

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وما أتيتكم من العلم الا قليلاً

صَدَقَ اللهُ الْعَظِيمُ

Ecole Supérieure de Technologie
Département Génie des Procédés
Filière Génie des Procédés

Cours de Corrosion et Protection des Matériaux



**Réalisé
par
Pr. Abdellah ADDAOU**

OBJECTIFS

- Comprendre les mécanismes et les interactions entre le matériau et son environnement.**
- Connaitre les dispositifs et les méthodes de protection existants.**
- Comment adapter les méthodes de protections et concevoir des pièces spécifiques aux conditions d'utilisation de la structure.**

PLAN

INTRODUCTION

DIFFERENTS TYPES DE CORROSION

BASES THEORIQUES ELEMENTAIRES SUR LA CORROSION

ASPECT THERMODYNAMIQUE DE LA CORROSION

ASPECT CINETIQUE DE LA CORROSION

METHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

Images de corrosion



Photo 1



Photo 2

Images de corrosion



Photo3



Photo 4

Images de corrosion



Photo5

Images de corrosion



Photo 6

Images de corrosion



Photo 7

DEFINITIONS

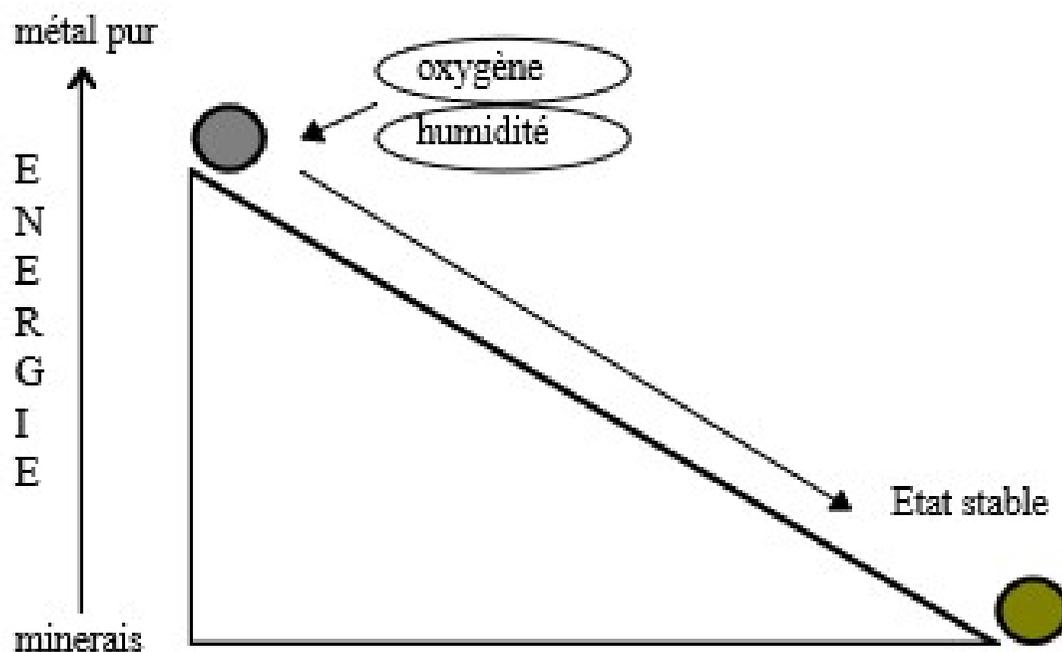
- ❖ La corrosion est la détérioration des matériaux qu'ils subissent sous l'action de l'un ou de plusieurs agents agressifs du milieu environnant.
- ❖ C'est l'interaction physico-chimique entre le matériau et le milieu environnant entraînant des modifications dans le matériau et pouvant conduire à une dégradation significative des propriétés du matériau ou du milieu environnant.

Exemples de corrosion

Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux dans l'eau (avec ou sans oxygène), tels que:

- la rouille du fer et de l'acier,
- la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton).

Pourquoi les métaux se corrodent-ils ?



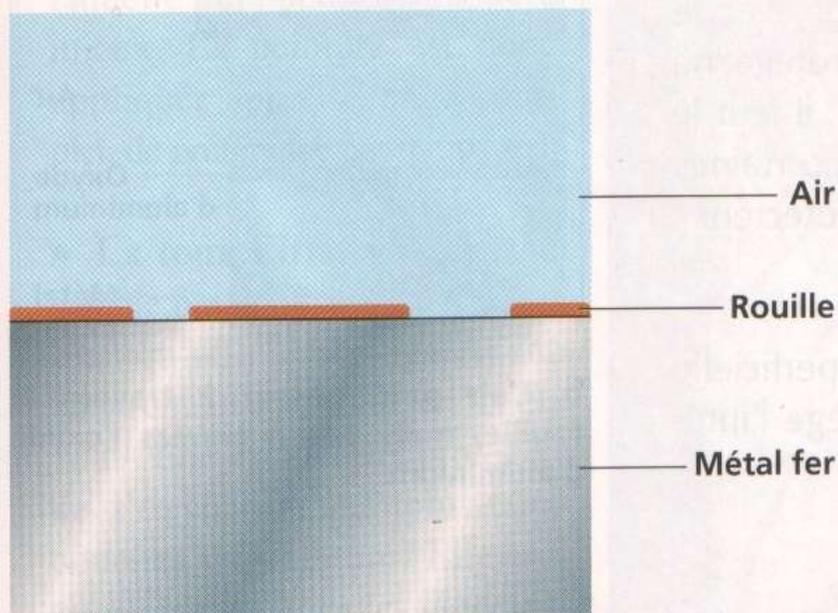
Les matériaux métalliques ont tendance à retourner à leur état original : état plus stable

Remarque

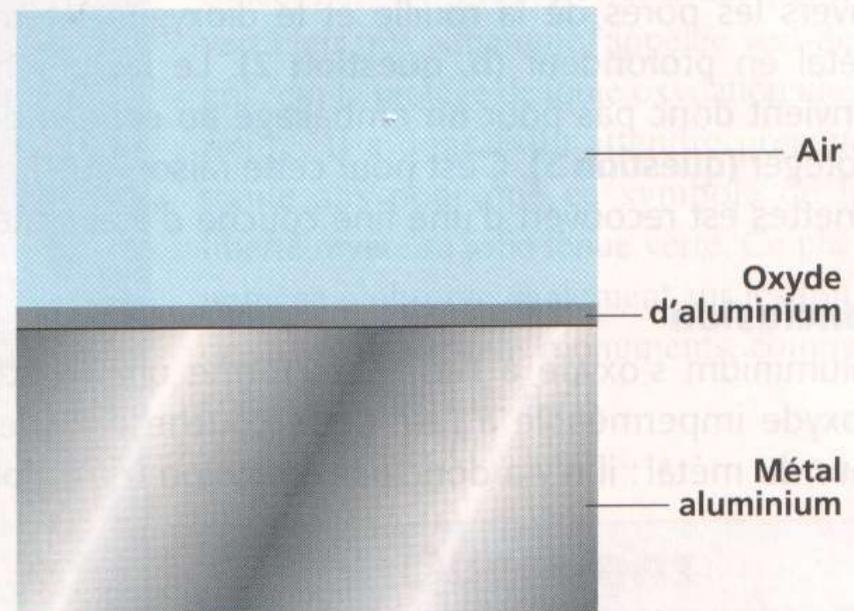
La corrosion est parfois utile ; lorsque la formation d'un produit de corrosion à la surface du matériau le protège d'une attaque ultérieure.

Exemples: l'aluminium, le zinc, le cuivre, l'argent,...

Contre exemple: le fer



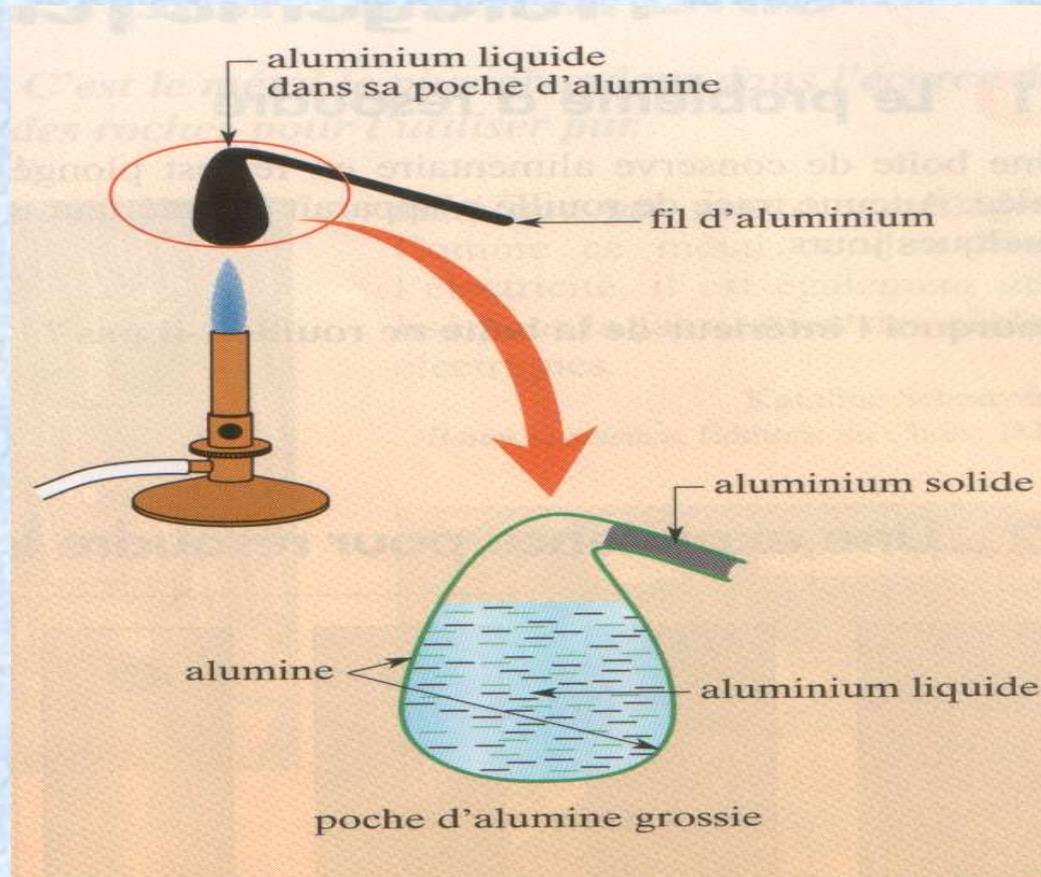
5 Coupe schématique d'une plaque de fer rouillée.



6 Coupe schématique d'une plaque d'aluminium oxydée.

Comportement du fer et de l'aluminium vis-à-vis de l'air (Oxygène)

L'alumine est un oxyde très adhérent au métal. Il constitue une couche fine superficielle imperméable à l'eau et à l'air, contrairement à la rouille du fer. La couche d'alumine ne permet pas au dioxygène de l'air de réagir avec l'aluminium. L'alumine est une couche protectrice de l'aluminium.



On constate que l'aluminium ne s'écoule pas, mais il reste figer dans une poche d'alumine.

Importance économique

On estime que 1/4 de la production annuelle mondiale d'acier détruite, ce qui représente 5 tonnes d'acier par seconde environ.

Dans les pays industrialisés les coûts de la corrosion représentent 3 à 4 % du PNB

Au remplacement des pièces corrodées s'ajoute celui des arrêts de fonctionnement nécessaires à leur changement ou à leur réparation.



Dépenses considérables dues aux dégradations par corrosion et aux moyens de lutte contre la corrosion



DIZAINES DE MILLIARDS DE DOLLARDS

DIFFERENTS TYPES DE CORROSION

Il existe trois types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion bactérienne et la corrosion électrochimique.

Corrosion Chimique (C. sèche)

Il s'agit le plus souvent de l'attaque d'un métal (M) par un gaz (G) selon une réaction du type :

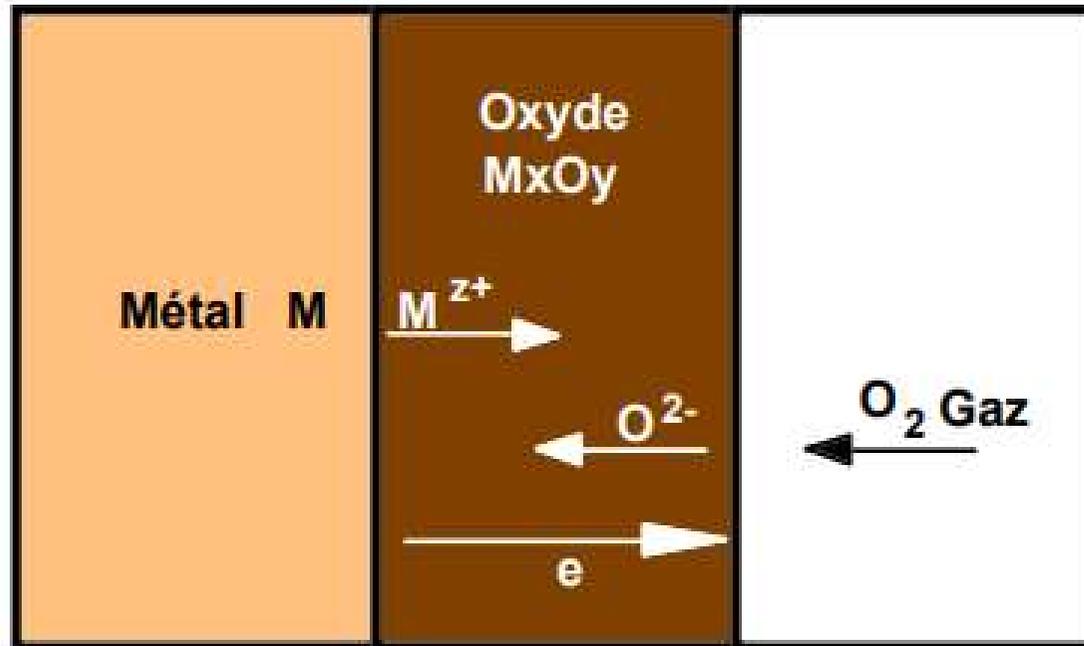


Où X est un produit de corrosion le plus souvent solide.

Le gaz considéré est souvent l'oxygène mais il faut aussi tenir compte d'autres gaz tels que: SO₂, Cl₂, Br₂ ou H₂S.

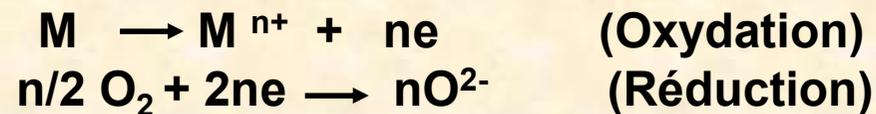
En présence d'un environnement sec contenant de l'oxygène et essentiellement à haute température, le métal, instable, tend à revenir sous sa forme oxydée stable.

La figure suivante schématise la réaction d'un métal avec l'oxygène dans le cas des couches d'oxyde minces.



Mécanisme de l'oxydation d'un métal à haute température

Equations:



Corrosion Biochimique ou corrosion Bactérienne :

Des bactéries peuvent produire des composés corrosifs tels que le dioxyde de carbone CO_2 , de l'anhydride sulfureux SO_2 , de l'hydrogène sulfureux H_2S ou des acides organiques qui peuvent attaquer les métaux. Dans ce cas de figure, on parle de corrosion bactérienne.

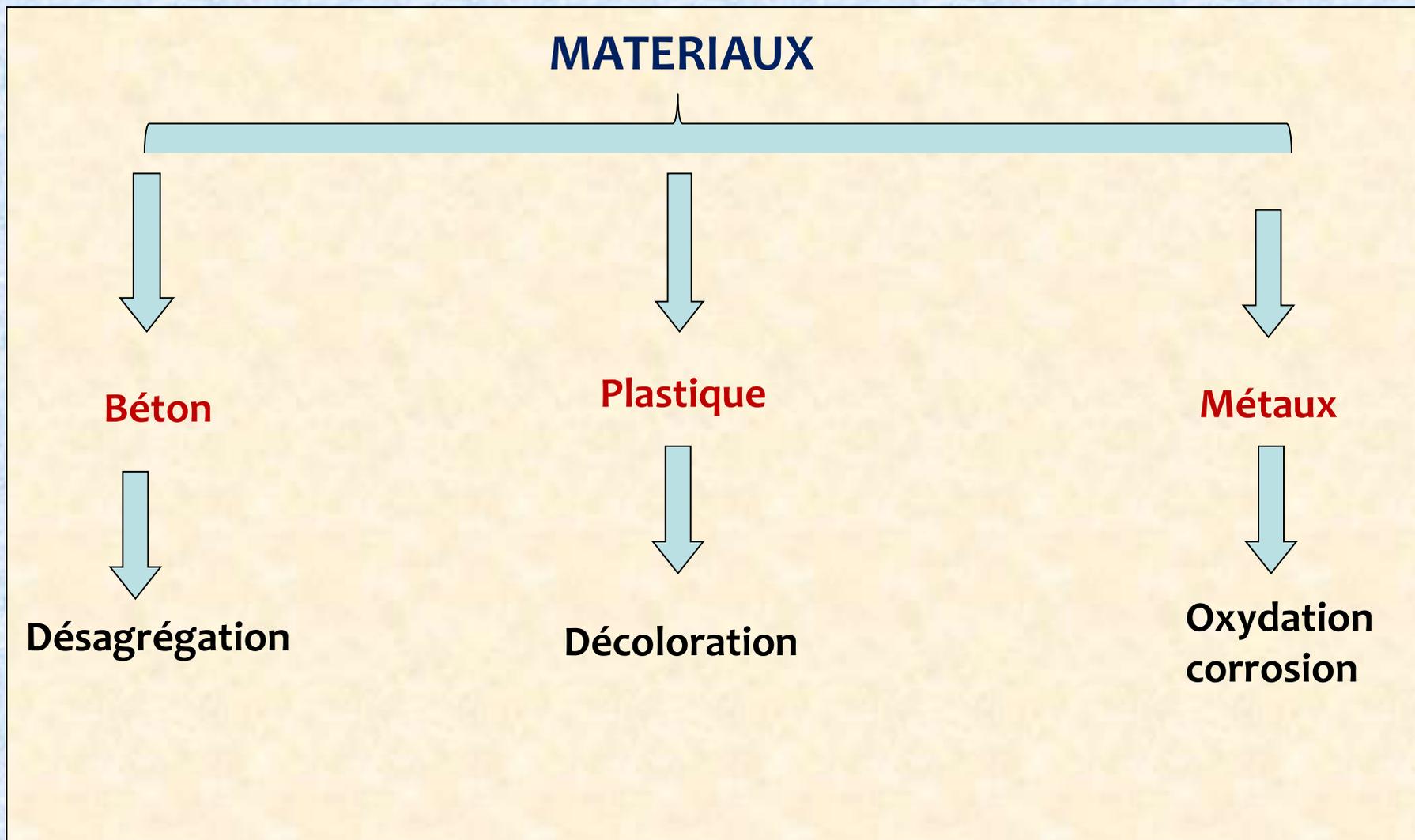
Elle est souvent rencontrée dans des réservoirs ou des conduites enterrées.

Corrosion électrochimique (Corrosion Humide):

On parle de corrosion humide quand les agents oxydants sont en solution (aqueuse en pratique). La corrosion constitue alors un phénomène électrochimique.

Compte tenu de la place importante qu'occupe la corrosion humide, nous serons amenés à limiter notre étude à ce type de corrosion.

RECAPITULATIF



ENVIRONNEMENT

```
graph TD; A[ENVIRONNEMENT] --> B[Liquide]; A --> C[Gazeux]; A --> D[Biologique]; B --> E[Corrosion Humide]; C --> F[Corrosion sèche]; D --> G[Corrosion bactérienne];
```

Liquide

Gazeux

Biologique

Corrosion Humide

Corrosion sèche

Corrosion bactérienne

BASES ELEMENTAIRES THEORIQUES SUR LA CORROSION

La corrosion d'un matériau est un phénomène complexe dont la définition exacte est délicate (difficile). Son étude fait intervenir plusieurs parties des sciences physiques et plus particulièrement l'électrochimie, thermodynamique et la cinétique.

1- Aspect thermodynamique

a- Réactions de corrosion

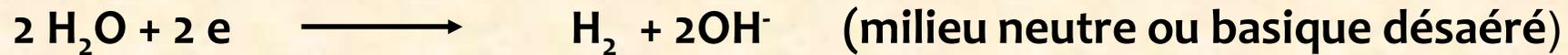
Ce sont des réactions d'oxydo-réduction irréversibles entre le métal et un agent oxydant du milieu environnant. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant:



En corrosion humide, Les équations des deux demi réactions sont:



La nature des réactions de réduction du proton (H^+) ou de l'oxygène dissous dépend du pH.



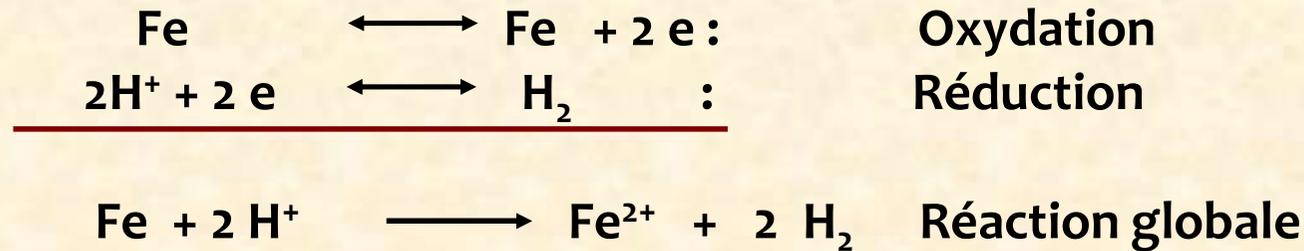
Remarque

En corrosion humide, les agents oxydants autre que l'oxygène et l'ion hydrogène peuvent être:

- Des cations métalliques; Cu^{2+} , Fe^{3+} ,...
- Des anions; CrO_4^{2-} , NO_3^- ,...
- Des gaz dissous; Cl_2 , SO_3 ,...

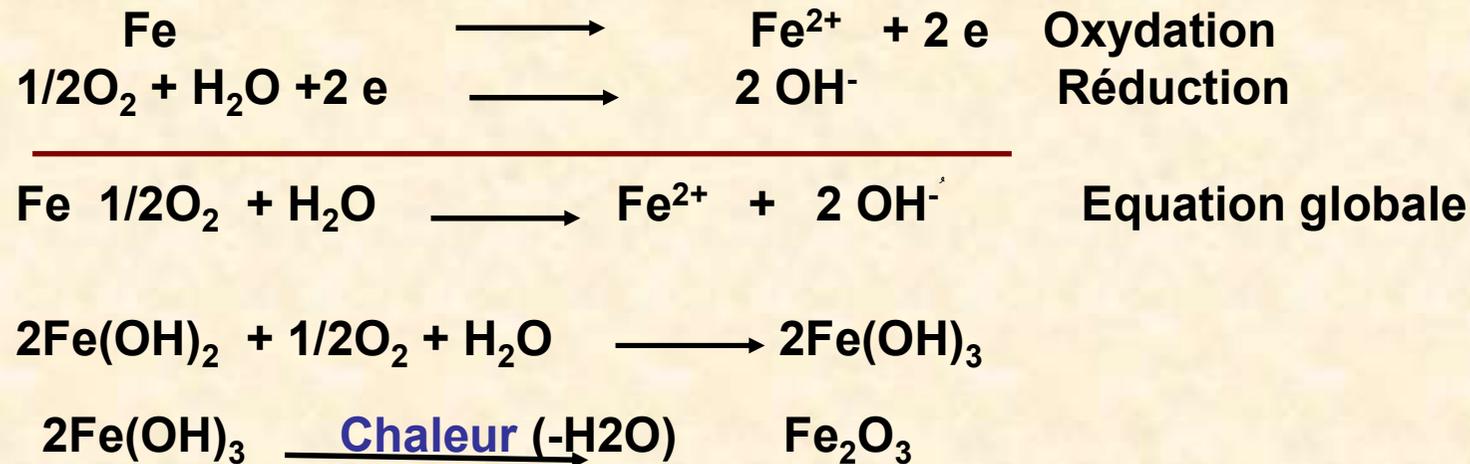
Exemple

Le fer est corrodé dans un milieu acide avec dégagement de dihydrogène selon l'équation:



En milieu neutre ou basique, le fer est corrodé avec formation d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ puis d'oxyde de fer Fe_2O_3 (III) [formule simplifiée de la rouille].

