fissuration peut se développer. Généralement, les fissures de fatigue s'amorcent et se développent à des niveaux de contrainte inférieurs à la limite d'élasticité du matériau. Si l'on compare la limite de fatigue déterminée dans l'air ambiant et

celle déterminée dans un milieu corrosif, on montre que l'alliage, qui se trouvait à l'état passif dans le premier cas, peut se trouver à l'état actif dans le second. Si sous l'effet des contraintes alternées, une couche passive stable ne peut se maintenir sous l'effet de déformations plastiques locales et du milieu environnant, des fissures peuvent s'amorcer et se propager de manière transgranulaire.

IV.2.2.7. L'érosion-corrosion et à la cavitation-corrosion

Dans certaines conditions, l'alliage métallique est en contact avec un milieu agressif en mouvement pouvant contenir une seconde phase solide, liquide ou gazeuse. En plus du risque de corrosion au sens électrochimique du terme, s'ajoute une corrosion de type mécanique caractérisée par des interactions entre des particules solides ou des bulles gazeuses et la surface du substrat métallique, créant ainsi un endommagement. L'endommagement mécanique est également influencé par l'existence d'une seconde phase liquide (fluide « diphasique ») non miscible.

IV.2.2.8. La fragilisation par l'hydrogène

Ce phénomène provient de la capacité de l'hydrogène à diffuser dans les métaux en en modifiant les propriétés. On peut distinguer trois sources possibles d'hydrogène :

- Présence dans l'installation sous forme gazeuse (industrie pétrolière par exemple);
- Formation par polarisation cathodique;
- Formation par réaction de corrosion.

D'une façon générale, la fragilisation par l'hydrogène affecte les alliages à caractéristiques mécaniques élevées (aciers martensitiques, alliages de titane...) et se traduit, comme la corrosion sous contrainte, par la propagation rapide de fissures. Bien que plusieurs mécanismes puissent être évoqués, la fragilisation est liée à la pénétration d'hydrogène dans la matrice métallique par diffusion à l'état atomique. L'hydrogène ainsi inséré dans le réseau pourrait fragiliser le matériau en rendant le mouvement des dislocations plus difficile, ou encore en diminuant l'énergie de cohésion entre les atomes. Lorsque cette interaction se produit dans des zones sous contrainte (en pointe de défaut par exemple), la perte de ductilité qui en résulte conduit à la propagation de fissures.

Dans la pratique industrielle, on peut se prémunir contre les phénomènes de dégradation dus à l'hydrogène de plusieurs manières :

- En évitant tout processus de corrosion générateur d'hydrogène;
- En prenant des précautions lors de dépôts électrolytiques (éviter la réduction de H⁺);
- En étuvant les pièces avant mise sous contrainte afin de dégazer l'hydrogène piégé;
- En surveillant les conditions de soudage (soudage sous atmosphère inerte).

IV.3. Corrosion atmosphérique

Comme son nom l'indique, la corrosion atmosphérique désigne la réaction de l'oxygène de l'air à température ambiante avec un métal lorsqu'à la surface de ce dernier l'humidité et les polluants forment un film d'électrolyte.

La vitesse de corrosion atmosphérique dépend de la vitesse des réactions partielles anodiques et cathodiques aux interfaces métal-électrolyte et oxyde-électrolyte. Elle est donc en ce sens comparable à la corrosion en milieu liquide à ceci près qu'il n'y a pas évacuation des produits de corrosion par l'électrolyte et que ce dernier peut éventuellement s'évaporer complètement lors de phases de séchage pour se reformer lors de phases d'humidité élevée.

Le phénomène de corrosion atmosphérique va donc dépendre étroitement des polluants présents dans l'air ambiant et de son degré d'humidité.

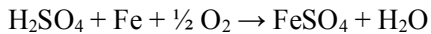
IV.3.1. Espèces polluantes contenues dans l'air ambiant

Les principaux polluants contenus dans l'air ambiant sont le dioxyde de soufre SO₂, les différents oxydes d'azote NO_x, les chlorures Cl⁻ et les poussières. Du point de vue de la corrosion, les chlorures (surtout présents

dans les régions maritimes) et le SO_2 (provenant de la combustion du charbon et du pétrole) sont les espèces les plus importantes. Le SO_2 est responsable des pluies acides car il forme, en réagissant avec l'eau, l'acide sulfureux H_2SO_3 ou, avec l'eau et l'oxygène et en présence de catalyseurs comme les ions ferreux ou ferriques, l'acide sulfurique H_2SO_4 selon les réactions suivantes :



Par réaction de l'acide sulfurique avec le fer on obtient le sulfate ferreux :



Les oxydes d'azote NO_x , qui se forment lors d'une combustion à haute température (dans les moteurs d'automobiles par exemple), ont une influence moins marquée.

