

Chapitre I Dégradation chimique

I.1 Dégradation et endommagement des métaux

Les métaux se distinguent des autres matériaux par différentes propriétés avantageuses comme une bonne ductilité, une résistance élevée à la traction, une résistance élevée à la température, bonne conductibilité électrique et thermique, grande facilité de mise en œuvre etc. Leur inconvénient est leur instabilité en contact avec leur environnement (l'air et l'eau,...etc). ce qui provoque une modification de leurs propriétés et cause leur dégradation et endommagement.

Nous distinguons principalement la dégradation chimique et la dégradation mécanique :

I.2 Dégradation chimique

I.2.1 La corrosion

Le terme corrosion vient du mot latin corroder, qui signifie ronger, attaquer .La corrosion affecte la plupart des métaux usuels, elle résulte de l'interaction physico-chimique entre le matériau et son environnement entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier, sachant les métaux dans la nature sont généralement sous forme d'oxydes, de sulfures, de sels....

I.2.2 Les différents facteurs de corrosion

- **Milieu d'attaque**

Concentration du réactif

Teneur en oxygène

PH du milieu

Température

Impuretés

Particules solides

- **Nature du métal**

Composition du métal ou de l'alliage

Procédé d'élaboration

Traitements thermiques

Additions protectrices

Impuretés

- **Conditions d'emploi**

Etats de surface

Moyens de protection

Forme des pièces

Emploi d'inhibiteur

Sollicitations mécaniques

Procédés d'assemblage (soudure, brasure, etc.)

Conditions d'entretien

- **Indice du temps**

Métaux ne subissant pas le vieillissement

Tensions mécaniques

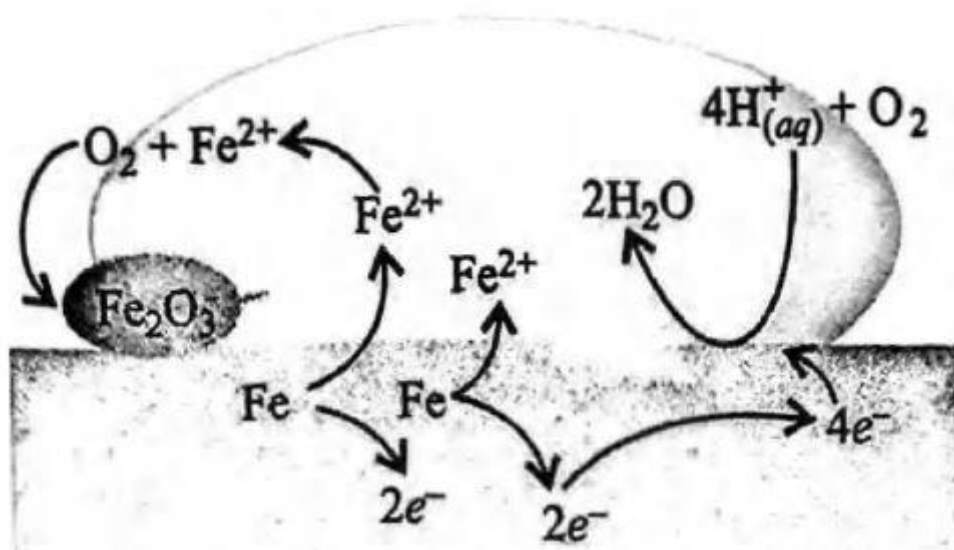
Températures

Modification des enduits de protection

Conditions d'entretien

I.2.3 La corrosion atmosphérique

La corrosion atmosphérique est définie comme le résultat de l'interaction entre un matériau et l'atmosphère naturelle environnante. Cette dernière est caractérisé par sa composition chimique et par l'ensemble des paramètres climatiques tels que les pluies, les vents, l'ensoleillement, les températures qui varient au cours du temps et suivant la région. Une concentration élevée des polluants atmosphériques a effet corrosif dans les régions industrielles fait accélérer les phénomènes de corrosion des métaux et leurs alliages.