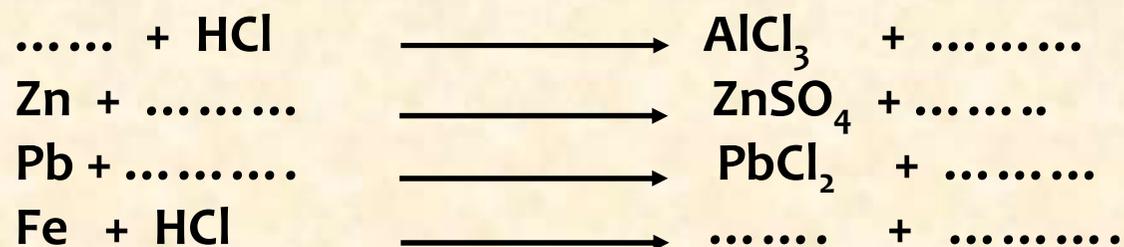
Les équations peuvent s'écrire:



En réalité, la rouille est un mélange complexe d'oxydes et d'hydroxyde de Fe (III).

EXERCICES

1- Compléter et équilibrer chacune des équations chimiques suivantes:



2- On fait réagir entièrement 10 ml d'une solution d'acide chlorhydrique dilué avec 56 mg de fer.

a – Calculer la masse de chacun des produits obtenus.

b – Quelle est la molarité de la solution d'acide chlorhydrique utilisé?

Exercice

Un fil de nickel de masse $m = 0,50\text{g}$ est plongé dans un bécher contenant $0,25\text{L}$ d'une solution de HCl de concentration $0,02\text{ mol/l}$. Au cours de l'expérience, on observe le dégagement gazeux de H_2 et des ions Ni^{2+} qui apparaissent dans la solution.

- 1- Quels sont les couples Red-Ox misent en jeu ?
- 2- Ecrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction.
- 3- Déterminer la quantité de matière initiale des réactifs.
- 4- Quel est le volume de gaz dégagé au cours de cette expérience?
- 5- Déterminer la quantité de nickel ayant réagit.
- 6- quelle est la masse du fil de nickel à la fin de l'expérience.

Données: $V_m = 24\text{L/mol}$; $M(\text{Ni}) = 58,7\text{g/mol}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00\text{V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25\text{V}$

Solution

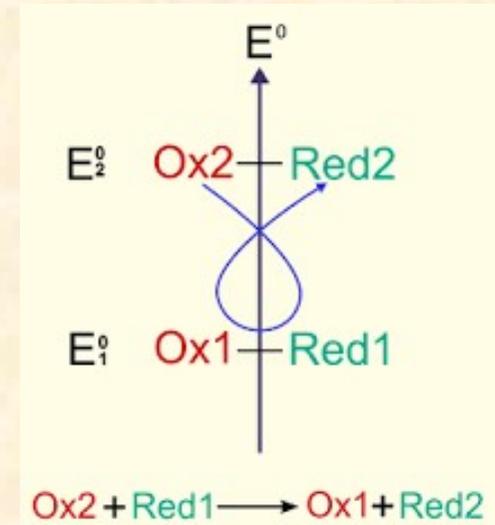
1- Les couples mis en jeu H^+/H_2 et Ni^{2+}/Ni

2- En appliquant la règle gamma ci-contre, l'équation qui aura lieu est:



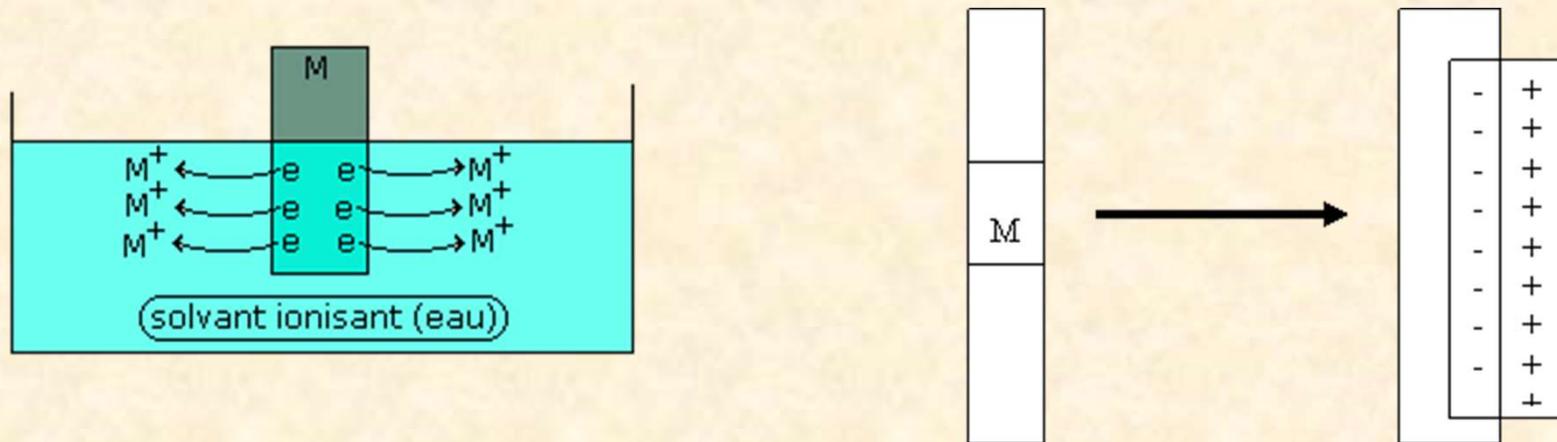
3- $n_o (HCl) = CV$
 $n_o (m/M)$

Déterminer le réactif limitant en comparant la quantité de matière de chaque réactif.

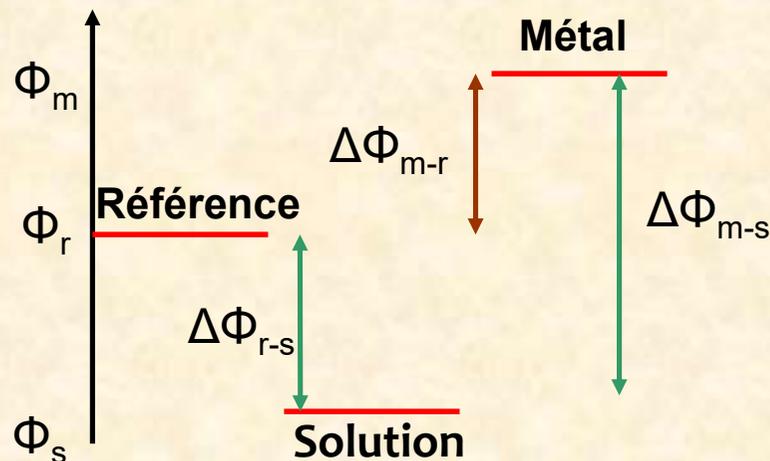


b- potentiel thermodynamique

Lorsqu'un métal M est mis en contact avec une solution contenant ses ions métalliques M^{n+} , il apparaît une différence de potentiel entre les deux phases appelée tension absolue.



Cette tension n'est pas directement mesurable; on peut mesurer que des potentiels relatifs par association en pile de deux électrodes, une de travail (métal) et une électrode de référence.



Cette tension relative ($\Delta\Phi_{m-r}$) ou (ΔE) est exprimée par la loi de Nernst relative à l'équilibre suivant:



$$\Delta E = E^\circ (M^{n+}/M) + (2,3RT/nF) \log [M^{n+}]$$

Pour: $T = 298K$; $R = 8,314 \text{ jmol}^{-1}\text{k}^{-1}$; $F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}$, on aura:

$$\Delta E = E^\circ (M^{n+}/M) + 0,06/n \log [M^{n+}]$$

Définition

Le potentiel thermodynamique (ΔE_{th}) est le potentiel pris par un métal plongé dans un électrolyte contenant ses ions métalliques.

Exemple

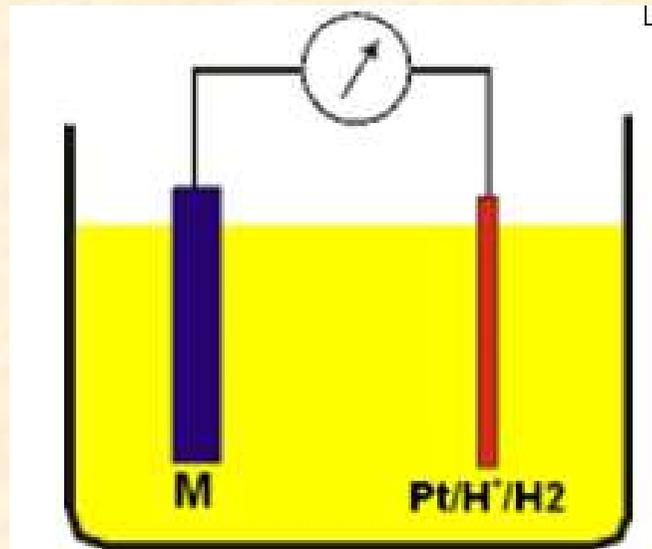
Couple redox est Cu^{2+}/Cu :



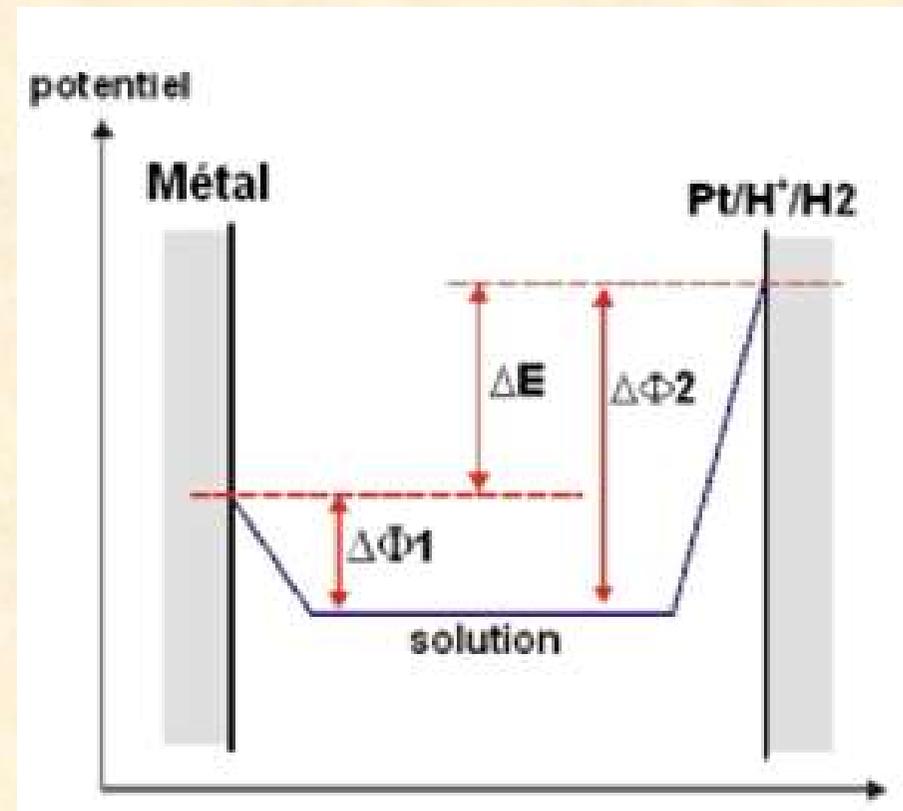
$$E = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + 0,06/n \log [\text{Cu}^{2+}]$$

E dépend de la température et de la concentration de l'élément métallique.

Principe de mesure de potentiel thermodynamique

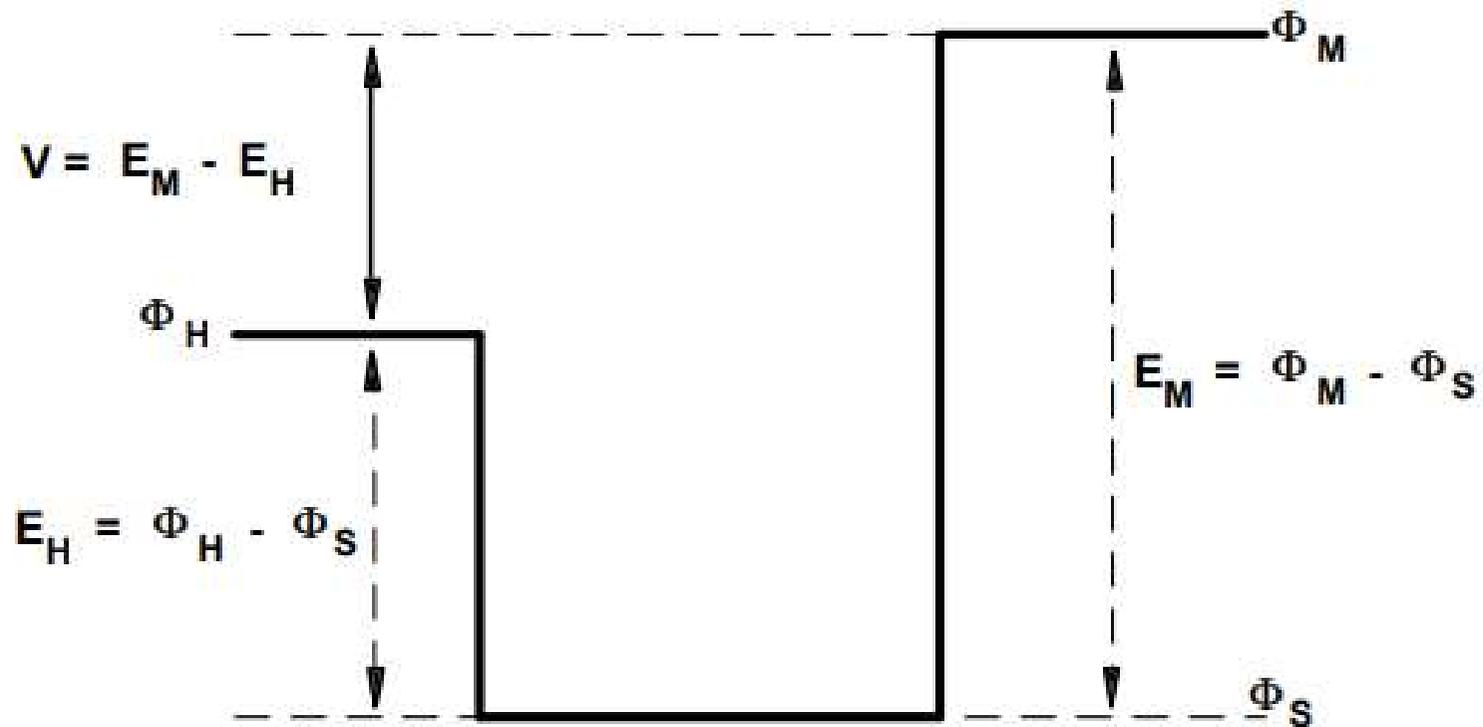


mesure du potentiel électrochimique d'un métal par rapport à une électrode de référence



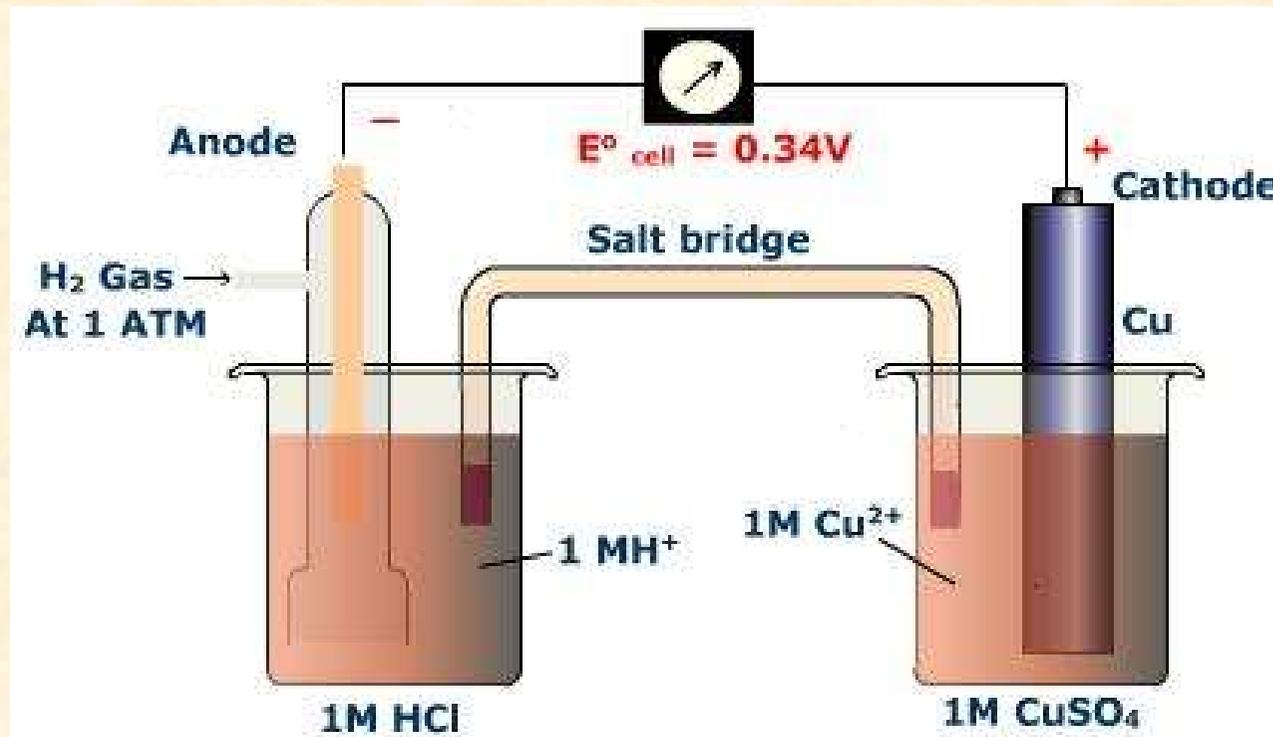
Principe de mesure de potentiel thermodynamique

La mesure de tension V effectuée peut être schématisée selon la figure ci-dessous :



Représentation schématique des différents potentiels

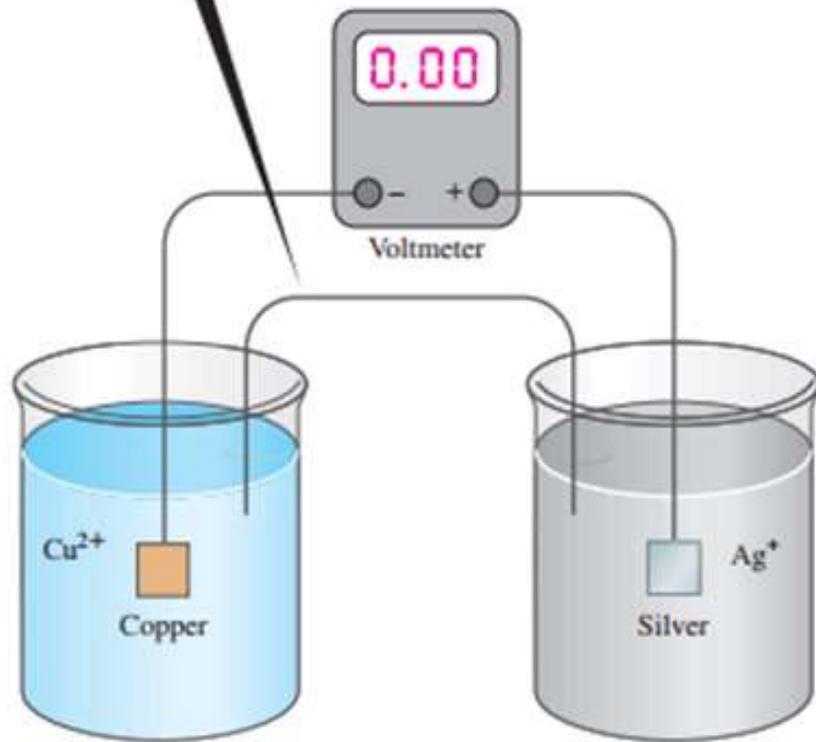
Principe de mesure de potentiel thermodynamique



Cellule de mesure du potentiel (ΔE_{th}) du cuivre par rapport à une électrode de référence normale à hydrogène (ENH).

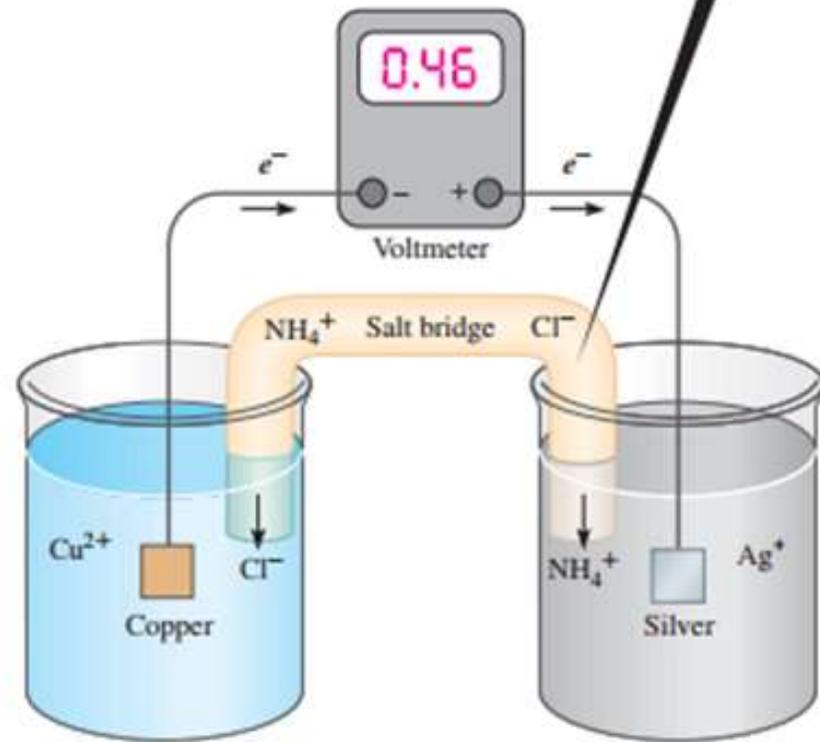
REMARQUE

If a wire connects the half-cells, no voltage is measured. The wire cannot transport ions to close the circuit.



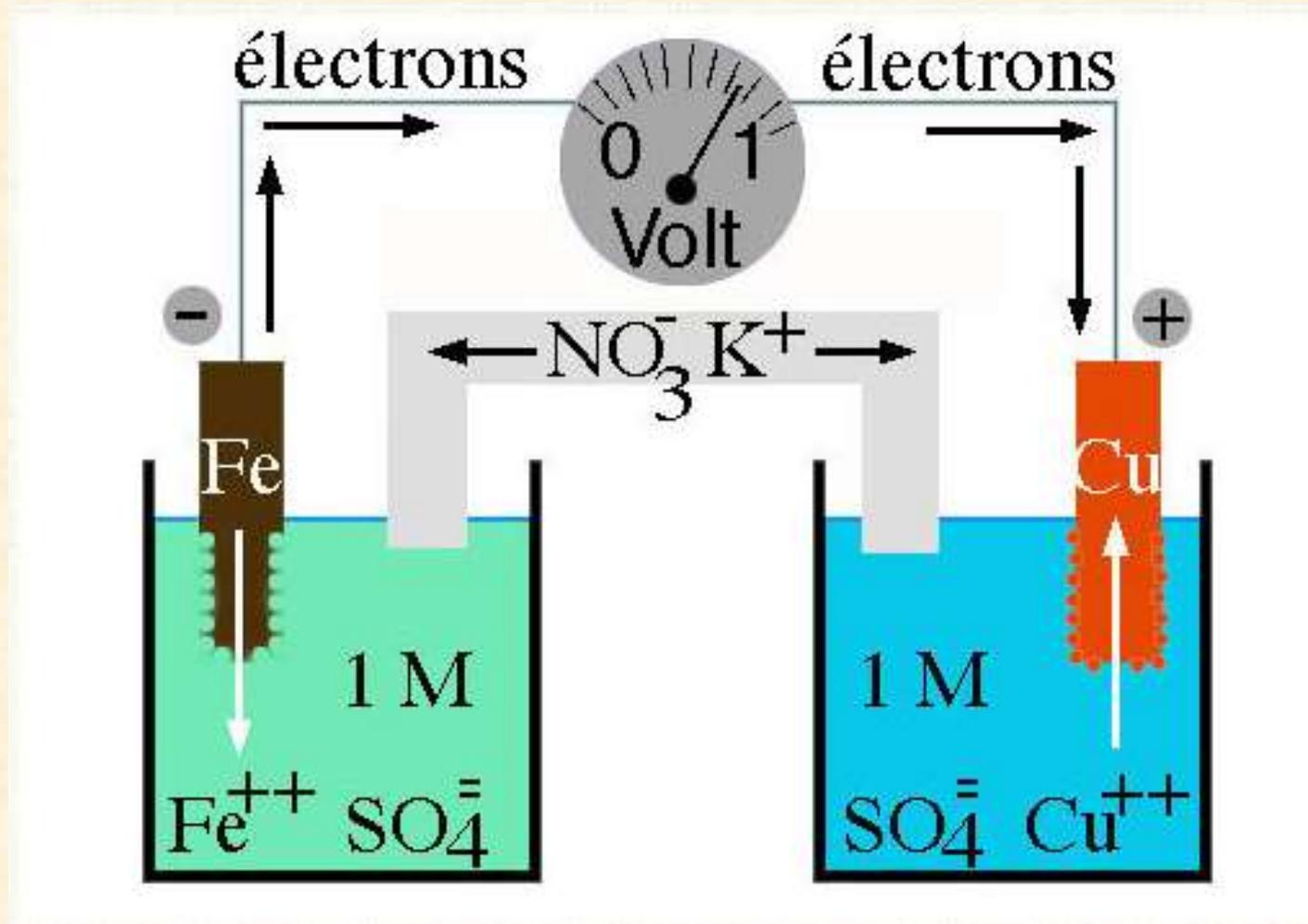
(a)

If the wire is replaced with a salt bridge, the release of ions at both ends of the bridge closes the circuit. Current can flow, and the cell voltage is measured.