IV.3.2. Humidité de l'air ambiant

On distingue l'*humidité absolue* (g.m^{-3}) qui indique la masse d'eau contenue dans un mètre cube d'air et l'*humidité relative* qui représente, exprimé en pour cent, le rapport de la pression partielle de vapeur d'eau à la pression de saturation.

La pression de saturation, qui correspond à la pression de vapeur d'eau en équilibre avec de l'eau liquide, ou autrement dit à la pression de vapeur d'eau à partir de laquelle survient la condensation, dépend de la température.

La valeur de l'humidité relative (et en particulier la valeur de 100% correspondant à la condensation) pourra donc être différente pour une même humidité absolue suivant la valeur de la température ambiante, comme illustré à la Figure IV.8.

Du point de vue de la corrosion, le paramètre significatif est donc l'humidité relative puisqu'elle détermine le degré d'humidité à partir duquel on assistera au phénomène de condensation nécessaire à la formation du film d'électrolyte à la surface du métal. Cette condensation se produit en théorie pour une humidité relative de 100%, mais peut, sous certaines conditions, se manifester à la surface d'un métal pour des valeurs apparemment inférieures. Cela survient notamment lorsque la température du métal est inférieure à celle de l'air ambiant, lorsque sa surface est poreuse (les phénomènes de tension superficielle abaissant la pression saturante à l'intérieur d'un pore), ou lorsqu'elle contient des sels déposés. La présence de sels déposés a une action double car d'une part elle réduit la valeur de la pression saturante et d'autre part crée une situation d'autant plus défavorable sur le plan de la corrosion que ces sels, par dissolution dans l'eau de condensation, peuvent conduire à la formation d'un électrolyte particulièrement agressif.

La Figure IV.9 montre l'évolution de la corrosion d'un acier en fonction de l'humidité relative pour une atmosphère polluée par 0,01% de SO_2 . On constate ici que la corrosion devient importante dès que l'humidité relative atteint 60%.

La Figure IV.10 montre l'évolution de la corrosion observée sur des échantillons d'acier ordinaire exposés pendant plusieurs années à différents types d'atmosphères. Pour chacune des courbes, on observe que la vitesse de corrosion (pente des courbes) atteint une valeur quasi stationnaire après une phase initiale de décroissance.

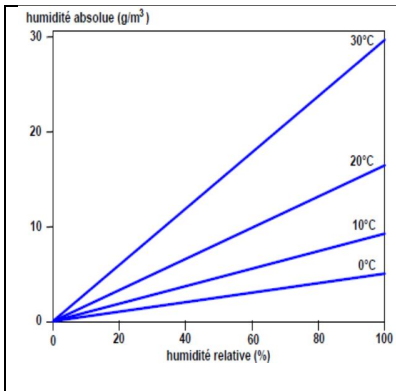


Figure IV.8. Humidité relative et absolue pour différentes températures

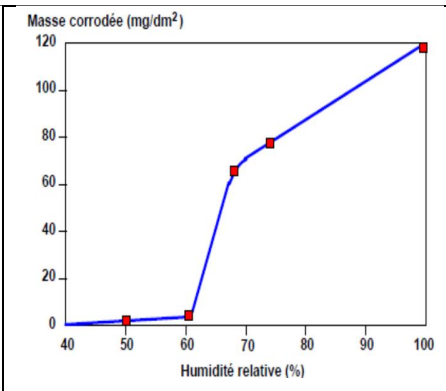


Figure IV.9. Masse d'acier corrodée en fonction de l'humidité relative essais de 55 jours en présence de 0,01% SO₂.

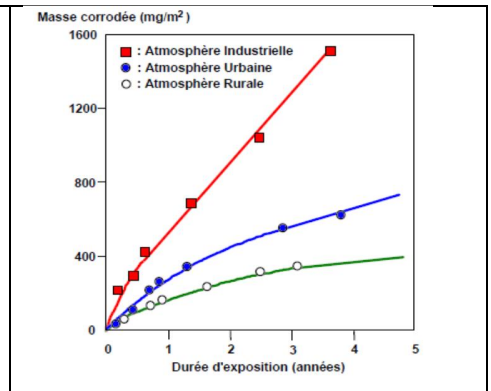
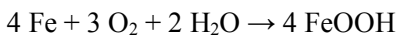


Figure IV.10. Corrosion de l'acier sous différentes atmosphères.

IV.3.3. Mécanisme de la corrosion atmosphérique de l'acier

La corrosion atmosphérique de l'acier peut être schématiquement décrite par la réaction suivante :



Le composé FeOOH, qui peut être considéré comme de l'hématite Fe₂O₃ hydratée ($2 \text{ FeOOH} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$) désigne globalement la **rouille**, qui est en fait un mélange complexe de différentes phases cristallines et amorphes d'oxydes et d'hydroxydes de fer et dont la stoechiométrie ne correspond qu'approximativement à la formule globale FeOOH.