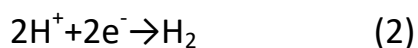
Corrosion du fer dans l'atmosphère

I.2.4 Corrosion aqueuse

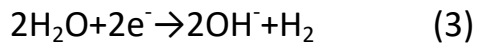
L'oxydation d'un métal, en milieu humide se traduit, la plupart du temps, par la dissolution de celui-ci dans le milieu aqueux, sous forme d'ions. Cependant, il peut y avoir formation d'un oxyde solide. La corrosion humide se produit dans un milieu conducteur d'électricité. Elle résulte de l'établissement de courants locaux dus à l'existence de piles locales, la réduction cathodique et l'oxydation anodique étant localisées en deux zones distinctes.

Les phénomènes de corrosion sont complexes. Les réactions sont fonction des concentrations des réactifs en présence, de la température, de l'état de surface des corps en présence

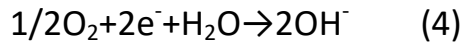
La corrosion humide est un phénomène électrochimique. Les deux réactions électrochimiques ayant lieu sur la surface du métal sont l'oxydation du métal, et la réduction de l'eau. Par exemple pour le fer, les deux réactions élémentaires sont :



La réaction de réduction de l'eau peut être écrite



Lorsque la concentration d'oxygène dissous dans l'eau est importante, il se produit aussi une réduction de l'oxygène :

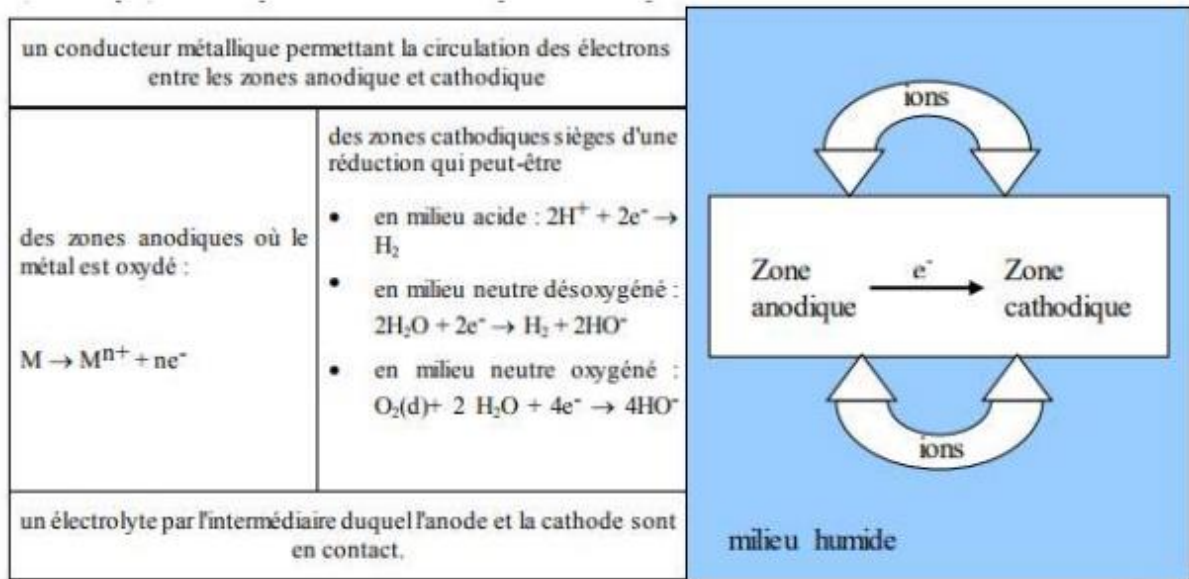


La conséquence des réactions d'oxydation anodique et réduction cathodique est la dissolution du métal sous forme d'ion, du moins lorsque le pH est assez bas pour que l'ion ferreux soit stable. Au voisinage du métal, la formation d'ions hydroxyde rend l'eau basique, ce qui provoque la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Celui-ci peut-être oxydé pour donner $\text{Fe}(\text{OH})_3$, qui peut se déshydrater pour conduire à l'oxyde de fer Fe_2O_3 . La rouille est un mélange d'hydroxydes et d'oxydes de fer.