(b)

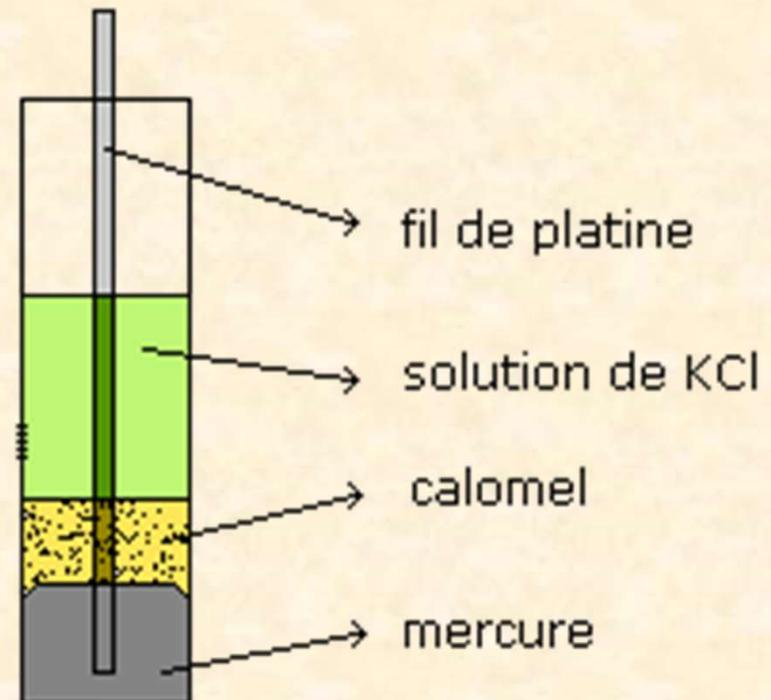
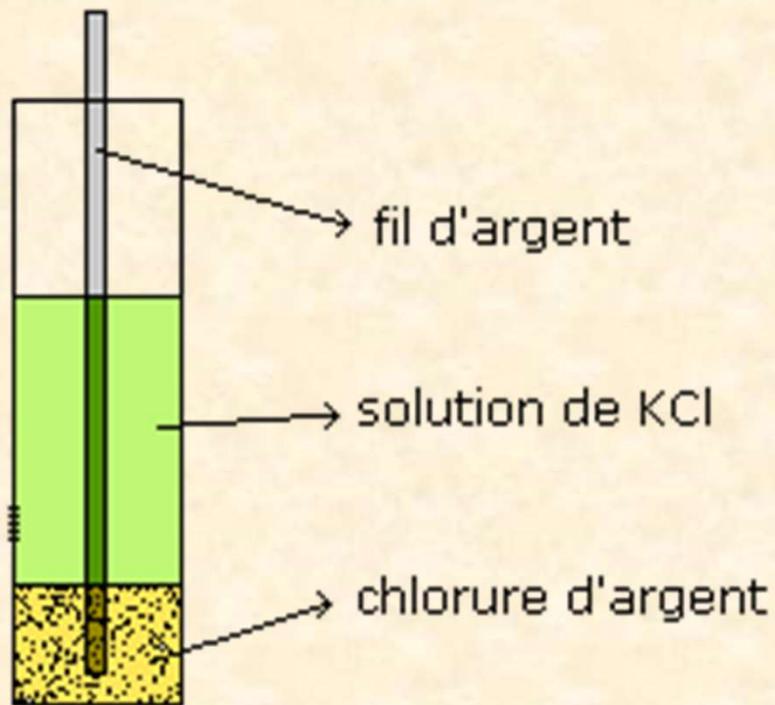
Rappel du fonctionnement d'une pile électrochimique



Autres exemples d'électrodes de référence

Electrode de référence d'argent:
 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$

Electrode au calomel:
 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$



c- Diagramme tension- pH (diagramme de Pourbaix)

L'étude thermodynamique tension-pH (diagramme de Pourbaix) d'un métal permet de repérer de point de vue thermodynamique différents états du métal.

a- Immunité: dans le domaine d'immunité, le métal ne subit aucune transformation chimique au contact de son milieu corrosif.

b- Passivation: C'est le domaine où la corrosion du métal donne naissance à un produit de corrosion stable susceptible de jouer un rôle protecteur.

c- Activité ou corrosion: dans le domaine de corrosion, le métal se transforme en ions. On parle de la corrosion dès que la concentration en ion métallique dans la solution aqueuse atteint 10^{-6} mol/l.

Exemple: Cas du zinc

- Espèces chimiques choisies: Zn, Zn²⁺, Zn(OH)₂, Zn(OH)₄²⁻.
- Constantes thermodynamiques: $E^{\circ}_{(Zn^{2+}/Zn)} = -0,76\text{v}$; $pK_s [Zn(OH)_2] = -\log K_s = 16$
- Concentration de tracé en élément zinc: 10^{-6} mol/l.
- $\log\beta_4 [Zn(OH)_4^{2-}] = 15,5$; $\beta_4 = 10^{15,5}$

Construction du diagramme tension-pH du zinc

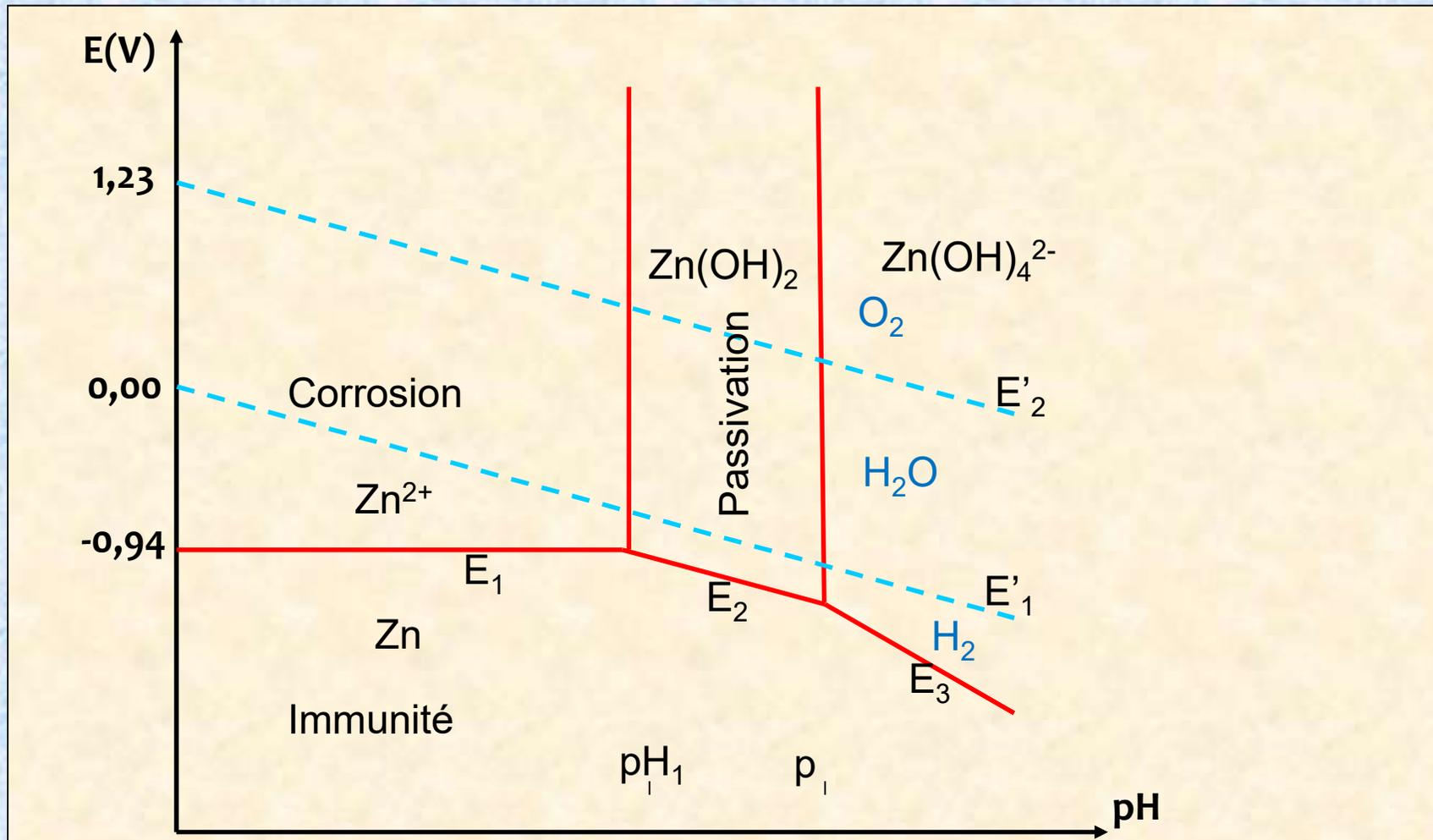


Diagramme E-pH du zinc et de l'eau (Echelle non respectée)

Selon les calculs, on trouve:

$$\text{pH}_1 = 9; \quad \text{pH}_2 = 11,25$$

pH < 9: le système est Zn^{2+}/Zn

$$E_1 = E^\circ_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} + 0,03 \log [\text{Zn}^{2+}] = -0,94\text{V}; \quad E_1 \text{ n'est pas fonction du pH}$$

9 < pH < 11,25: le système étudié est $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}$

$$E_2 = -0,40 - 0,06 \text{ pH}$$

pH > 11,25:

le système est $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}/\text{Zn}$

$$E_3 = 0,26 - 0,12 \text{ pH}$$

Pour l'eau: $E'_1 = -0,06\text{pH}$;

le couple H^+/H_2

$E'_2 = 1,23 - 0,06\text{pH}$;

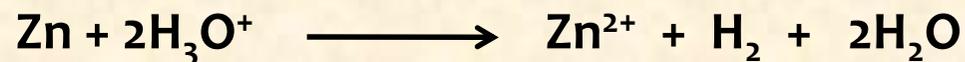
le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

INTERPRETATION

Le tracé du diagramme tension-pH d'un élément métallique superposé à celui de l'eau peut nous renseigner sur la réactivité ou la stabilité du métal avec l'eau.

Pour le cas du zinc, quel que soit le domaine d'existence du zinc métal et le domaine de stabilité de l'eau **sont disjoints**. le zinc métal ne peut donc exister de manière stable au contact d'une solution aqueuse:

❖ Les solutions aqueuses acides oxydent le zinc à l'état Zn^{2+} avec dégagement d' H_2 .

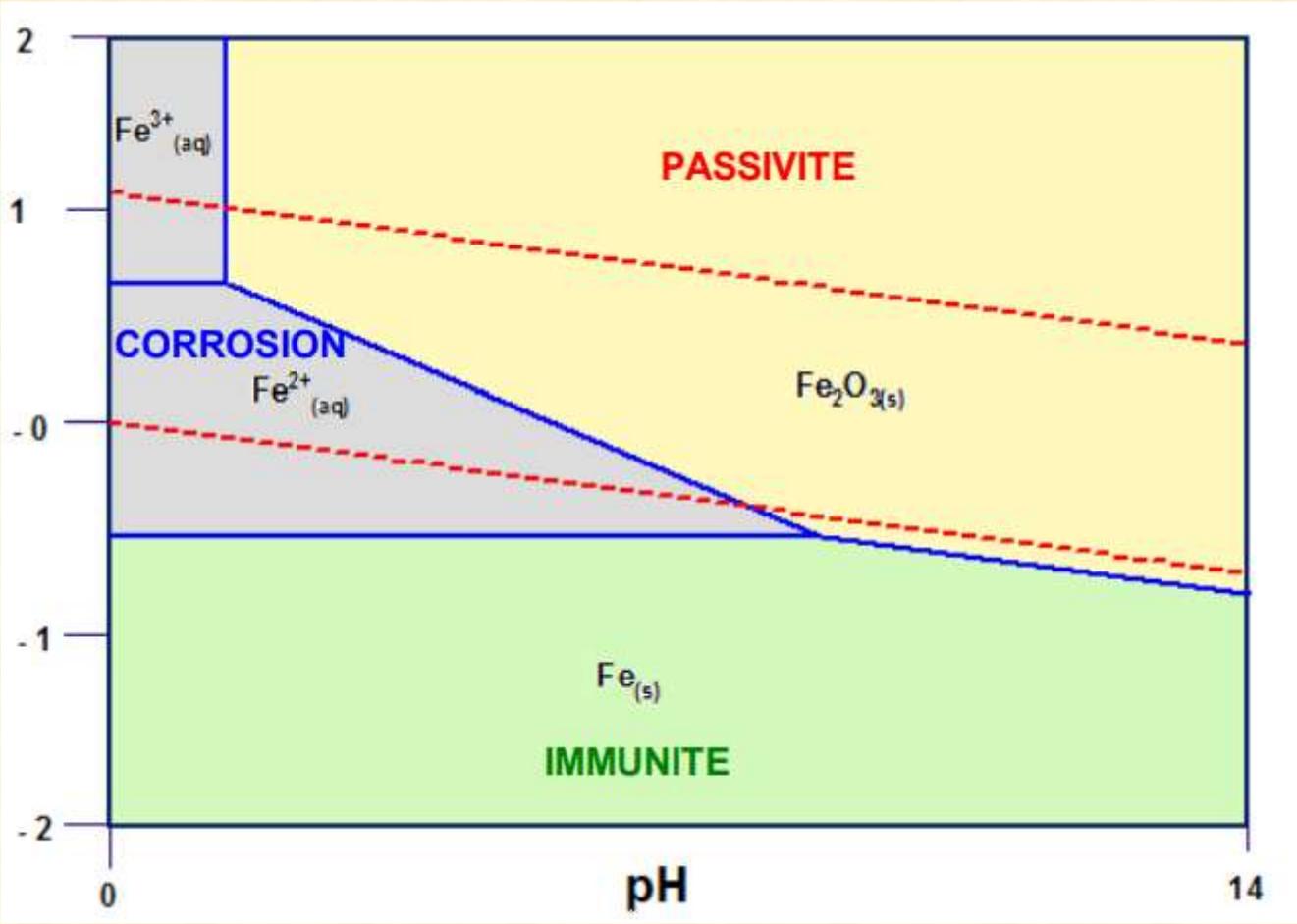


❖ Les solutions aqueuses concentrées de bases oxydes également le métal en fournissant une solution d'ions zincates (II) selon la réaction:

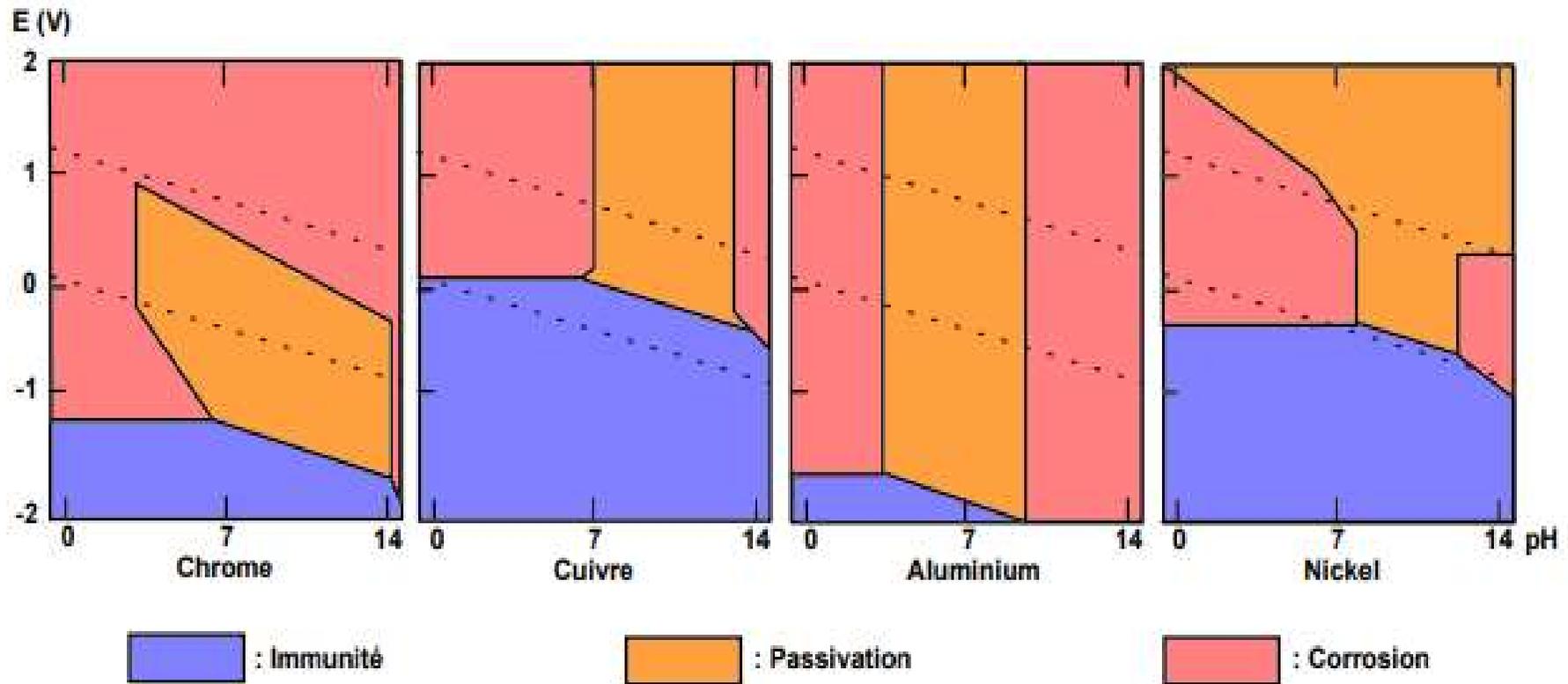


L'expérience montre que la réaction est exothermique et peut facilement s'emballer, si la température du mélange n'est pas contrôlée.

Diagramme tension-pH de fer



AUTRES EXEMPLES DE DIAGRAMMES E-pH



Domaines théoriques d'immunité, de passivation et de corrosion

Exercices

Ex. I

On considère une solution aqueuse contenant 10^{-6} mol/l d'ions Al^{3+} en milieu initialement acide, on élève progressivement son pH sans variation notable de volume: $\text{pH} = \text{pH}_1$; L'hydroxyde d'aluminium commence à apparaître, à $\text{pH} = \text{pH}_2$ le précipité est entièrement dissout.
Calculer pH_1 et pH_2 .

Données:

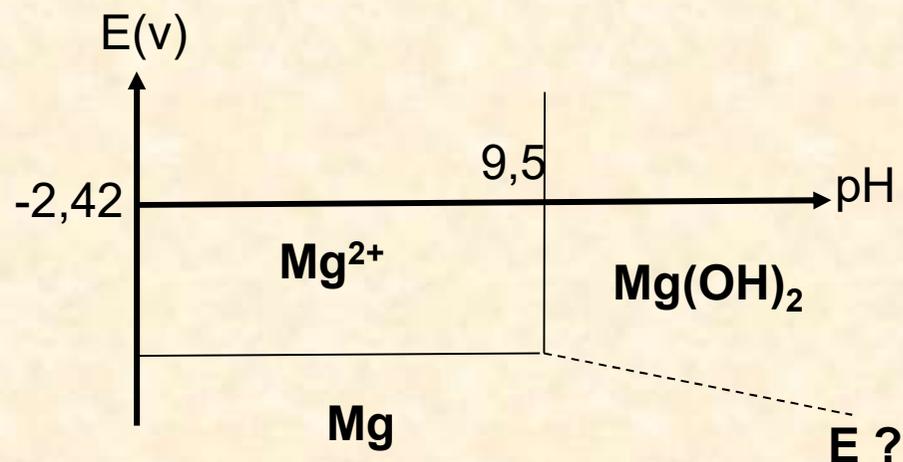
$$E^\circ (\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66\text{v} ; E^\circ [\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Al}] = -2,29\text{v}$$



Ex. II

Le diagramme potentiel-pH du magnésium est tracé ci-dessous pour une concentration de travail $C_{tr} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- ❖ Définir les termes corrosion, immunité, passivation.
- ❖ Indiquer dans quelle(s) zone(s) du diagramme intervient chacun de ces phénomènes ?
- ❖ Déterminer le potentiel standard (E°) du couple Mg^{2+}/Mg d'après le diagramme potentiel-pH.
- ❖ Calculer le produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
- ❖ Trouver l'équation de la droite E en fonction du pH (voir diagramme E-pH).



Tester vos connaissances

Sur le coffret d'une ménagère de 30 couverts, on peut lire **acier inoxydable 18/10**. Cela veut dire que ces couverts sont en acier et qu'ils contiennent, en masse 18% de chrome et de 10% de nickel.

- 1- Quelle masse de chrome et de nickel contenue dans une fourchette de 50 g?
- 2- Pourquoi utilise-t-on de l'acier inox pour des couverts et pas de l'acier simple?



Solution

1- Il suffit d'appliquer l'équation suivante pour chaque constituant:

$$M_i = (\%)_i \times m_t$$

$$m_{Cr} = 0,18 \times 50 = 9g$$

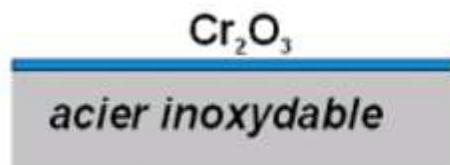
$$m_{Ni} = 0,10 \times 50 = 5g$$

2- Pourquoi l'acier inoxydable et non pas le fer ordinaire?

Parce que l'acier ordinaire rouille alors que l'acier inoxydable ne l'est pas.

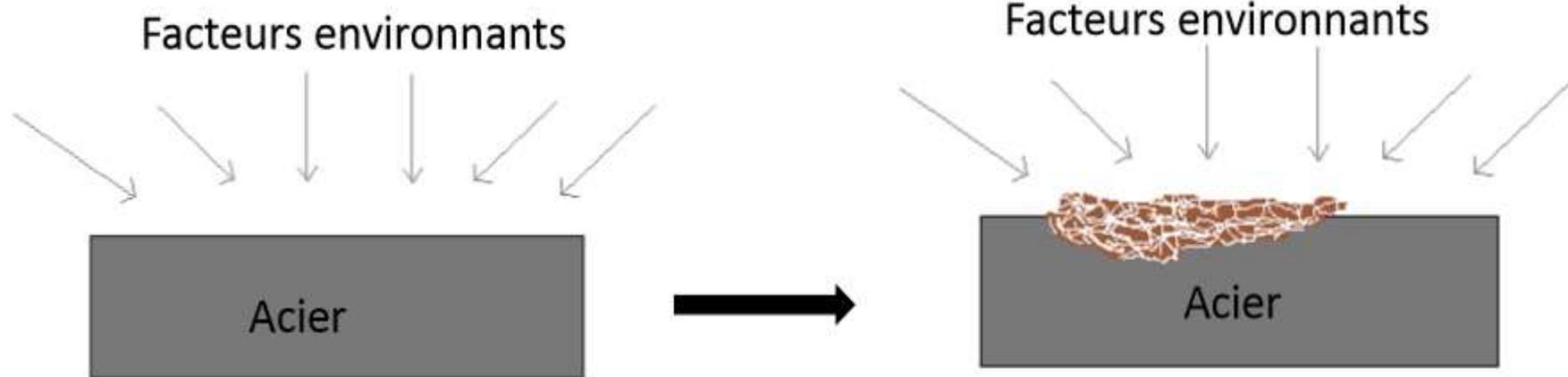
Inox: alliages de fer, carbone, chrome et nickel. Il s'oxyde à l'air, mais l'oxyde de chrome qui se forme constitue une couche étanche qui assure la protection de l'inox; si on raye cette pellicule, elle se reformera rapidement.