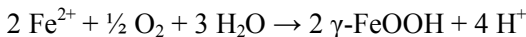
La composition de la rouille varie en fonction des conditions climatiques et de la durée d'exposition. Elle varie de plus entre l'intérieur et l'extérieur de la couche :

- La partie extérieure est le plus souvent poreuse et principalement constituée de goethite et de lépidocrocite.
- La partie intérieure, adjacente au métal, est en général relativement dense et formée de magnétite et de phases amorphes de FeOOH;

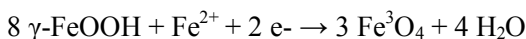
Lorsque l'on expose une surface d'acier humide à l'atmosphère, elle se recouvre rapidement d'un film mince de produits de corrosion. Cette réaction de formation de la rouille est d'autant plus rapide que la surface est contaminée par des polluants comme les ions sulfates. Les différentes étapes du mécanisme sont représentées à la Figure IV.11.

Dans un premier temps (Figure IV.11a), l'oxygène de l'air diffuse à travers le film liquide et se réduit en ions OH⁻ à la surface du métal tandis que le fer s'oxyde en ions ferreux Fe²⁺ qui passent en solution dans l'électrolyte.

Les ions ferreux en solution réagissent ensuite avec l'oxygène dissous pour former la lépidocrocite γ-FeOOH selon la réaction :



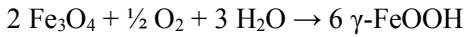
Plus la couche de γ-FeOOH devient importante et plus la réaction se ralentit car d'une part la surface de fer "active" diminue et d'autre part la diffusion de l'oxygène est limitée par la présence de la couche de γ-FeOOH (Figure IV.11b). Lorsque la concentration en oxygène est devenue suffisamment faible, la lépidocrocite réagit à son tour avec les ions Fe²⁺ en phase aqueuse pour donner la couche de magnétite selon la réaction :



soit globalement : $8 \gamma\text{-FeOOH} + \text{Fe} \rightarrow 3 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O}$

La "rouille" γ -FeOOH se comporte donc comme un oxydant vis à vis du fer de la même manière que l'oxygène. Puis la réaction devrait s'arrêter lorsqu'elle a consommé toute la rouille, mais en fait la réduction du γ -FeOOH ne se produit qu'en phase aqueuse faiblement concentrée en O_2 .

Lors des phases "sèches" (film d'eau très mince et forte concentration en O_2), la magnétite réagit avec l'oxygène de l'air (Figure IV.11c) pour reformer le γ -FeOOH selon la réaction :



On assiste donc à un phénomène cyclique entre les phases "humides" et "sèches" conduisant à une transformation de lépidocrocite γ -FeOOH en magnétite Fe_3O_4 et réciproquement, avec consommation de métal durant la phase "humide". Si de plus des polluants tels que SO_4^{2-} sont présents en phase aqueuse, la consommation de métal est accélérée en phase "humide" et on obtient une précipitation de $FeSO_4$ lors des phases de "séchage" (Figure IV.11c).

Les *cycles d'humidité* (changement périodique entre phase de mouillage et de séchage) ont donc une très forte influence sur la vitesse moyenne de corrosion du métal.

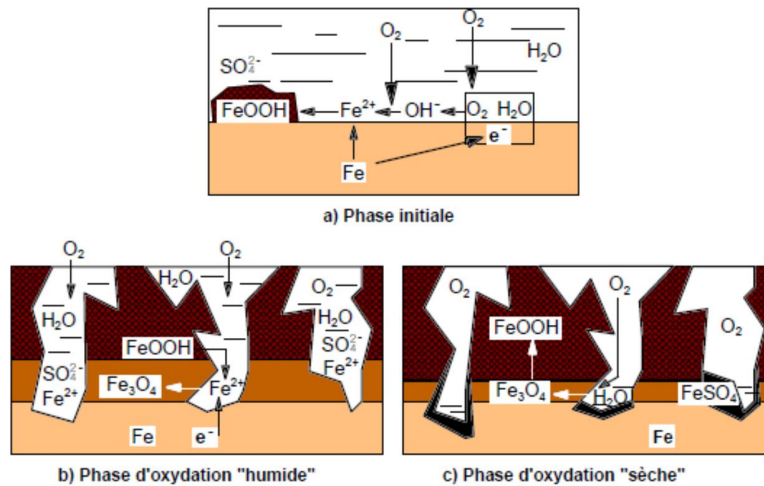


Figure IV.11. Mécanisme réactionnel de la corrosion atmosphérique de l'acier