La présence de chlorure de sodium dans l'eau de mer accélère considérablement la corrosion, d'une part à cause de la conductivité importante de l'eau salée, d'autre part à cause d'un rôle spécifique de l'ion chlorure dans la cinétique de corrosion. La corrosion peut être uniforme, c'est-à-dire se dérouler sur toute la pièce uniformément. Le plus souvent, elle est localisée



Corrosion humide pour une canalisation ayant séjourné en milieu marin



I.2.4.1 Aspects thermodynamiques

D'un point de vue thermodynamique, un métal est oxydé par l'eau si son potentiel de Nernst est inférieur à celui de l'eau. Comme tout ça dépend du pH, on utilise un diagramme potentiel pH.

I.2.4.1.1 Potentiel d'équilibre

Le potentiel d'équilibre est le potentiel d'un métal plongé dans une solution non corrosive contenant ses ions métalliques (solution de l'un de ses sels).

I.2.4.1.1.1 Potentiel de Nernst

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln [C_{ox}/C_{red}].$$

E_0 : potentiel standard de l'électrode de travail, le métal.

n : nombre d'électrons.

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

F : nombre de Faraday (96500 C/mol).

T : température absolue.

C_{Ox} et **C_{Red}** : concentration des espèces Ox et Red en solution.

Le tableau 1 suivant montre les potentiels standards de certains métaux par rapport à l'électrode standard à hydrogène.

Oxydant/Réducteur	Réaction d'oxydoréduction	$E_{ox/red}^0$ (V)
$Al_{(aq)}^{3+} / Al_{(s)}$	$Al_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow Al_{(s)}$	-1,66
$Mn_{(aq)}^{2+} / Mn_{(s)}$	$Mn_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn_{(s)}$	-1,19
$Zn_{(aq)}^{2+} / Zn_{(s)}$	$Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	-0,76
$Cr_{(aq)}^{3+} / Cr_{(s)}$	$Cr_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr_{(s)}$	-0,74
$Fe_{(aq)}^{2+} / Fe_{(s)}$	$Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe_{(s)}$	-0,44
$Cd_{(aq)}^{2+} / Cd_{(s)}$	$Cd_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd_{(s)}$	-0,40
$Ti_{(aq)}^+ / Ti_{(s)}$	$Ti_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow Ti_{(s)}$	-0,34
$Ni_{(aq)}^{2+} / Ni_{(s)}$	$Ni_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni_{(s)}$	-0,25
$Sn_{(aq)}^{2+} / Sn_{(s)}$	$Sn_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn_{(s)}$	-0,14
$Pb_{(aq)}^{2+} / Pb_{(s)}$	$Pb_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb_{(s)}$	-0,13
$Cu_{(aq)}^{2+} / Cu_{(s)}$	$Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+0,34
$Cu_{(aq)}^+ / Cu_{(s)}$	$Cu_{(aq)}^+ + 1e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+0,52
$Ag_{(aq)}^+ / Ag_{(s)}$	$Ag_{(aq)}^+ + 1e^- \rightarrow Ag_{(s)}$	+0,80
$Pt_{(aq)}^{2+} / Pt_{(s)}$	$Pt_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt_{(s)}$	+1,19
$Pt_{(aq)}^{3+} / Pt_{(s)}$	$Pt_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow Pt_{(s)}$	-1,20
$Au_{(aq)}^{3+} / Au_{(s)}$	$Au_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow Au_{(s)}$	+1,52
$Au_{(aq)}^+ / Au_{(s)}$	$Au_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow Au_{(s)}$	+1,83

I.2.4.1.2 Potentiel de corrosion (ou de dissolution)

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte quelconque, des ions métalliques vont passer en solution, c'est-à-dire que le métal se corrode et prend donc un potentiel par rapport à la solution. Ce potentiel évolue en fonction du temps pour se stabiliser à une certaine valeur appelée **potentiel de corrosion ou de dissolution**.

Ce potentiel dépend de la nature du métal, du milieu agressif, de l'état de surface, de la concentration et de la température.