Dans le cas du fer ou des aciers simples et usuels, l'oxyde forme une couche épaisse et poreuse qui se détache de la surface du fer, ce qui permet à l'oxydation de se progresser

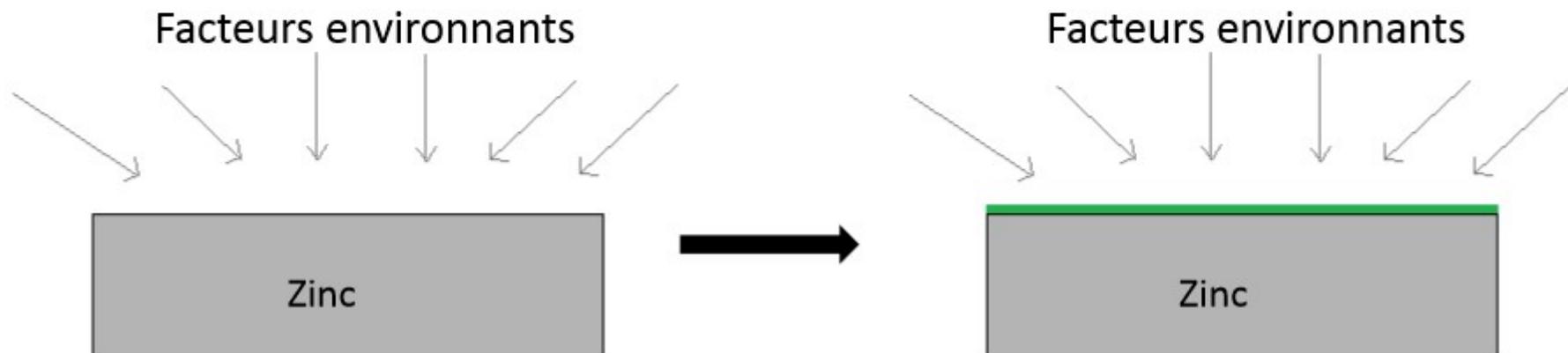


-les aciers inoxydables contenant plus de 12% de Cr sont protégés par une couche protectrice et adhérente d'oxyde de Cr

Destructeur => produits de corrosion non adhérents



Bénéfique => produits de corrosion adhérents formant une couche protectrice (métaux dits **passivables**)



ASPECT CINETIQUE DE LA CORROSION

On sait qu'une réaction thermodynamiquement possible peut ne pas se produire si sa vitesse est trop faible, autrement dit la corrosion thermodynamiquement possible est conditionnée par une cinétique favorable.

Courbes Intensité – potentiel (i - E) ou courbe de polarisation

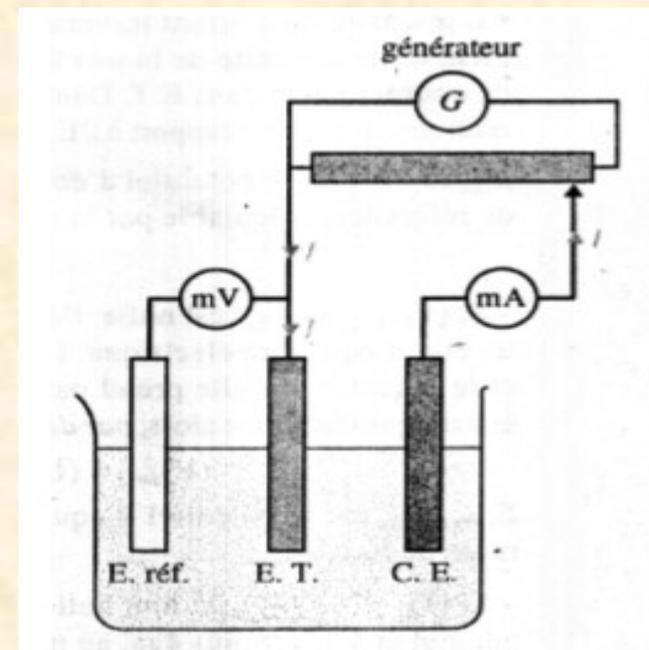
Appareillage: Potentiostat

L'étude des courbes intensité potentiel se fait à l'aide d'un montage appelé: potentiostat. Il est composé de trois électrodes permettant le transfert des électrons.

R: Electrode de référence (E. réf.)

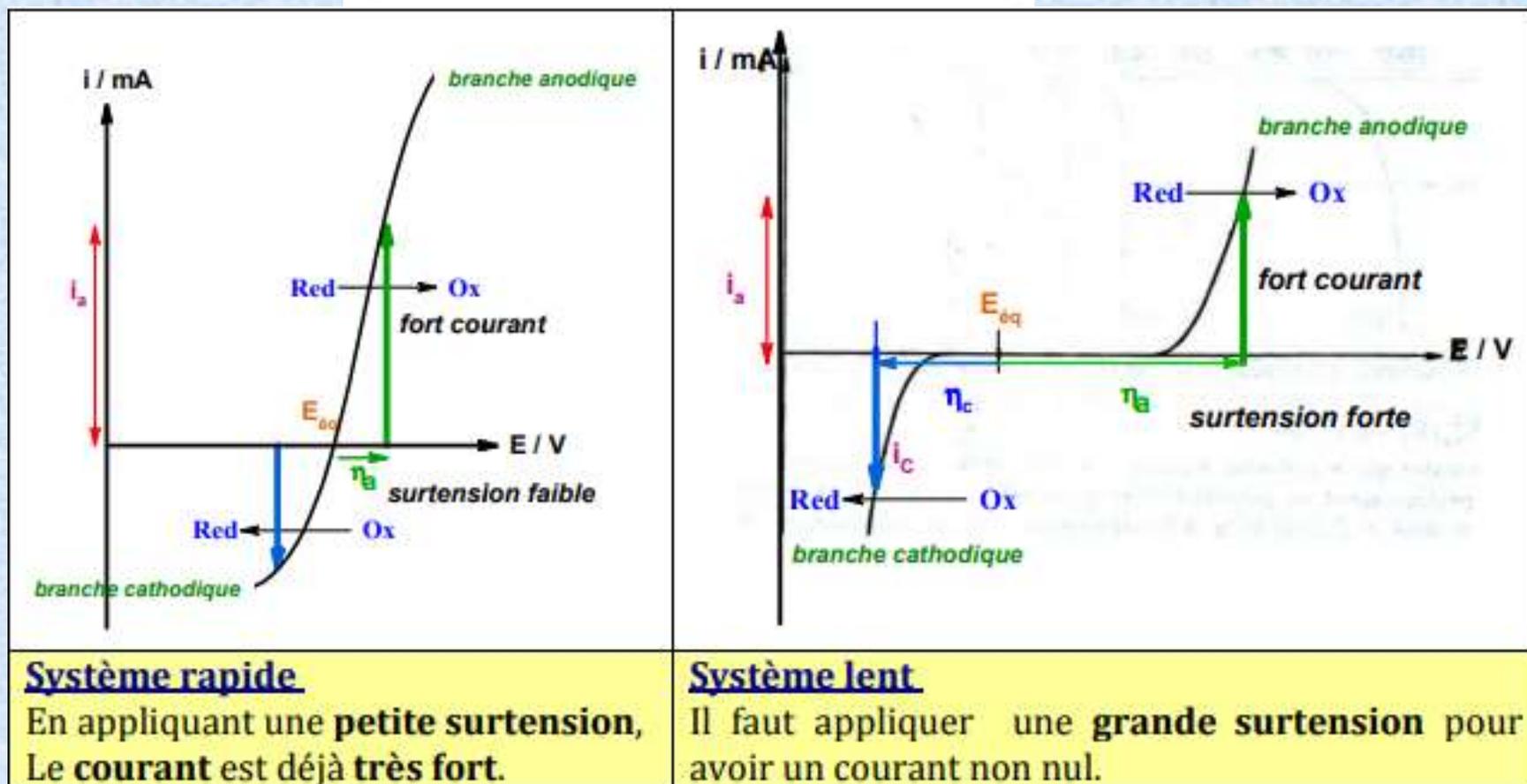
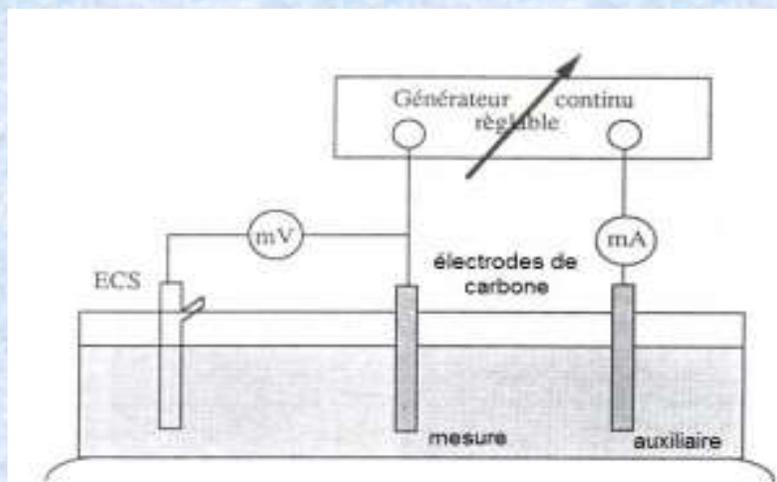
T: Electrode de travail (E.T)

A: Electrode auxiliaire ou contre électrode (C.E)



L'électrode de référence n'est pas parcourue par aucun courant, ce qui lui assure un potentiel constant.

Appareillage: Potentiostat et Courbes Intensité Potentiel

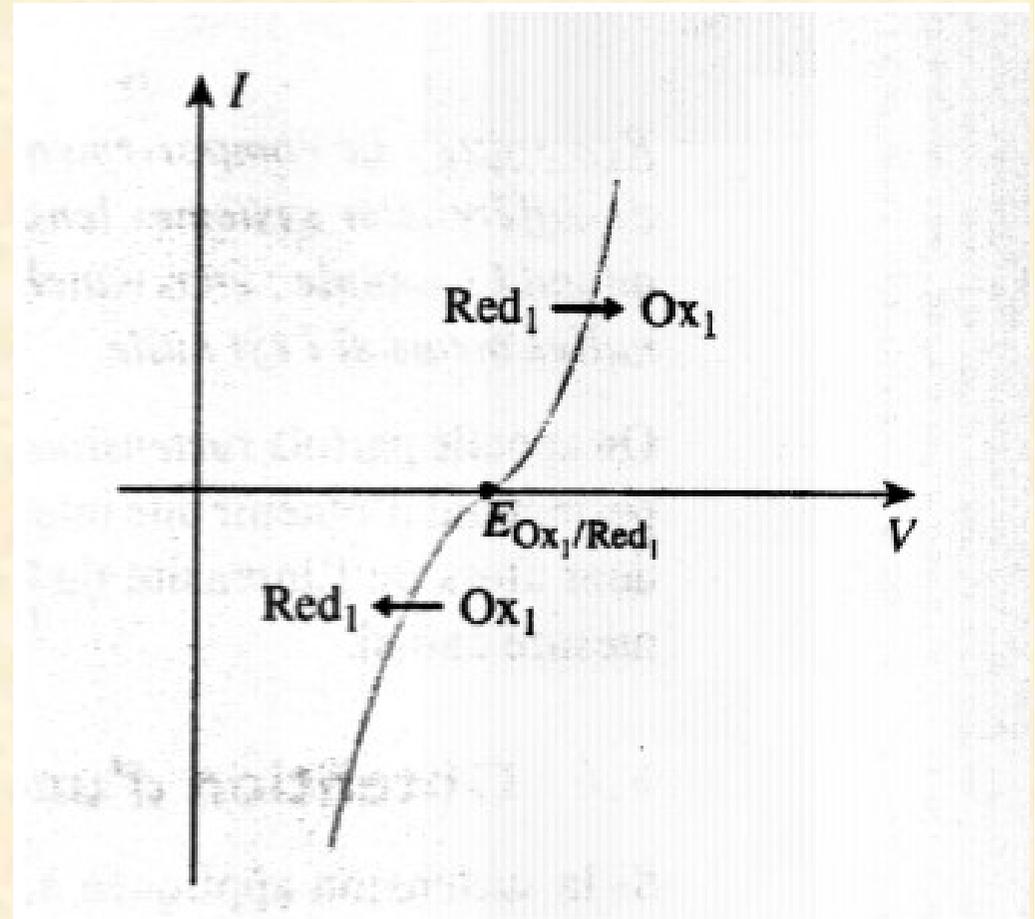


Allure des courbes intensité potentiel (i - E)

On peut distinguer deux types de systèmes:

Systemes rapides

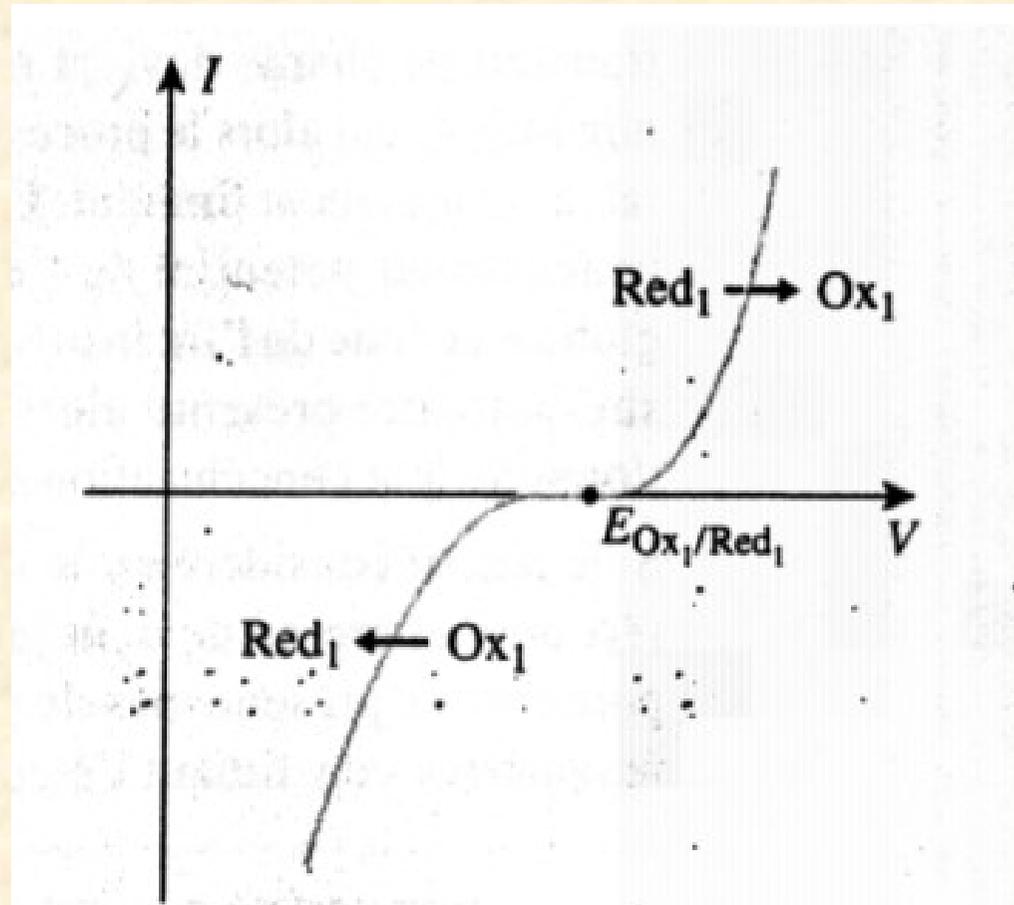
Dés que $(V - E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1})$ est différent de 0, l'intensité (i) qui traverse E.T. est importante. i est positif si cette différence de potentiel est positive et il est négatif dans le cas contraire.



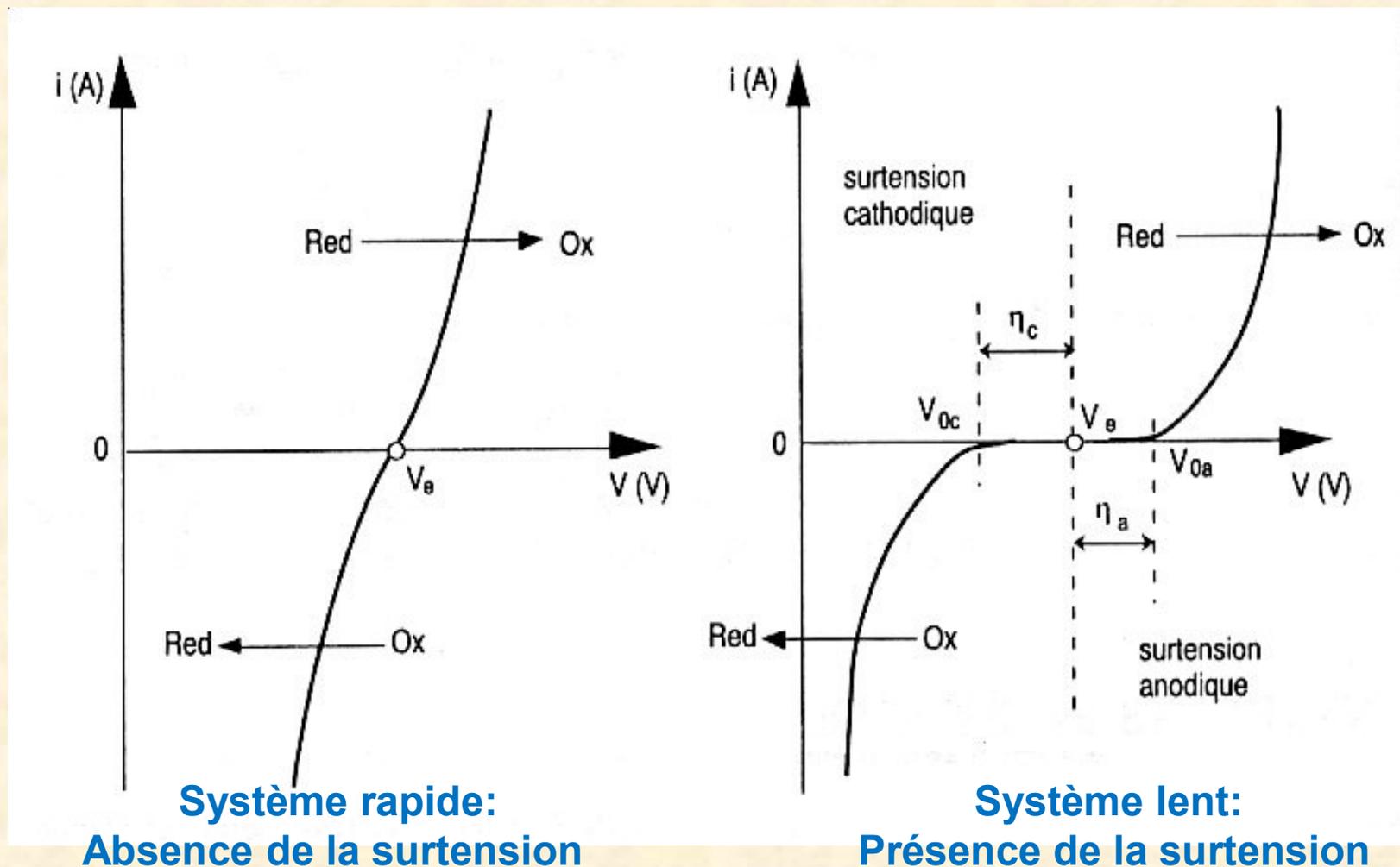
Allure des courbes intensité potentiel (i - E)

Systeme lent

Ce système est caractérisé par la présence d'une plage de ($V - E_{\text{ox/Red}}$) pour laquelle l'intensité I qui traverse E.T. reste quasi-nulle.

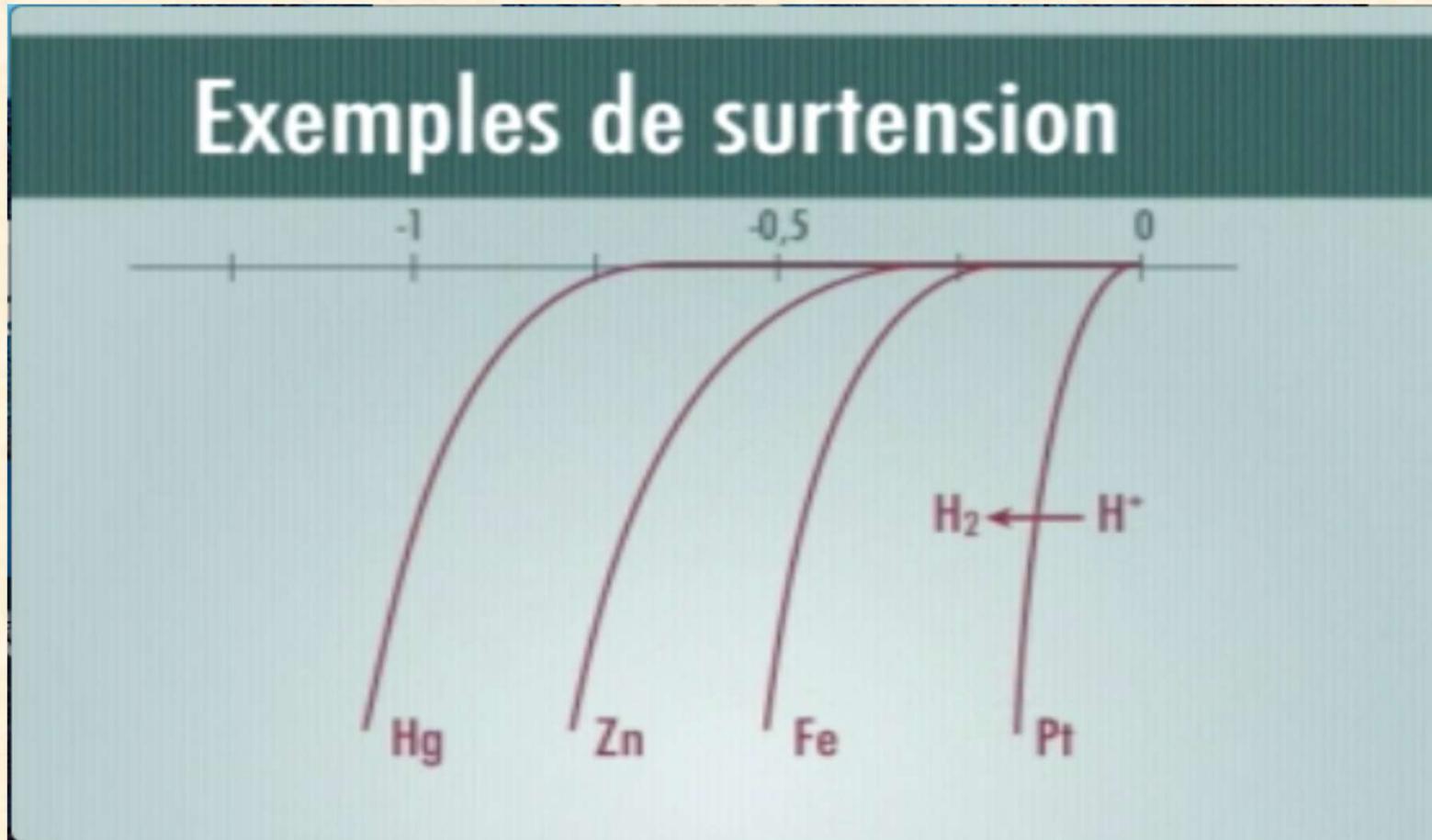


Allure des courbes intensité potentiel (i - E)



Notions de surtension

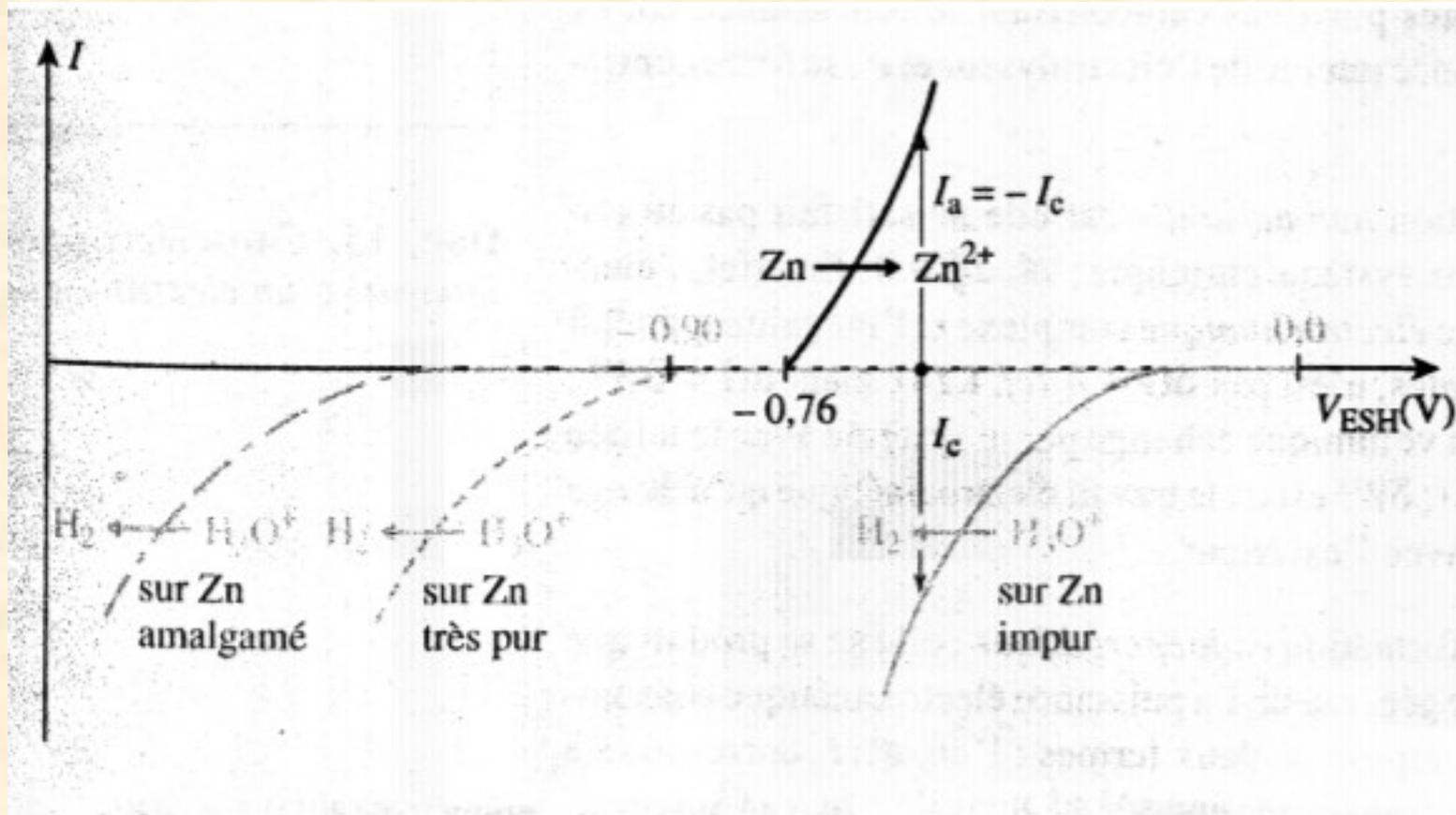
Sur la courbe ci-dessous, sont représentées les surtensions de l'hydrogène sur les différents métaux.



On constate que la surtension augmente en passant du platine au mercure.

Notions de surtension

L'intensité de courant I_{cor} est plus importante dans le cas de zinc impur car la surtension de dihydrogène est très faible sur le zinc impur.



Remarque: Zinc amalgamé: alliage Zn-Hg

Vitesse de corrosion

Pour déterminer la durée de vie d'une structure sujette à une attaque électrochimique, il est nécessaire d'évaluer, en fonction du temps, la quantité du métal passé en solution.

La vitesse de corrosion d'un métal peut être exprimée à partir de différentes grandeurs.

- Perte de masse par unité de surface et par unité de temps: **mg.dm⁻²j⁻¹**
- Perte d'épaisseur par unité de temps: **mm.an⁻¹**.
- Densité de courant: **mA.cm⁻²**.

Pour ce dernier cas, la loi de Faraday permet la détermination de la perte de masse du métal corrodé:

$$m = M \cdot I_{\text{cor}} \cdot t / n \cdot F \quad \text{à démontrer}$$

$$V_{\text{cor}} = m/t = I_{\text{cor}} \cdot M/n \cdot F$$

Où:

M: Masse molaire du métal (g/mol);

t: temps d'attaque (s)

n: nombre d'électrons échangés;

I_{cor}: courant de corrosion (A)

Remarque

i_{cor} pourrait être déterminé soit à partir des courbes intensité potentiel soit à partir du tracé des droites de TAFEL (**Hors programme**).

Classification du degré de résistance à la corrosion des matériaux métalliques

Vitesse de corrosion (mm/an)	Résistance à la corrosion	
< 0.05	Très résistant	TB
< 0.5	Résistant	B
0.5 à 1.0	Peu résistant	AB
> 1.0	Non résistant	M

Application 1

1- Déterminer la relation générale existante entre les mm/an et $\text{mg}/\text{dm}^2.\text{j}$ pour une attaque uniforme. La masse volumique du métal étant exprimée en g/cm^3 .

Le magnésium se corrode dans l'eau de mer à une vitesse de $14,5 \text{ mg}/\text{dm}^2.\text{j}$.

2- Quelle est sa vitesse en mm/an?

3- Déterminer son degré de résistance à la corrosion.

Application 2

Une feuille d'acier de 400 cm^2 de surface est exposée à l'air marin. Elle a perdu 375 g en un an.

Quelle est la vitesse de corrosion exprimée en mm/an ?

Calculer la valeur de cette vitesse en $\text{mg/dm}^2\cdot\text{j}$.

Donnée

On introduit une clé à pipe en acier dans une éprouvette contenant déjà 225 cm^3 d'eau. Le volume total passe alors à 242 cm^3 . En posant la même clé sur la balance, celle-ci indique 132 g .

Application 3

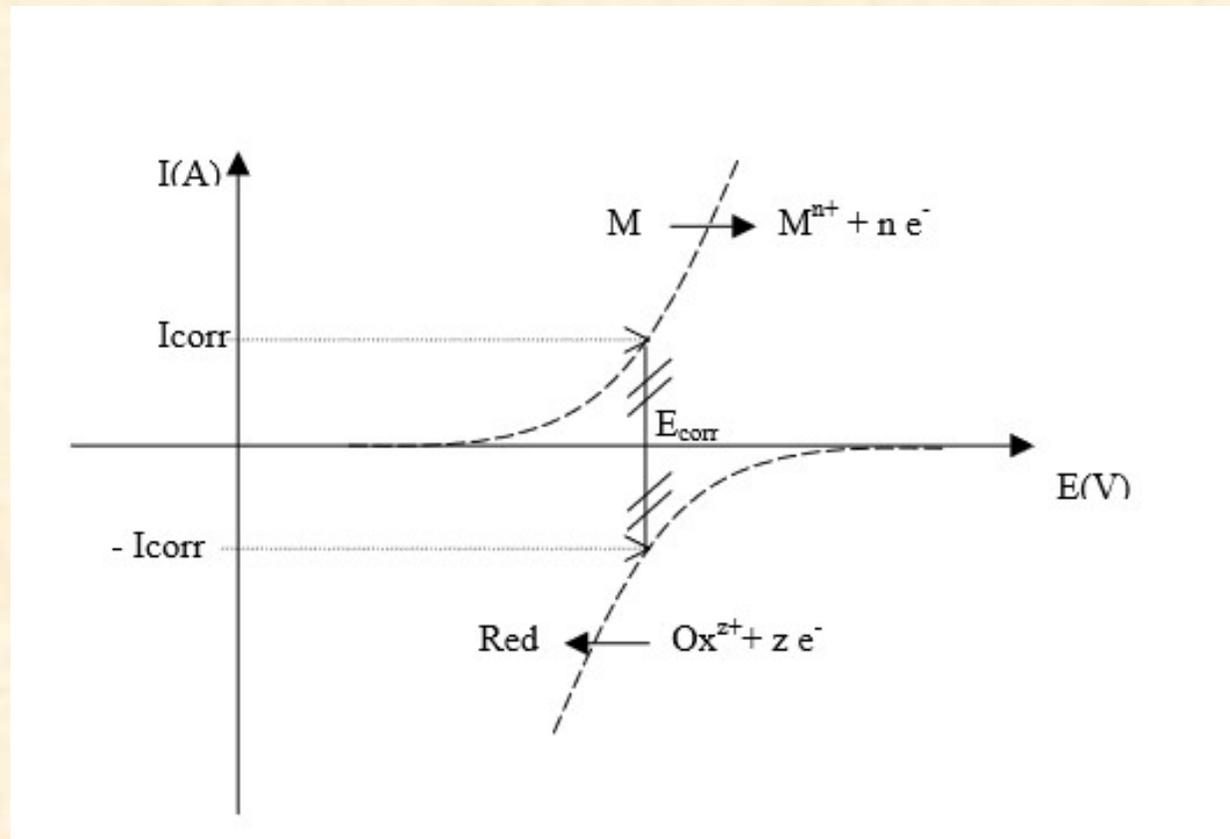
Un bloc de zinc d'une masse $m = 10 \text{ g}$ est fixé sur la coque d'un bateau a complètement disparu après une durée d'utilisation de 10 ans .

- Retrouver l'expression de la loi de Faraday pour le cas du zinc.
- Calculer l'ordre de grandeur de l'intensité de courant galvanique circulant dans la pile.

Données : $MM(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g/mol}$; $F = 96500 \text{ C/mol}$.

Potentiel de corrosion E_{cor} ou potentiel mixte

C'est le potentiel pris par le métal plongeant dans un électrolyte qui est son milieu corrosif. C'est une grandeur cinétique qui dépend de l'élément métallique mais aussi des paramètres du milieu corrosif. On peut accéder à sa valeur à partir des courbes Intensité potentiel ou par la loi de TAFEL (voir plus tard: Hors programme).



Application

On réalise les deux expériences suivantes:

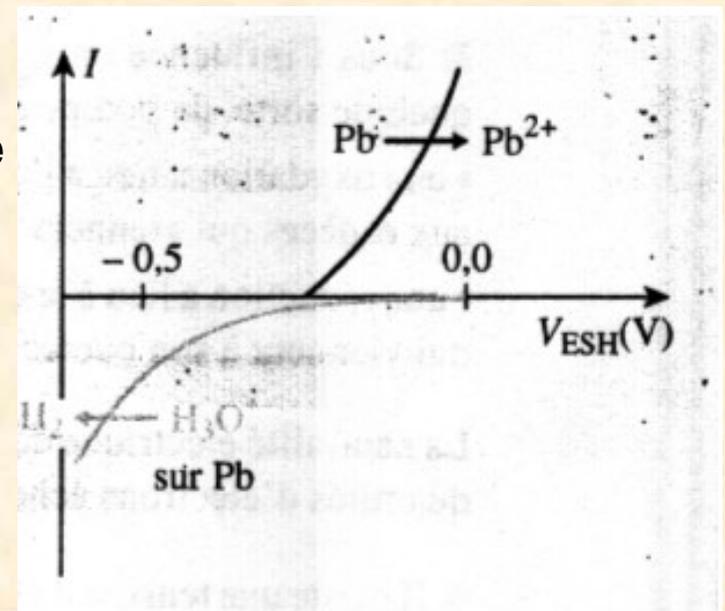
- 1- En introduisant une lame de plomb dans l'acide chlorhydrique, on n'observe pas de dégagement notable d'hydrogène.
- 2- En mettant un fil de platine en contact avec la lame de plomb immergée dans l'acide chlorhydrique, on constate un fort dégagement d'hydrogène sur le platine.

A l'aide des courbes intensité-potentiel, interpréter ces phénomènes.

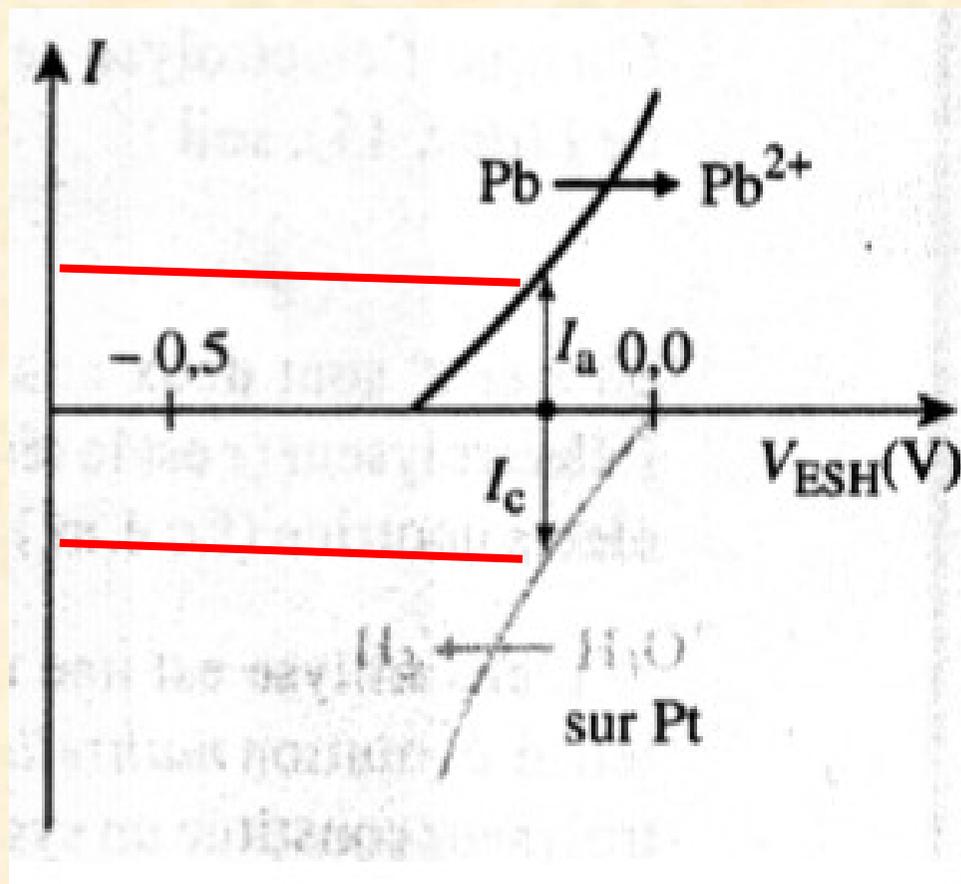
Interprétation

1^{ère} Expérience:

L'hydrogène présente une surtension sur la plaque de plomb. I_{cor} est très faible ce qui entraîne une attaque très lente (V_{cor} faible).

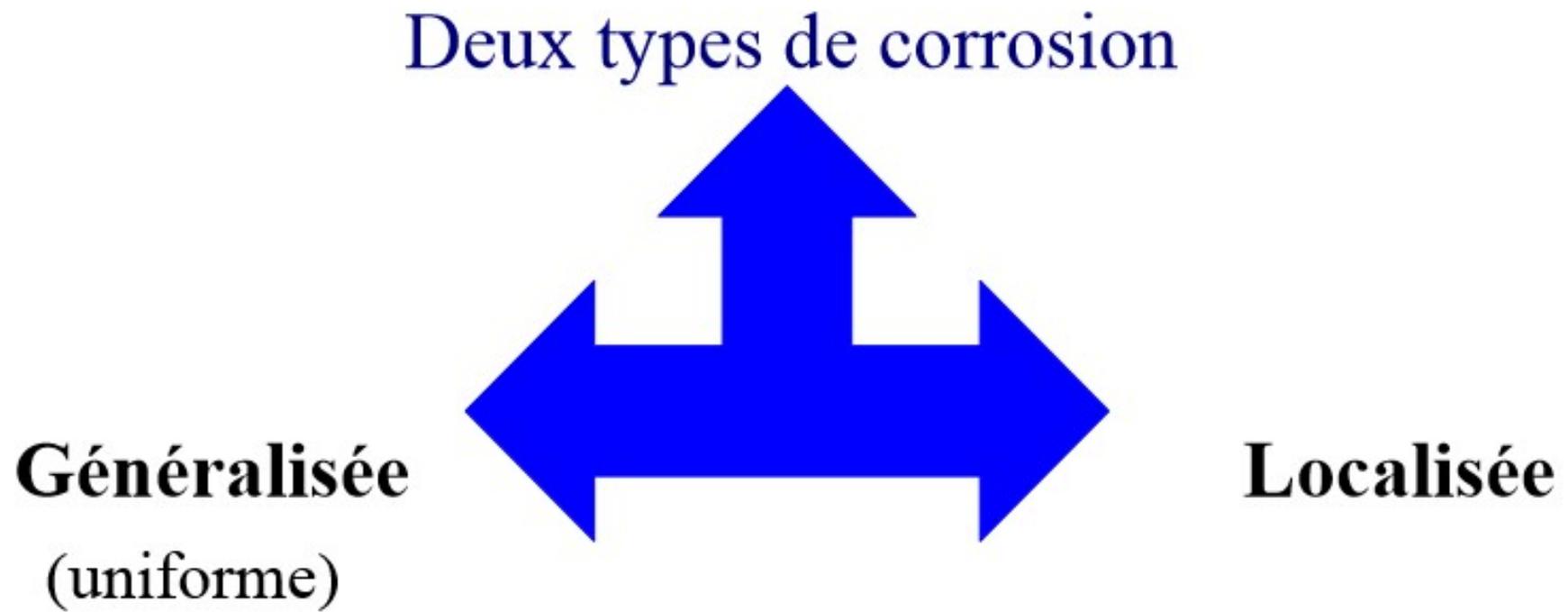


2^{ème} expérience: Surtension de l'hydrogène au niveau de platine est nul (métal noble) ce qui entraîne une intensité de courant de corrosion importante et par conséquent une augmentation de la V_{cor} .



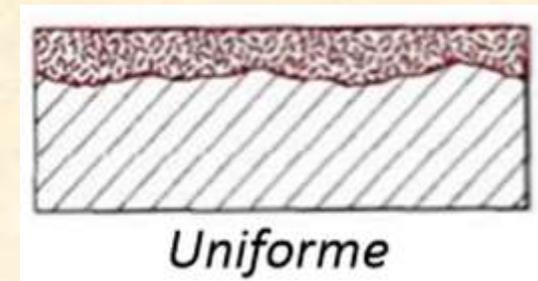
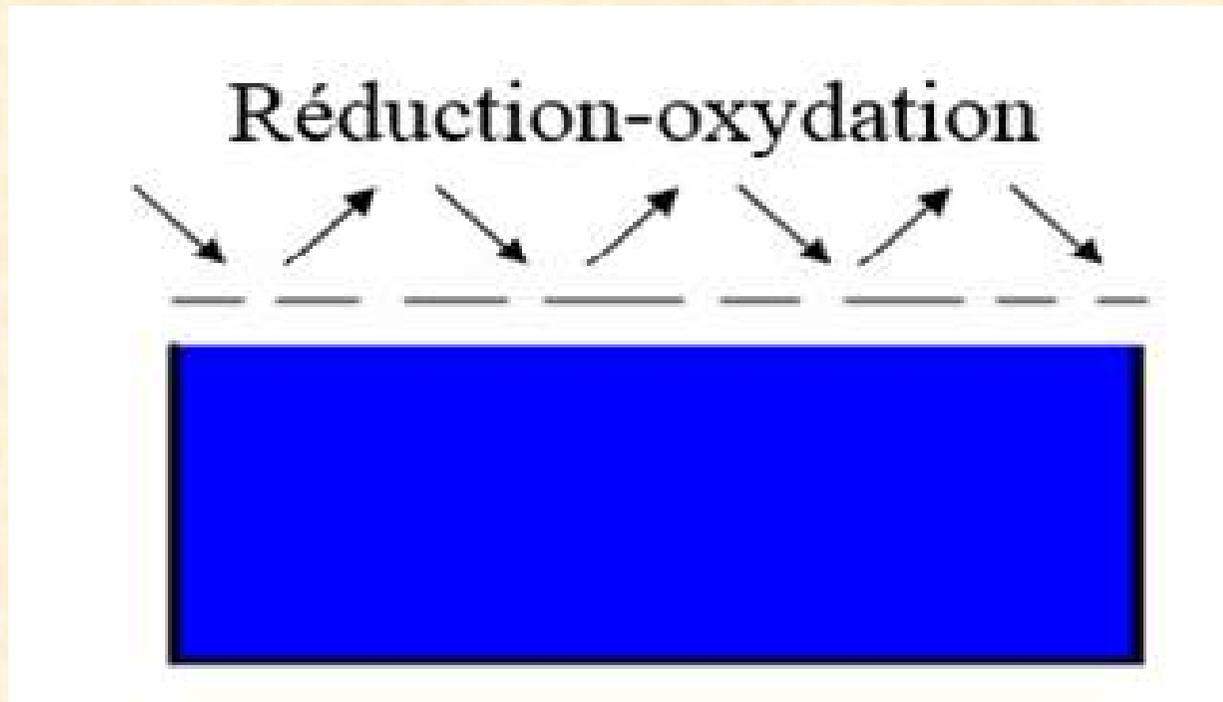
DIFFERENTES FORMES DE CORROSION

Généralement, il existe deux formes de corrosion électrochimiques:



1- CORROSION GENERALISEE

La forme la plus classique de corrosion électrochimique. Elle se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée: on ne peut distinguer entre le site anodique et le site cathodique.



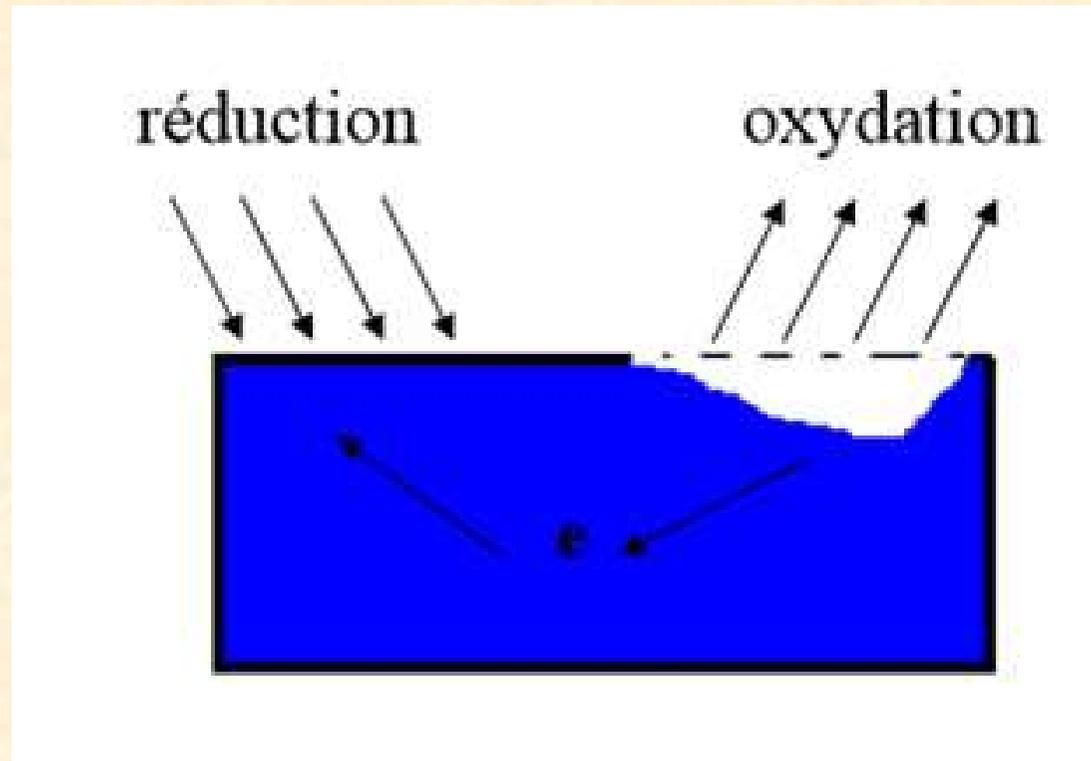
Corrosion Généralisée

Elle se traduit en diminution d'épaisseur si les produits de corrosion sont solubles ou par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas.

Elle est exprimée par $\text{mg/dm}^2\cdot\text{j}$ ou par mm/an .