Le potentiel de corrosion peut être déterminé expérimentalement par le tracé de la courbe $E = f(t)$ jusqu'à stabilisation, ou en traçant la courbe **$I = f(E)$ ou $\log(I) = f(E)$**

I.2.4.1.3 Diagrammes de Pourbaix

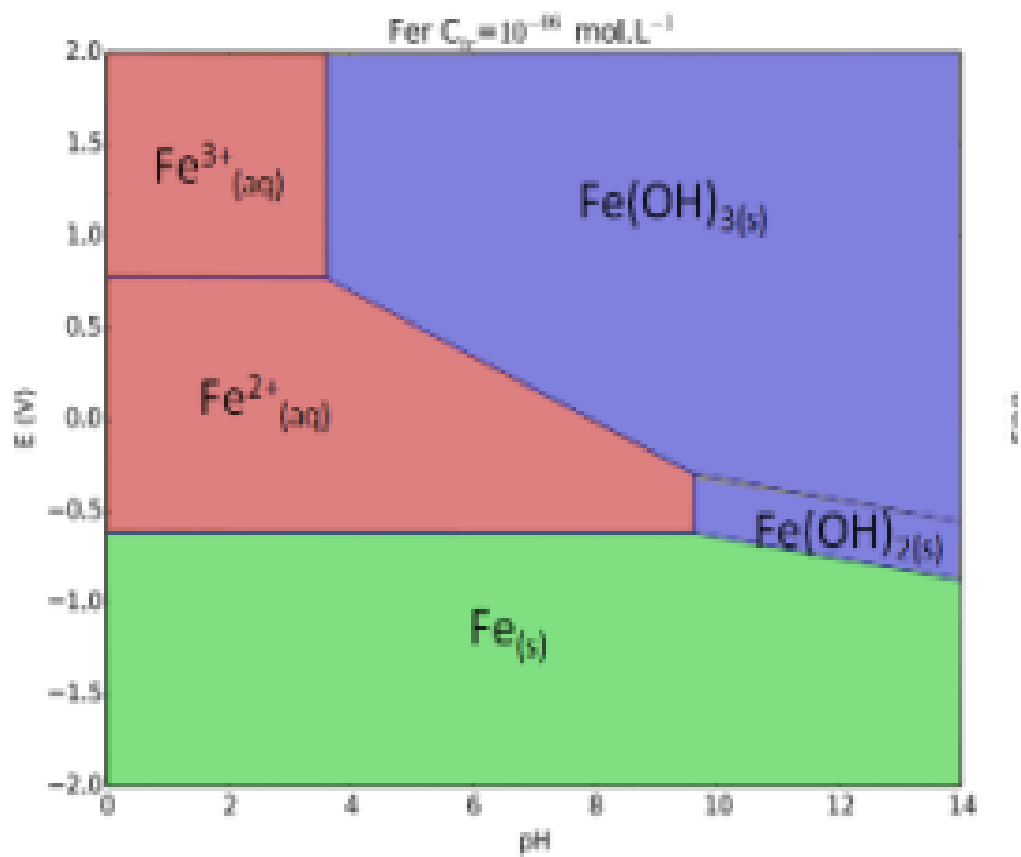
On prend une concentration de tracé de $10^{-6}M$. La convention est de prendre cette valeur car elle est définie comme le "seuil de corrosion". On considère que les espèces ioniques sont détectables à partir de cette valeur.

On voit sur l'exemple du fer que sa corrosion peut amener soit à la formation d'ions ($Fe^{2+}(aq)$, $Fe^{3+}(aq)$), soit à la formation d'oxydes solides ($Fe(OH)_2(s)$, $Fe(OH)_3(s)$). On définit alors trois domaines à partir de son diagramme E-pH :

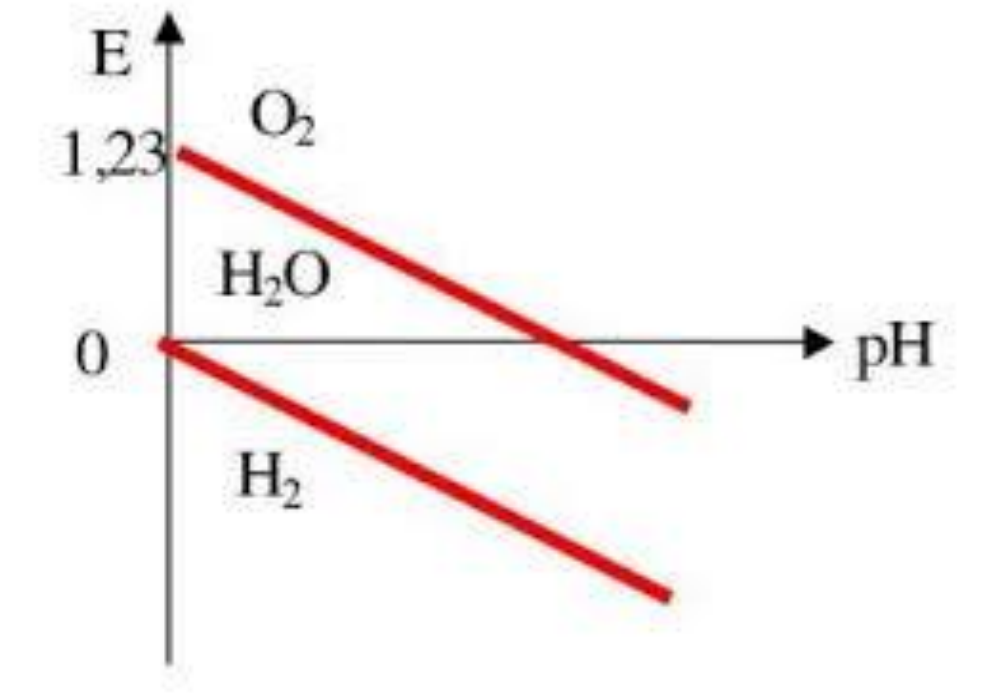
- **Domaine d'immunité** : Domaine de stabilité thermodynamique du métal, la corrosion ne peut pas se produire.
- **Domaine de corrosion** : Domaine où le métal se trouve sous forme ionique, il y a eu oxydation du métal en une espèce soluble en milieu aqueux.
- **Domaine de passivation** : Domaine où se trouvent les différentes phases condensées (oxydes et hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque extérieure

Cependant, la thermodynamique nous dit seulement si une réaction est possible, elle ne nous dit pas si elle va effectivement se faire et avec quelle vitesse elle se produit. En effet, c'est la cinétique au travers des courbes

intensité-potentiel correspondant à l'oxydation du métal et à la réduction de l'espèce oxydante qui nous donnera ces informations.