2- CORROSION LOCALISEE

Corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique.



Dans ce cas, on peut distinguer le site anodique de site cathodique.

Les différentes formes de corrosion localisée les plus souvent rencontrées sont:

- Corrosion galvanique**
- Corrosion caverneuse**
- Corrosion par piquêre**
- Corrosion inter-granulaire**
- Corrosion sélective**
- Corrosion- érosion**
- Corrosion sous contrainte**

Corrosion Galvanique

Lorsque deux métaux ou alliages, de potentiels différents, sont en contact dans un milieu corrosif. Ils forment ainsi une pile en accélérant la corrosion d'un des deux matériaux.

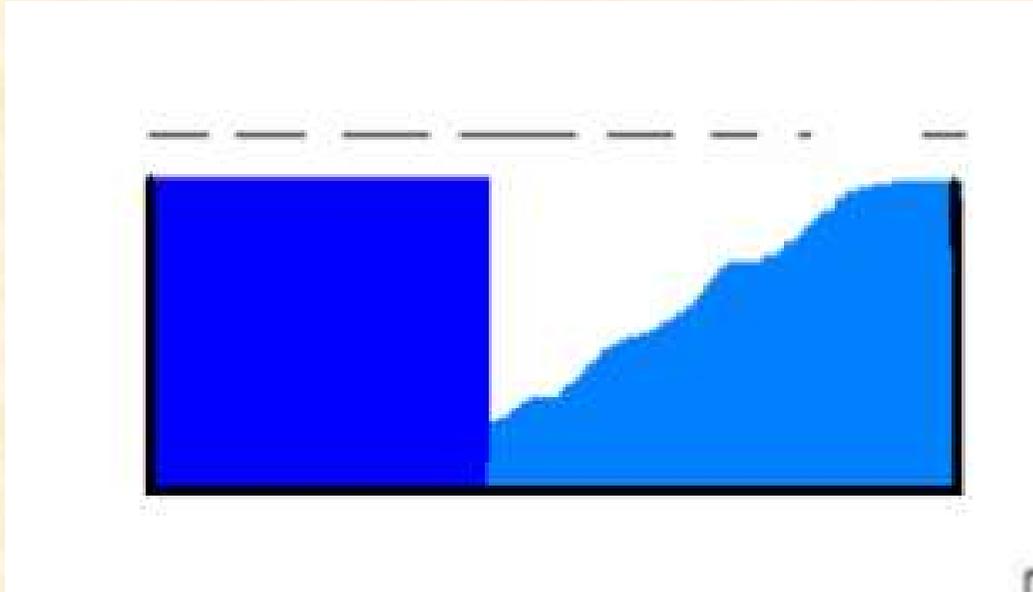
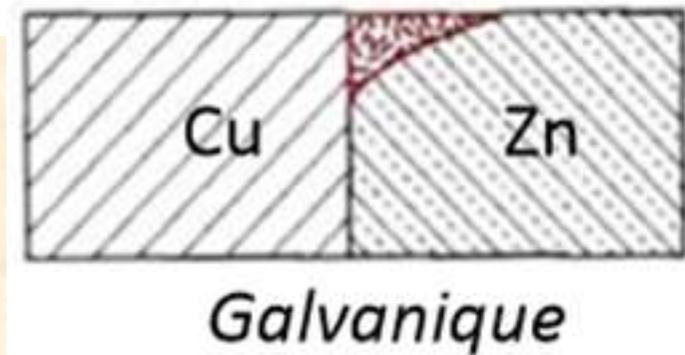


Schéma illustrant la corrosion galvanique



Corrosion par aération différentielle: Corrosion caverneuse

Elle est due à un gradient de concentration en oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. La corrosion se manifeste au niveau de la zone déficitaire en oxygène.

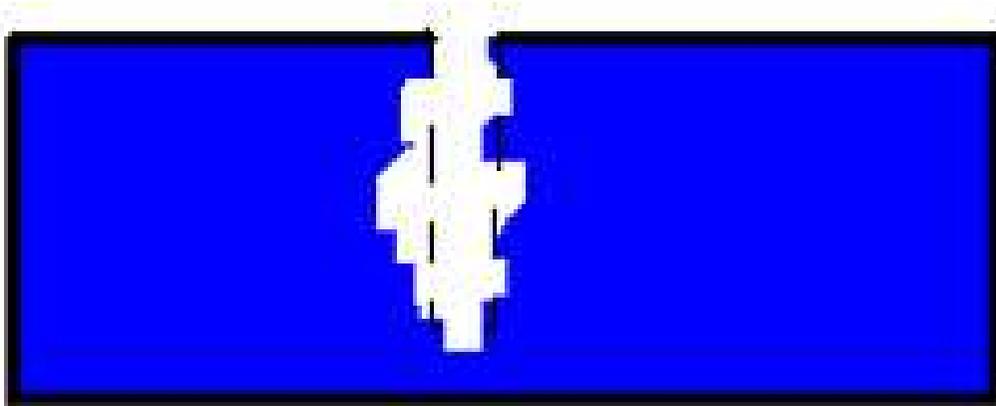
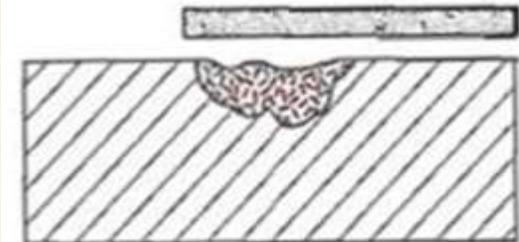


Schéma illustrant la corrosion galvanique



*Par aération
différentielle*

Corrosion par piquûre

Elle est produite par certains anions notamment les chlorures (Cl^-).

Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau.

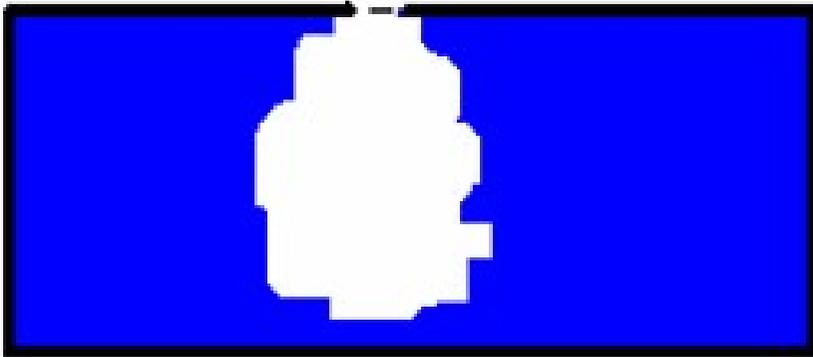
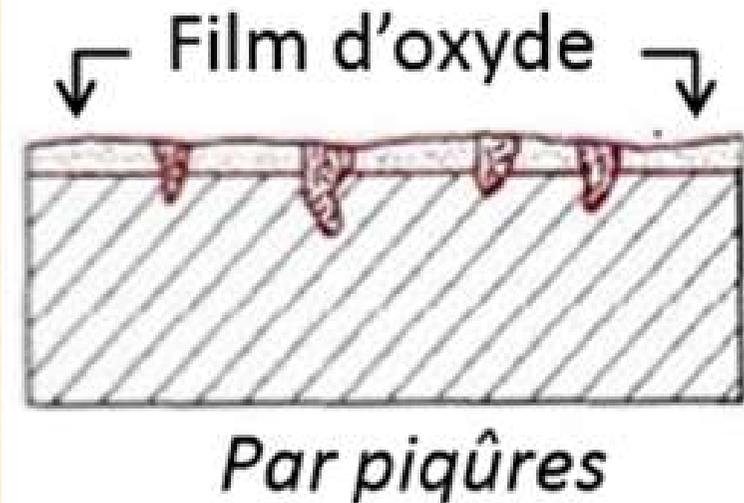


Schéma illustrant la corrosion par piquures



Corrosion Inter-granulaire

C'est une attaque sélective aux joints des grains d'un métal ou d'un alliage. Elle se traduit par une diminution de la résistance mécanique et la ductilité de ce dernier.

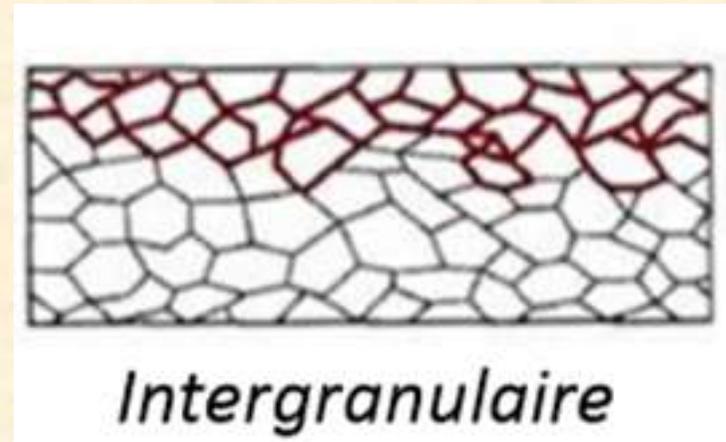
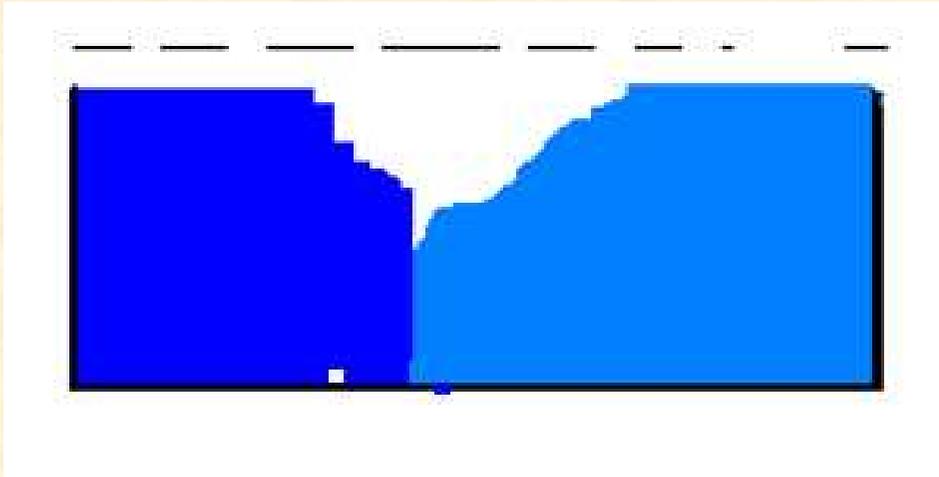


Schéma illustrant la corrosion intergranulaire

Corrosion Sélective

C'est le cas où l'un des composants d'un alliage se corrode préférentiellement.

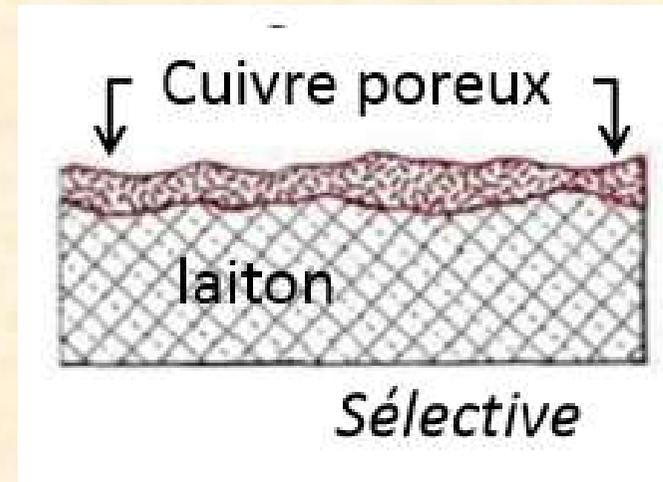
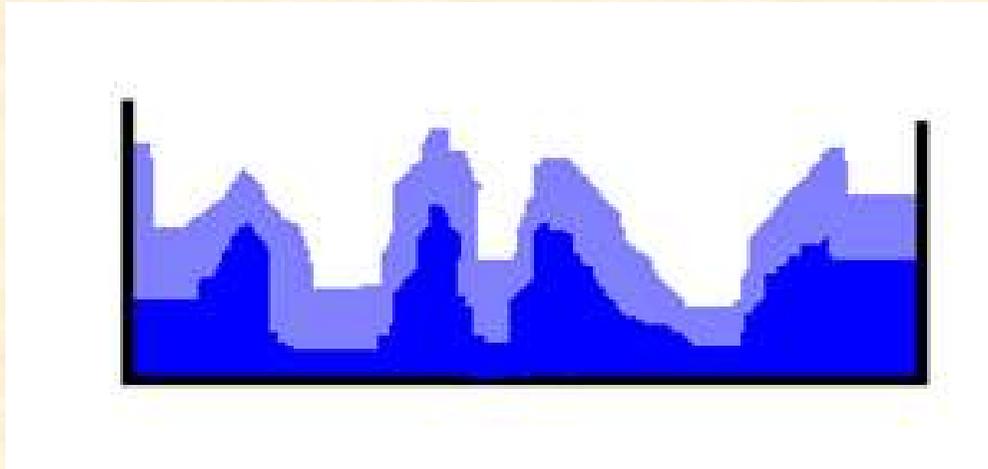


Schéma illustrant la corrosion sélective

Exemples

Dézincification des laitons: Dissolution préférentielle du zinc contenu dans le laiton.

Désalumination: mécanisme affectant les alliages d'aluminium en présence de l'eau de mer ou des eaux polluées.

Corrosion -Erosion

Elle est liée à l'action conjointe d'une corrosion électrochimique et d'une abrasion mécanique du fait de la vitesse d'écoulement d'un fluide

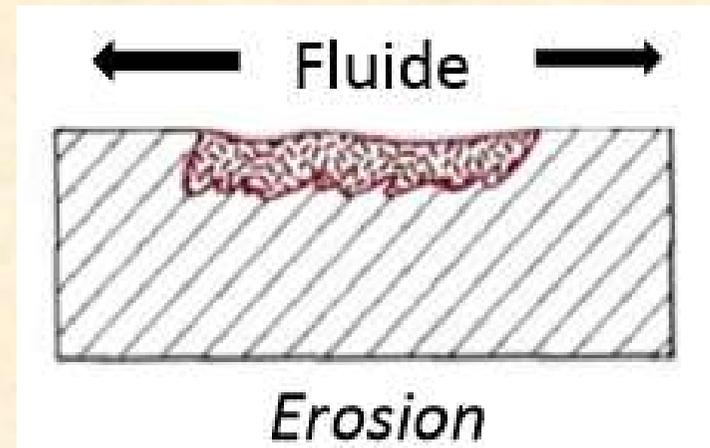
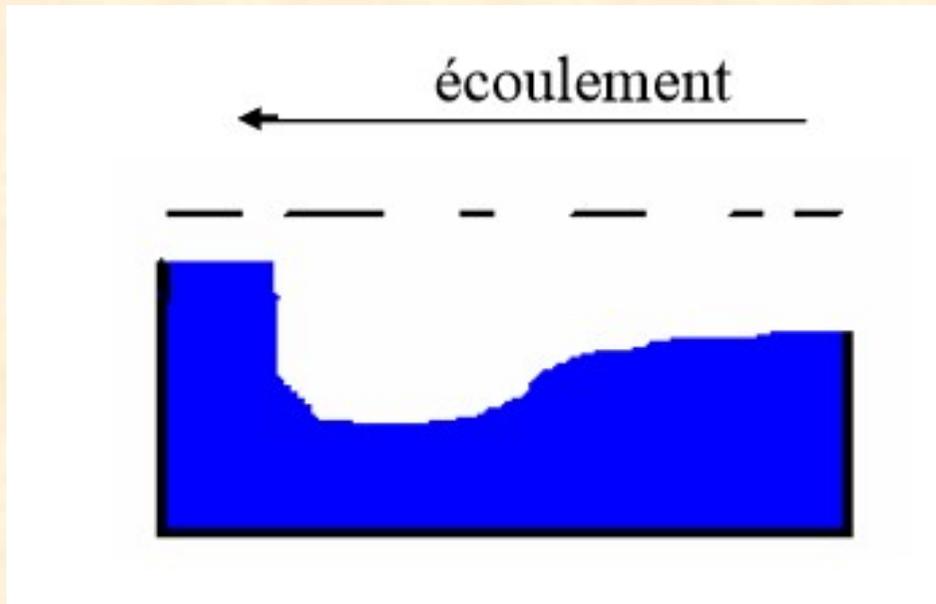


Schéma illustrant la corrosion-Erosion

Corrosion sous contrainte

C'est une action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique: Il y a rupture sans attaque notable du métal.

Processus en deux phases successives:

- Formation d'un défaut local en surface (piqûre)
- Phase de propagation dans laquelle la piquûre devient fissure et progresse jusqu'à la rupture.

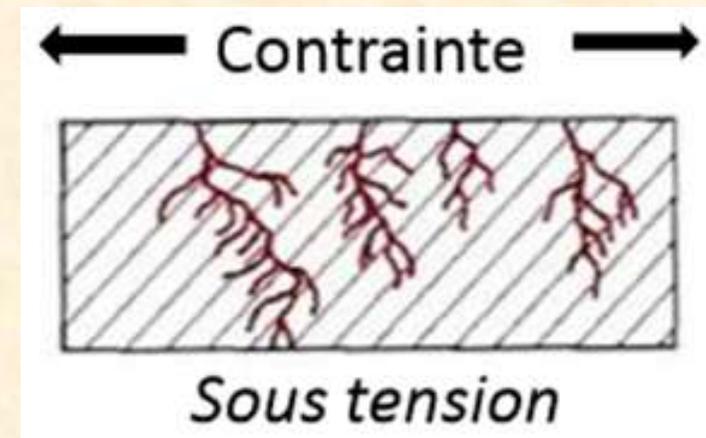


Schéma illustrant la corrosion sous contrainte

ETUDE DE QUELQUES FORMES DE CORROSION

Corrosion Galvanique

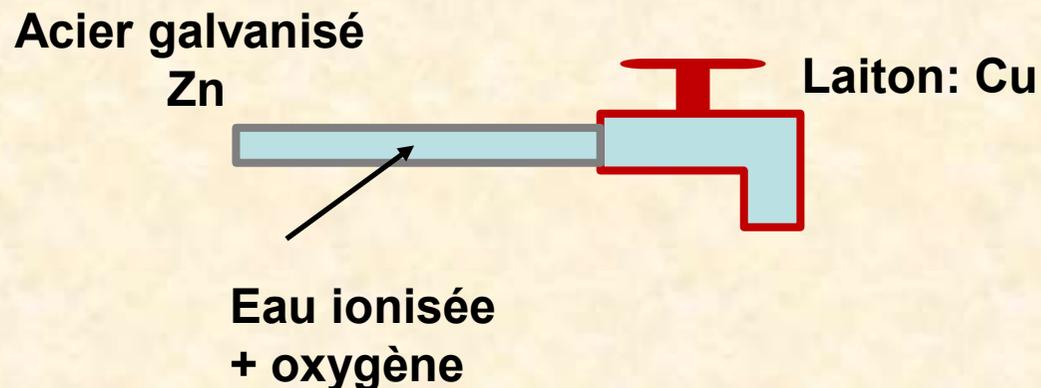
On rappelle que la corrosion galvanique est formée de deux matériaux métalliques de potentiels différents immergés dans un milieu corrosif donné.

Exemple: couplage Zn-Cu

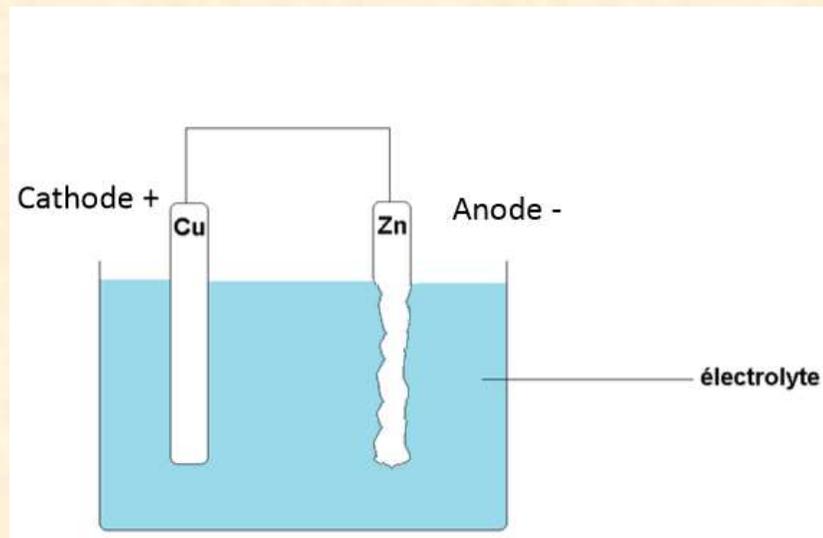
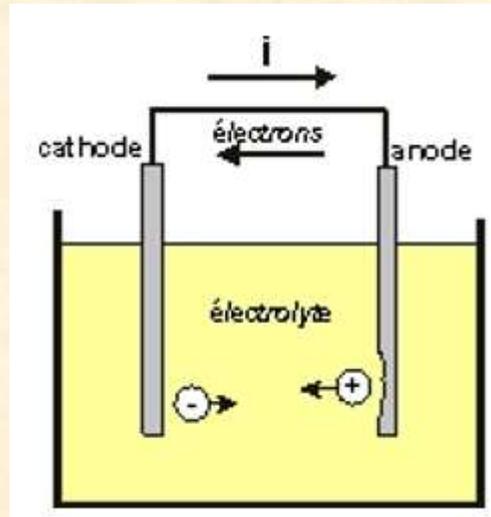
Les deux électrodes de zinc et de cuivre sont utilisés pour simuler une tuyauterie en acier galvanisé (assimilé au zinc) en contact avec une robinetterie en laiton (assimilé au cuivre). Une eau contenant des ions et l'oxygène dissous circule dans ce dispositif.

Solution

On peut utiliser le schéma, ci-dessous, pour étudier ce cas de jonction.



Voir les détails de la correction en classe



+ cathodique + noble		
Or	↑ E°	
Platine		
Argent		
Cuivre		
Hydrogène		
Plomb		
Étain		
Cobalt		
Fer		
Chrome		
Zinc		
Alu		
+ anodique - noble		

Exemples de corrosion Galvanique

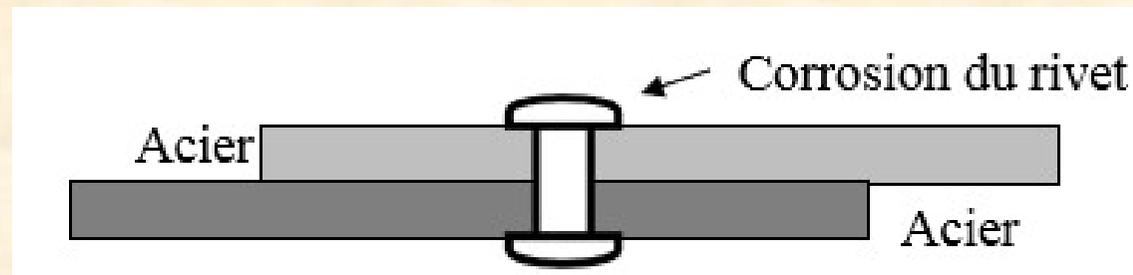
- **Jonction cuivre-Fer:**

Dans ce cas le métal fer va se corroder car c'est le métal le moins noble



- **Jonction Aluminium- Fer:**

La corrosion se manifeste au niveau du rivet d'aluminium car l'aluminium possède un potentiel inférieur à celui du fer.



Rivet en aluminium

Conclusion

Lorsque deux métaux métalliques de potentiels différents entrent en contact dans un même milieu corrosif, la corrosion du métal de plus bas potentiel s'accélère, alors que celle de métal du plus haut potentiel s'arrête.

Influence du rapport entre les surface anodiques et cathodiques (S_a/S_c)

L'inégalité de grandeur des surfaces anodiques (S_a) et cathodiques (S_c) a une influence importante sur la vitesse d'une corrosion galvanique. En effet, on peut démontrer que la vitesse de corrosion V_{cor} a pour expression:

$$V_{cor} = (-j_c/nF) \times S_c/S_a \quad \text{avec } j_c \text{ est négatif}$$

La vitesse de corrosion est donc d'autant plus grande que le rapport (S_c/S_a) est grand: la surface anodique est plus petite par rapport à la surface cathodique.

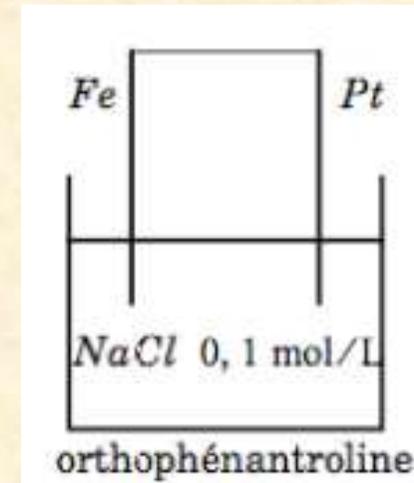
Conséquence:

Dans un assemblage métallique, il faut toujours éviter le contact entre une petite surface anodique (métal moins noble) et une grande surface cathodique.

Problème

On réalise la pile suivante dans laquelle les deux électrodes sont court-circuitées. On ajoute dans la solution de l'orthophénantroline qui donne un complexe de couleur rose en présence des ions Fe^{2+} . Au bout de trente minutes, on observe une coloration rose de la solution et on constate que la solution est devenue basique. Au voisinage de l'électrode de platine; il se produit de plus un dégagement gazeux. Sur cette même électrode.

- 1- Proposer un indicateur coloré permettant de prouver que la solution est basique.
- 2- Indiquer les réactions se produisant aux électrodes ainsi que la solution globale.
- 3- Compléter le schéma de la pile en précisant les polarités ainsi que le sens de circulation de courant et des électrons.



On recommence l'expérience précédente en remplaçant l'électrode de platine par une électrode de zinc, le reste étant inchangé par ailleurs. On n'observe plus de coloration rose de la solution, on constate que la solution devienne basique au niveau de l'électrode de fer et on obtient une coloration blanchâtre au voisinage du zinc due à la formation d'un précipité d'hydroxyde de zinc.

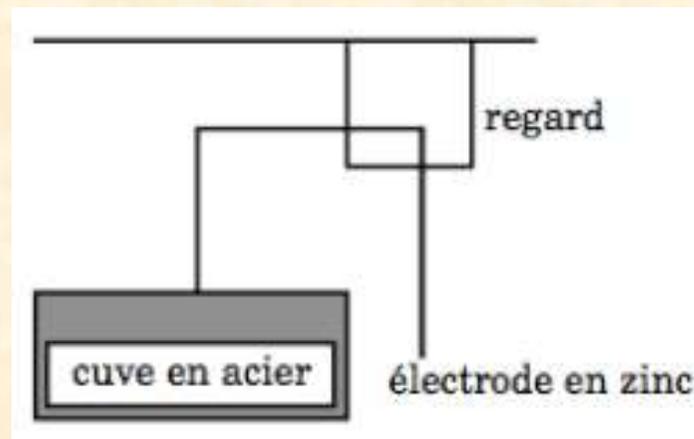
4- Préciser les pôles de la pile ainsi constituée, le sens de circulation des électrons ainsi que les réactions se produisant à chacune des électrodes. Conclure.

On utilise les résultats précédents pour protéger, de la corrosion, une cuve en fer enterrée. Pour cela on la relie à une électrode en zinc de masse m , elle aussi enterrée.

5- Déterminer au bout de combien de temps il est nécessaire de changer l'électrode. On exprimera le résultat en fonction de la masse m de l'électrode, de la masse molaire M du zinc, de l'intensité de courant I ainsi que la constante de Faraday F .

6- Faire l'application numérique.

On donne: $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $F = 96500\text{C/mol}$; $M_{\text{Zn}} = 65,4\text{ g/mol}$, $m = 0,5\text{Kg}$ et $I = 0,3\text{ mA}$.



Corrosion par aération différentielle ou Corrosion caverneuse

Elle est due à un gradient de concentration en oxygène dissous dans le milieu où baigne le métal.

Application 1:

Deux plaques de même métal (Fer) sont immergées dans deux compartiments contenant un électrolyte (NaCl) et de l'oxygène à des concentrations différentes.

Application 2:

On a effectué une expérience où un clou en fer est placé dans un tube à essai contenant une solution salée (NaCl), de l'hexacyanoferrate(III) de potassium et de la phénolphtaléine. Après un certain temps, on a constaté l'apparition de la coloration bleue foncée au fond du tube et la coloration rose qui se développe à la surface de tube (diapo. suivante).

Expliquer ces phénomènes.

Solution (en classe)

Exemple de corrosion par aération différentielle.

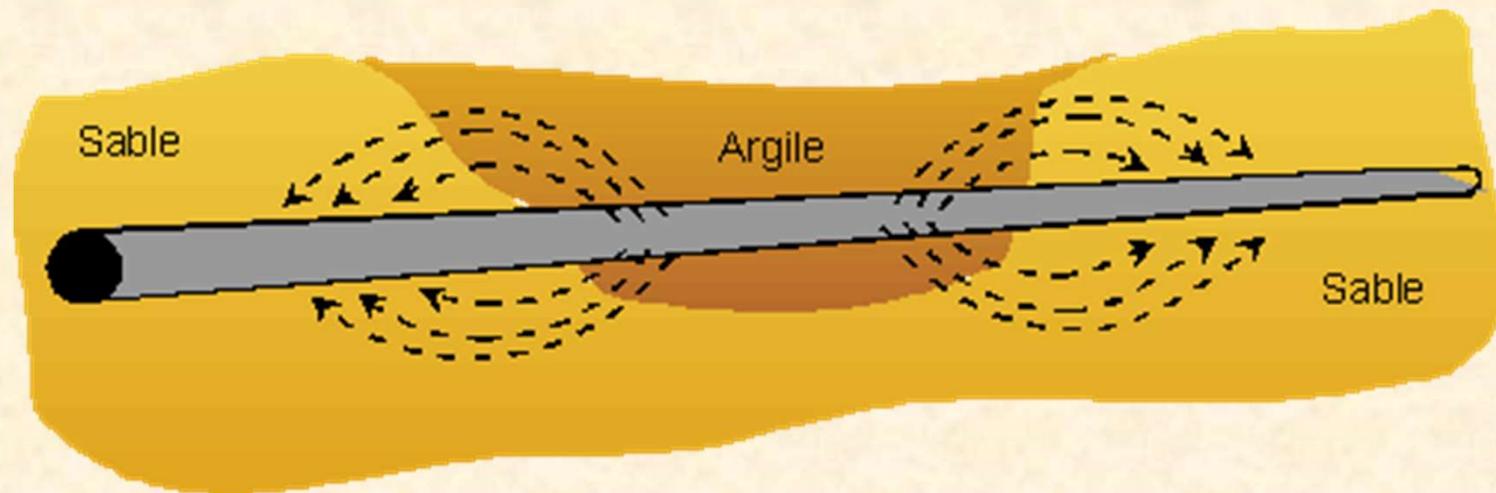
Réaction de réduction

Réaction d'oxydation



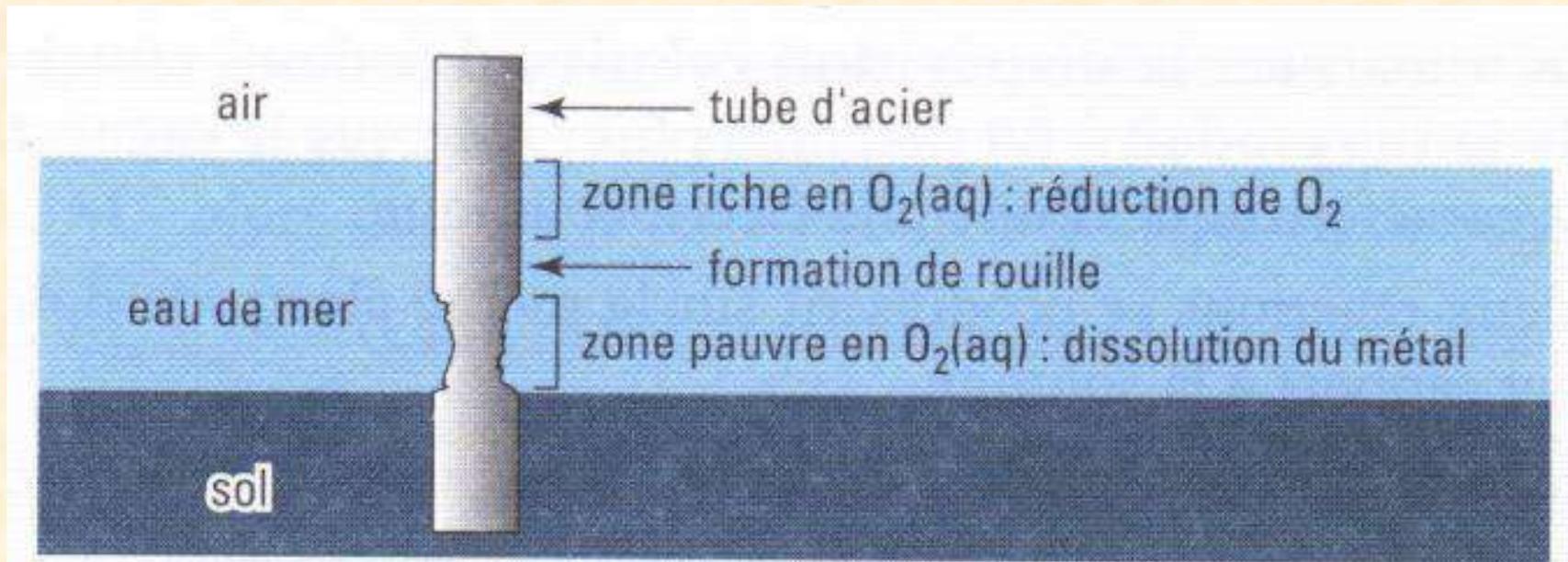
Exemple de corrosion par aération différentielle.

Il s'agit du cas d'un même métal dans des zones différentes: argile et sable



On constate que, la corrosion du métal a lieu dans la zone argileuse ([O₂] faible) alors que la partie dans la zone sableuse n'est pratiquement pas altérée.

Exemple de corrosion par aération différentielle.



Conclusion

Lors de la formation d'une pile d'aération différentielle, le métal se corrode dans la région de l'électrolyte déficitaire en O₂.

Corrosion Sélective

Elle affecte un matériau sans attaquer l'autre.

Problème

Les masses volumiques du cuivre et du zinc sont respectivement 8920 kg/m^3 et 7140 kg/m^3 .

1- Comment calculer la masse volumique du laiton contenant 90% de cuivre et 10% de zinc.

On attaque 10 g d'un alliage de laiton par une solution d'acide sulfurique dilué utilisé en excès. Le laiton contient du zinc et du cuivre.

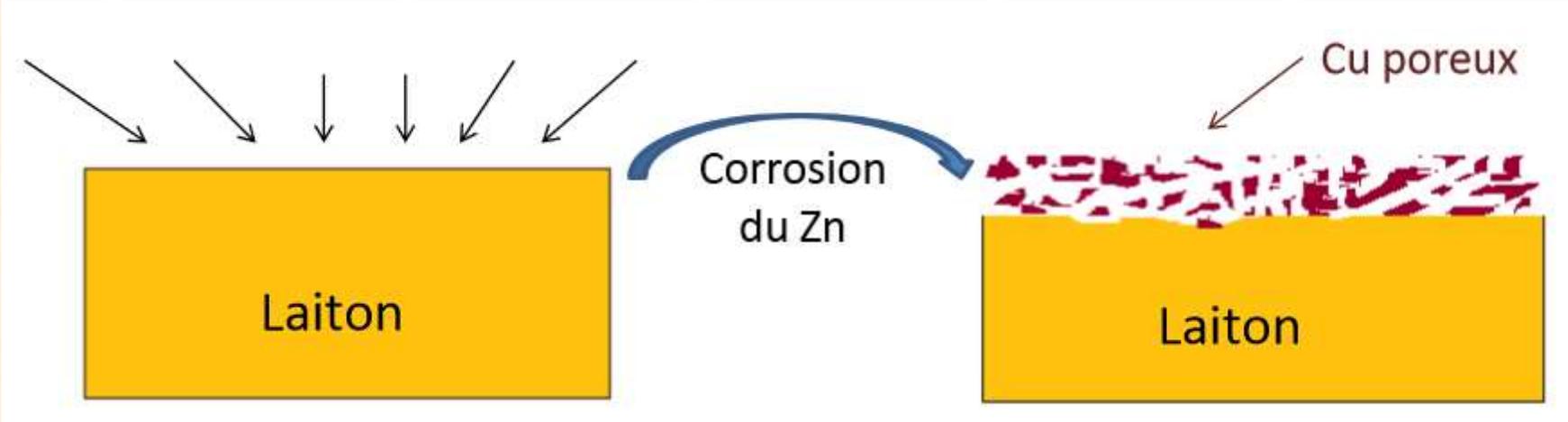
2- Quelle est la réaction qui a lieu? Ecrire son équation bilan.

3- Le volume d'hydrogène formé dans ces conditions est 900 ml. Quelle est la Composition centesimale du laiton?

Données: MMs: (Cu) = 63,5g/mol ; (Zn) 65,4 g/mol

$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00\text{V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$ et $V_{\text{mol}} = 24\text{l/mol}$.

Solution (en classe)



Méthodes de protection des métaux contre la corrosion

Protection naturelle

Certains métaux comme l'aluminium et le zinc s'oxydent très facilement au contact du dioxygène, mais la couche d'oxyde métallique qui se forme est alors imperméable au dioxygène: Lorsque la couche d'oxyde métallique protège le métal: on dit que le métal est passivé. On parle de Passivation du métal.

Protection artificielle

La première idée de protection d'un métal de la corrosion consiste à empêcher tout contact entre O_2 , l'eau et le métal, ce qu'on réalise par: *peinture, huile, films plastiques divers, enrobage dans une céramique ou un autre oxyde isolant.*

A noter que

Les méthodes consistant à protéger l'acier par des peintures riches en plomb sont à proscrire (éviter) compte tenu de leur impact sur l'environnement.

Protection par revêtement métallique

On dépose une couche d'un autre métal résistant mieux à la corrosion. Ce dépôt peut être réalisé :

- soit par électrolyse (chromage, nickelage, argenture, électrozingage,...),
- soit par immersion dans un bain de métal fondu (galvanisation dans le cas du zinc)

Rappel

La galvanisation est l'opération qui consiste à recouvrir le fer d'une couche de zinc en le plongeant dans un bain du métal fondu de l'ordre de 450 °C (Zn est liquide alors que Fe est solide). Il se forme un alliage Zn-Fe en surface.

REMARQUE

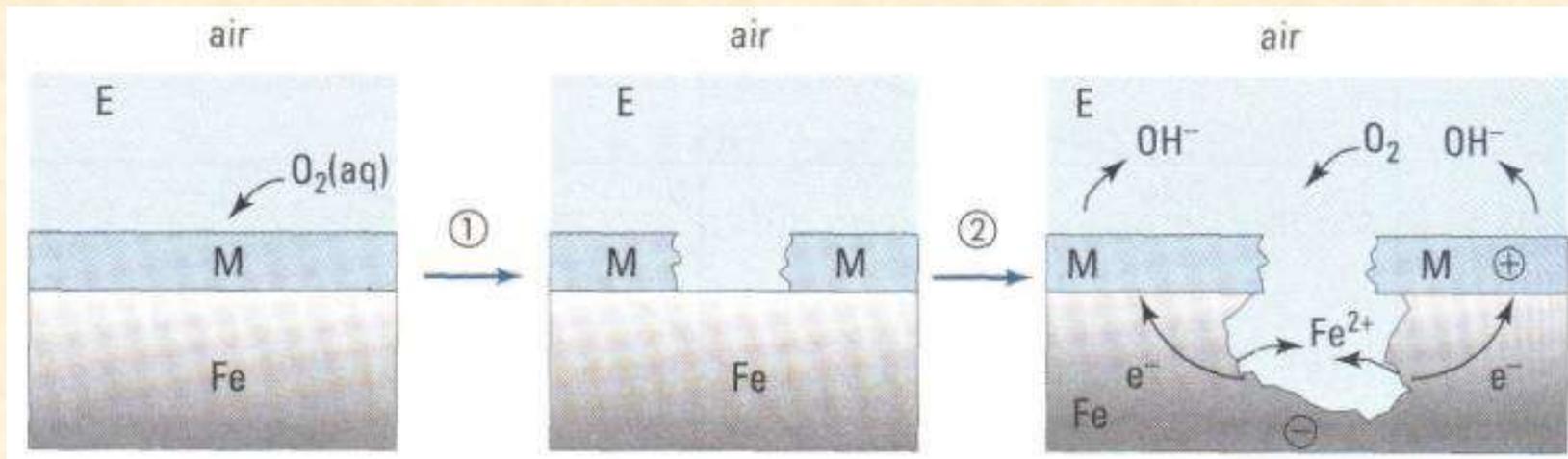
Il est à noter que le comportement de ce dépôt métallique, vis-à-vis d'une rayure ou d'une rupture diffère selon la nature du métal.

Prenons le cas où le métal à protéger est le fer

Cas du dépôt d'un métal moins réducteur que le fer.

(Exemples : chrome, étain, nickel). Le fer s'oxyde et le dépôt reste intact.

Illustration



Conclusion

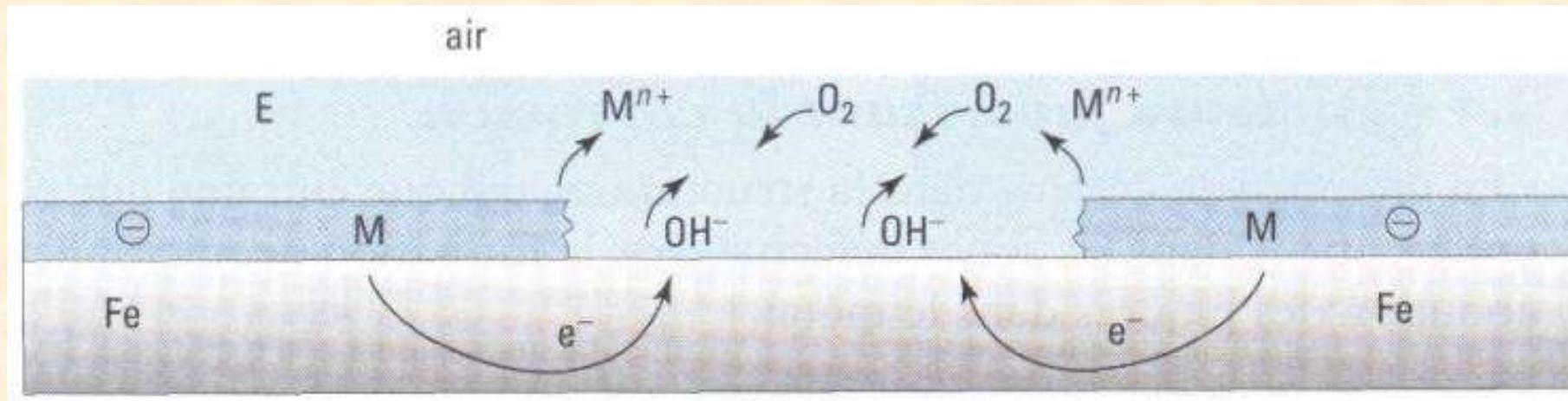
Si le dépôt est moins réducteur que le métal fer , c'est le métal (fer) qui sera oxydé en cas de rayure.

Cas du dépôt d'un métal plus réducteur que le fer.

(exemples : zinc, magnésium,..).

Le dépôt s'oxyde et le fer reste intact.

Illustration



Conclusion

D'une façon générale, si le dépôt est plus réducteur que M, c'est le dépôt qui subira le premier la corrosion. Le métal est protégé tant que M existe.

Protection chimique superficielle

Le but est toujours d'isoler le fer de l'air humide, mais désormais la couche protectrice est créée par une réaction chimique.

La phosphatation (ou parkérisation) des aciers, obtenue en immergeant les pièces dans des bains d'acide phosphorique H_3PO_4 utilisée pour les carrosseries automobiles, est l'un des exemples de ce type de protection.

Protection anodique du métal par passivation

Il s'agit ici de placer le métal dans sa zone de passivation, en lui faisant subir un traitement oxydant à l'aide d'un oxydant puissant, de façon à former un oxyde isolant, solide et qui recouvre bien le métal.

Protections cathodiques

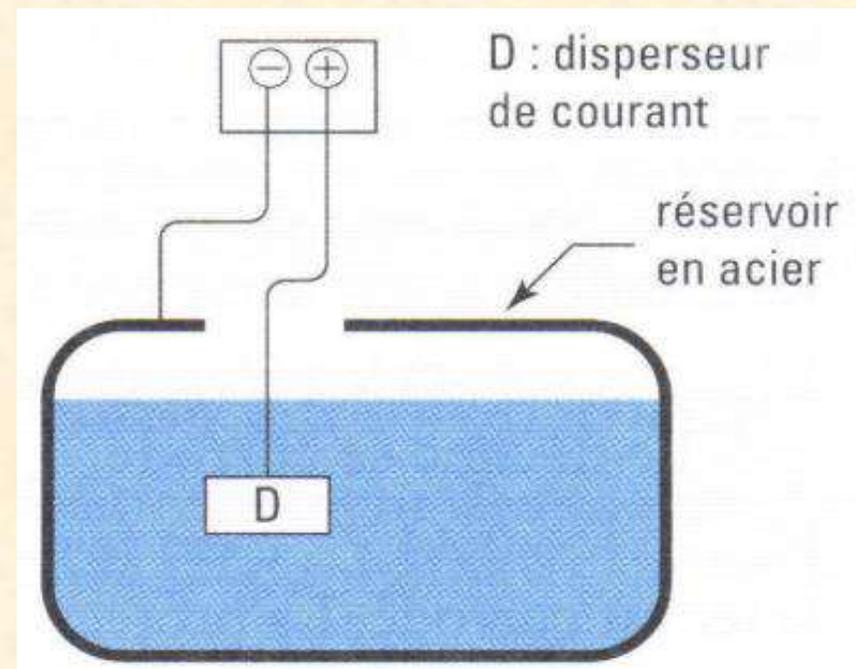
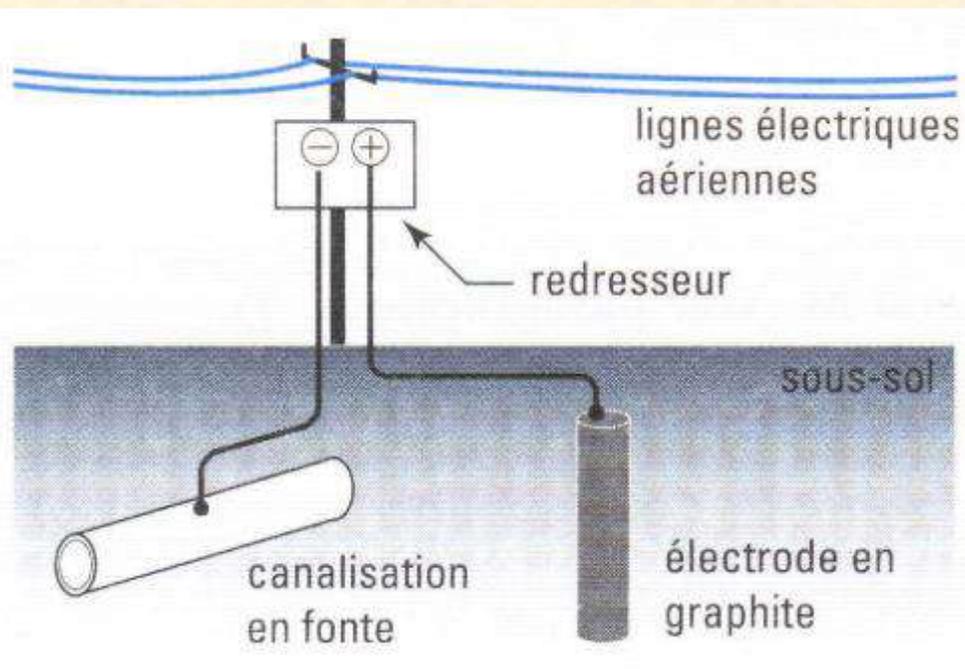
Deux moyens aussi efficaces l'un que l'autre sont mis en œuvre pour protéger les structures en fer (ou en acier). Il est nécessaire que le fer soit l'électrode sur laquelle s'effectue une réaction de réduction (protection cathodique); cela est possible par :

Protection par courant imposé

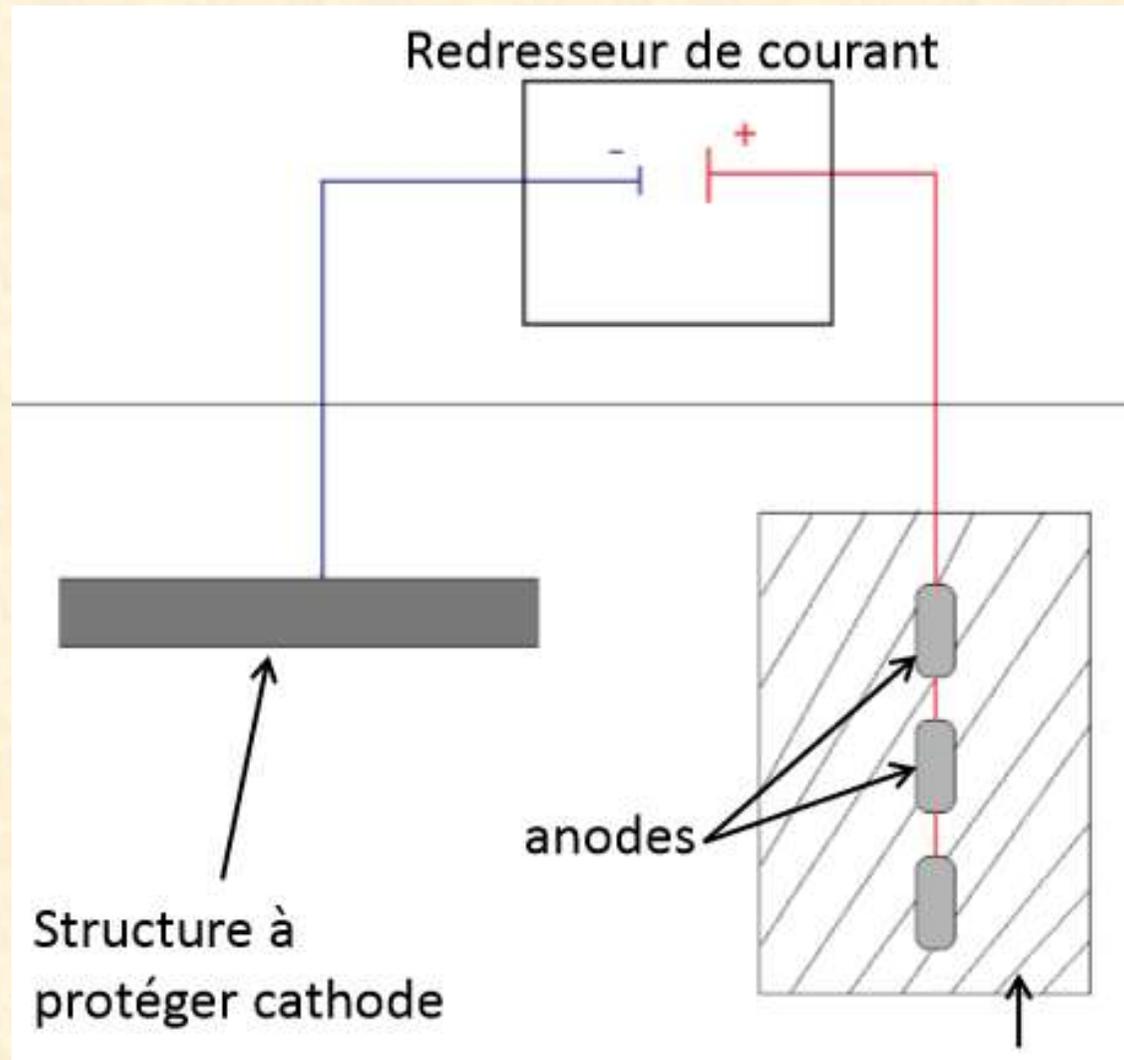
Grâce à une source de tension extérieure, on amène le métal dans sa zone d'immunité ; il faut bien sûr qu'une contre électrode joue le rôle de l'anode.

Cette méthode est particulièrement utilisée pour les ouvrages enterrés (canalisations diverses, pipe-lines)

ILLUSTRATION



Protection par courant imposé: Illustration



Protection par anode sacrificielle

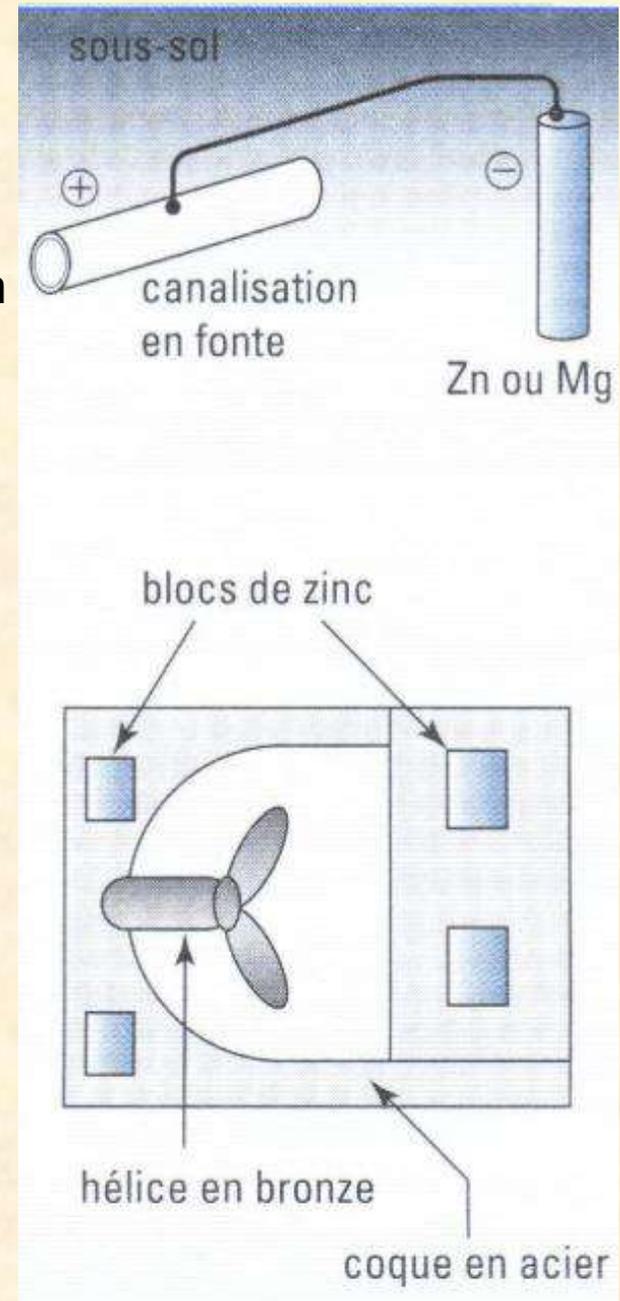
Le principe de cette méthode est d'associer le métal avec un autre métal plus réducteur que lui. Ainsi, le métal le plus réducteur (moins noble) se comporte comme anode et par conséquent, subit une oxydation

Exemple 1

Pour le cas du fer, on peut l'associer par exemple soit avec le zinc, magnésium ou aluminium.

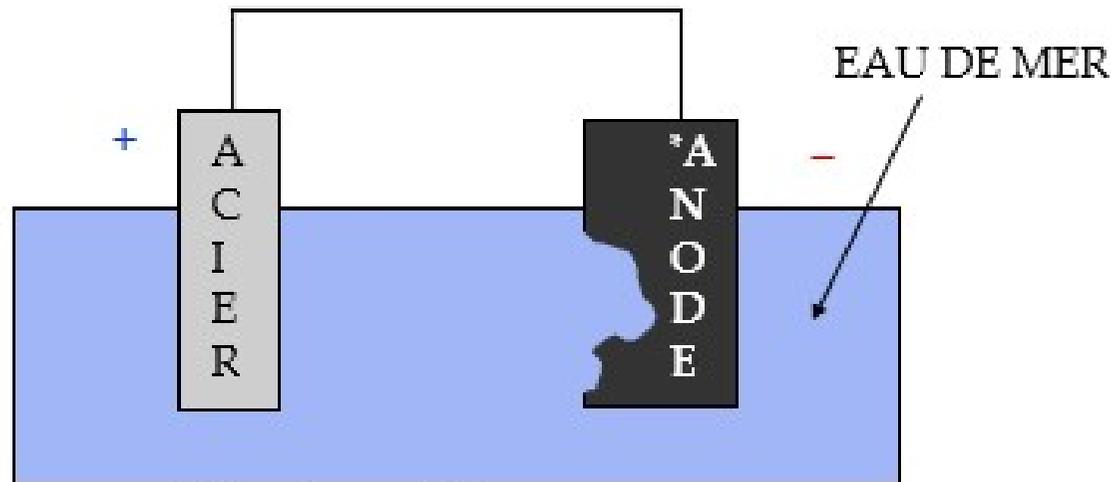
Illustration

On peut protéger de cette façon les coques en acier des gros navires, en y fixant des blocs de zinc ou de magnésium.



Exemple 2

Protection cathodique par anode sacrificielle

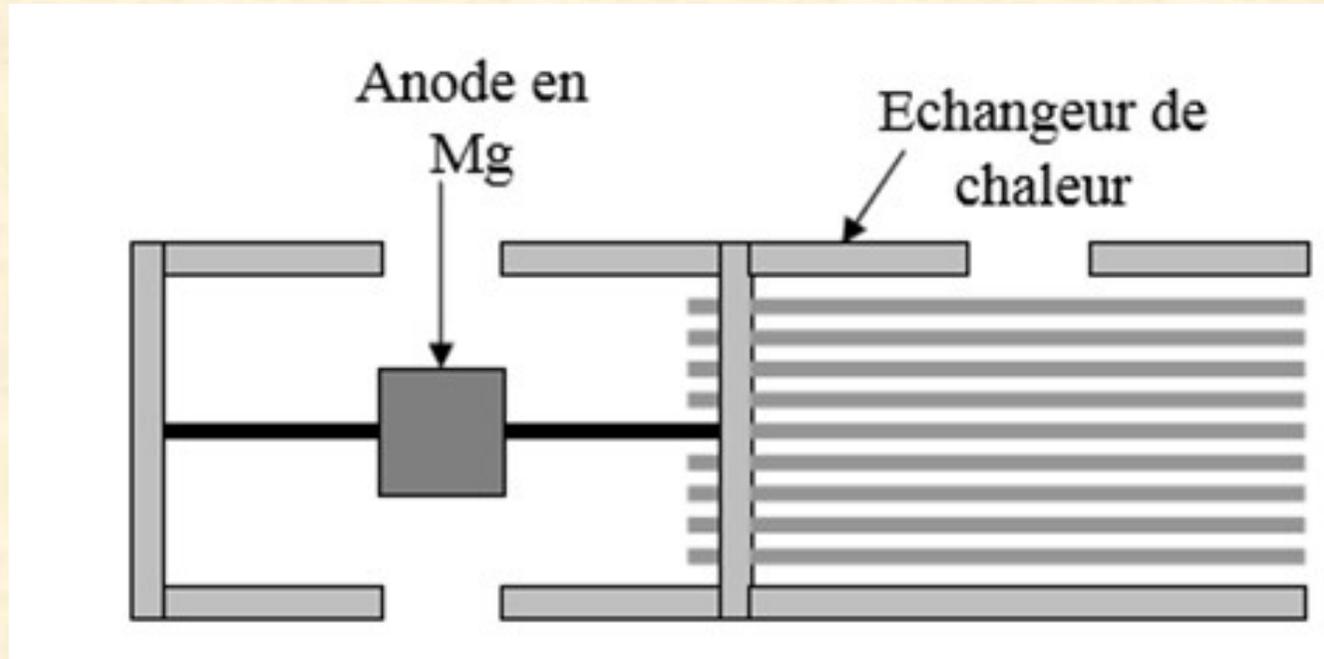


* l'anode peut être en zinc, en
alliage d'aluminium ou en magnésium

Protection des structures en acier par anode sacrificielle

Exemple 3

Protection d'un échangeur de chaleur



Commentaire

De fait que le magnésium est moins noble que le fer, il va donc s'oxyder et par conséquent l'échangeur de chaleur en fer sera protégé: protection par anode sacrificielle.

Quelle drôle d'idée!!!

On suppose que vous possédiez un bateau en métal (acier) flottant sur l'eau salée de la mer. L'eau salée est un électrolyte parfait, inépuisable et la coque en métal de votre bateau constitue une électrode.

Imaginons que vous êtes l'heureux propriétaire d'un lingot d'or, et que pour une raison d'inattention, vous le laissez tremper dans l'eau, fixé à la coque du bateau par un câble en inox.

En vous appuyant sur ce que vous avez appris, devenez ce qui va se passer.

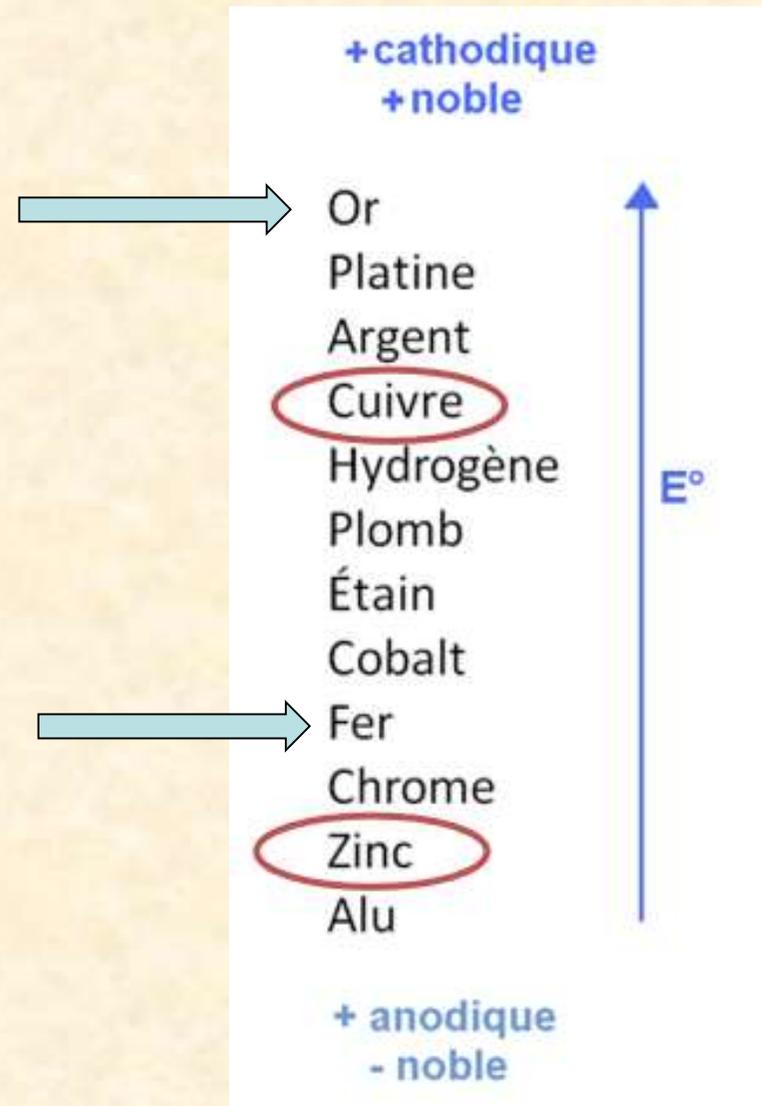
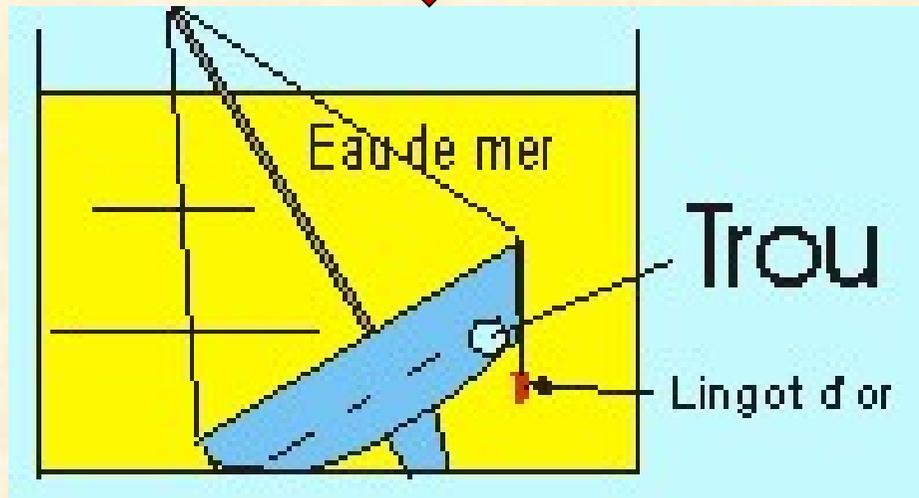
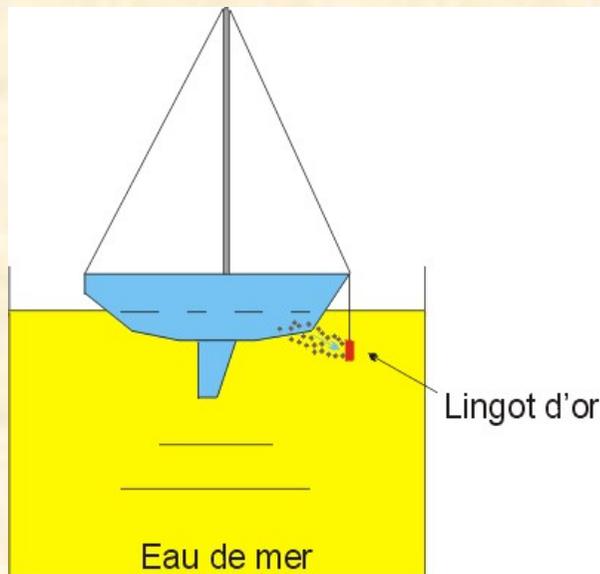
Réponse

Si vous avez retenu le paragraphe précédent, vous admettrez facilement que vous avez créé une superbe pile.

L'or étant plus noble que le métal de votre bateau, il est forcément le pôle positif (cathode) de cette pile. Or nous savons que le métal le moins noble (anode).

Si vous laissez les choses dans l'état et que vous ne retirez pas le lingot de l'eau pour le mettre ailleurs, il y a de très fortes chances pour que vous retrouviez votre bateau posé sur le fond (Voir la diapo. Suivante).

suite de la réponse



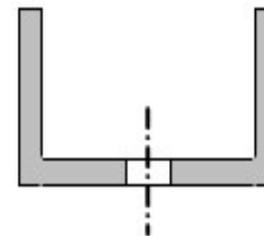
Conception des formes des pièces

Les formes données à une installation, un équipement ou à une structure peuvent avoir une influence importante sur la corrosion des matériaux composants et sur la performance des revêtements protecteurs appliqués.

Conception d'éléments structuraux :
éviter la rétention de solution
corrosive



Mauvais

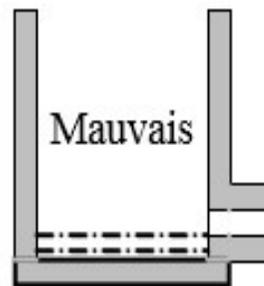


Moyen

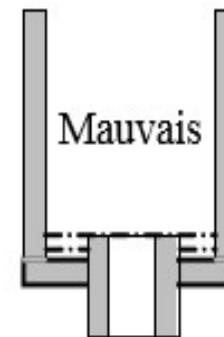


Bon

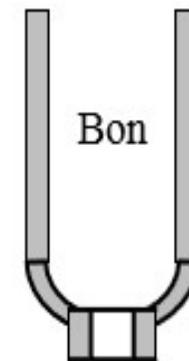
Réalisation des cuves de stockage :
permettre des vidanges complètes



Mauvais



Mauvais

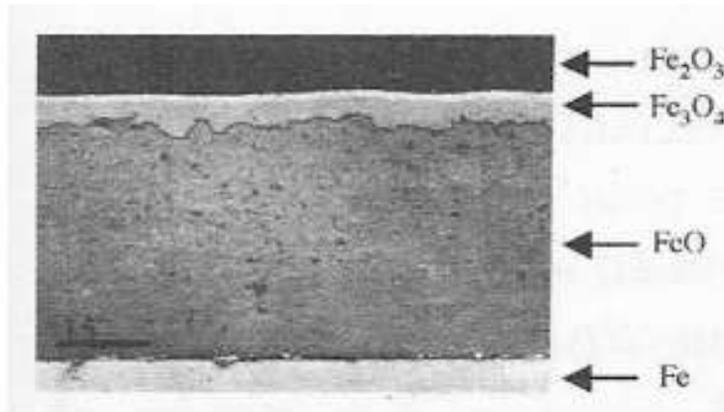


Bon

A rectifier pour l'année prochaine

Remarque 1 : L'**étanchéité** de la couche de passivation à l'eau et au dioxygène est un facteur clé dans le ralentissement du phénomène de corrosion.

La couche de « rouille » formée d'oxydes à la surface du **fer** n'est pas étanche : les pièces en fer continuent à s'oxyder malgré la présence d'oxydes en surface.

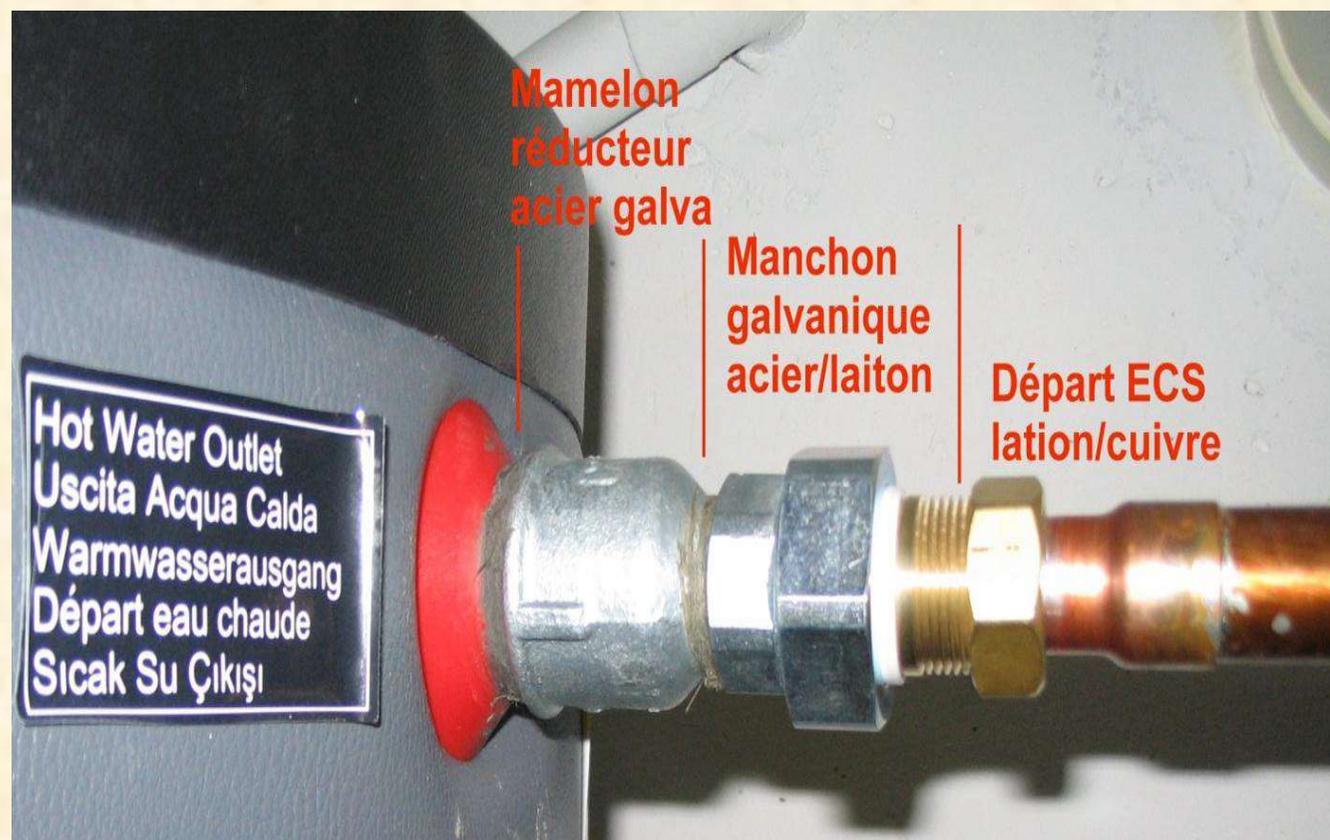


Coupe d'un morceau de fer présentant une couche d'oxyde en surface



Epave de bateau : la couche de rouille n'a pas protégé le métal en profondeur.

Exemple de corrosion Galvanique



Merci de Votre attention