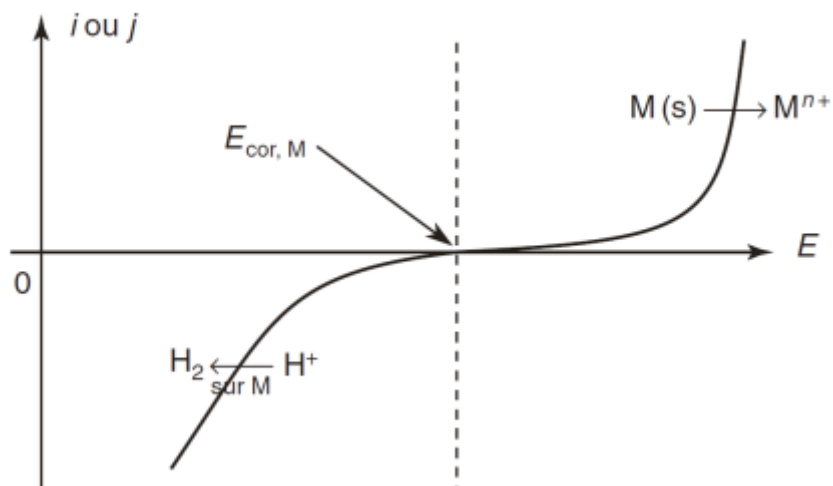
Diagrammes de Pourbaix du fer



Diagrammes de Pourbaix de l'eau

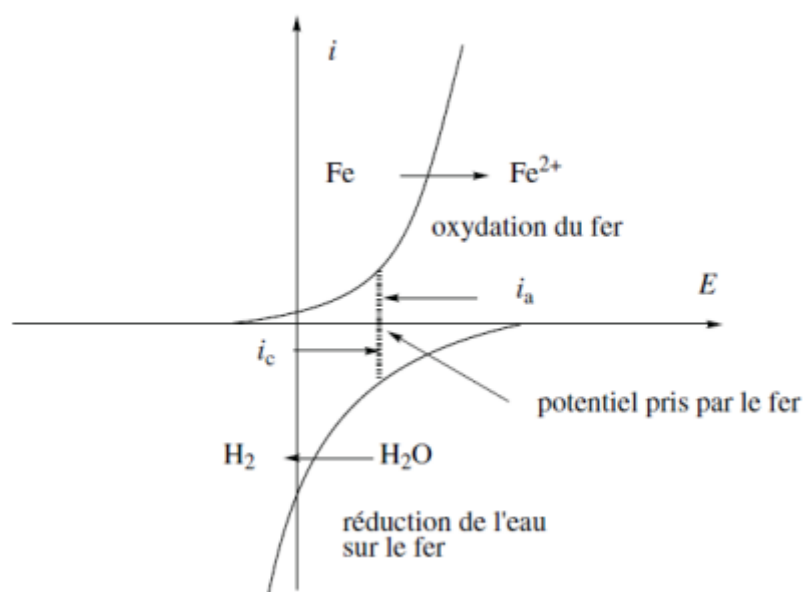
I.2.4.2 Aspects cinétiques

Pour la cinétique, on va utiliser des courbes intensité potentiels. Elles nous indiquent la vitesse de réaction car le courant est lié au nombre de charges échangé et donc à l'avancement de la réaction. Tout d'abord, un métal, placé dans un électrolyte (ici l'eau) constitue une électrode. Le potentiel de cette électrode à courant nul est appelé potentiel de corrosion ou potentiel mixte.

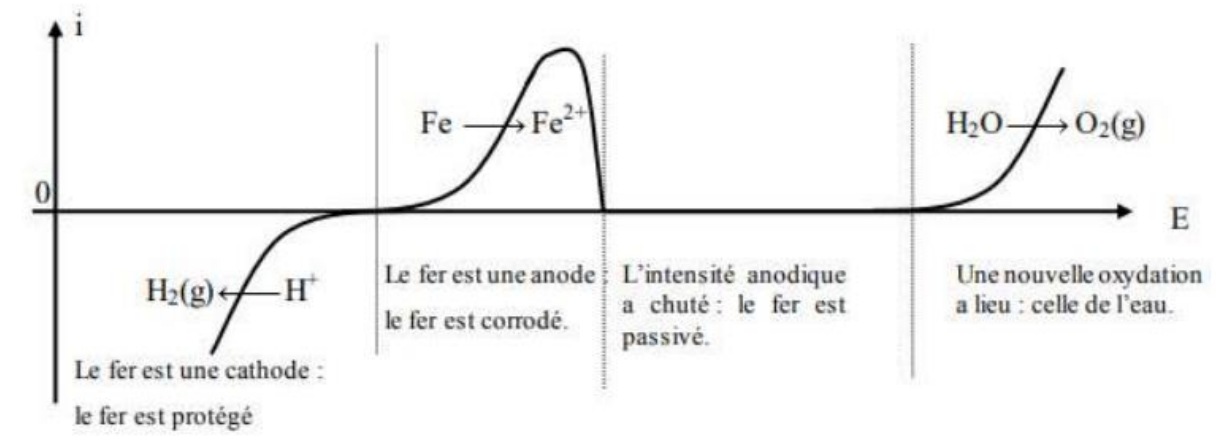


Cependant, bien que le courant total soit nul, il y a sur le métal des zones d'oxydation et de réduction. On peut alors tracer sur un diagramme les parties anodique et cathodiques seuls. On a alors le potentiel de corrosion qui correspond au potentiel où les courants anodiques et cathodiques sont égaux.

Pour le fer, on observe que la cinétique est en accord avec la thermodynamique. En effet, on remarque que la courbe d'oxydation du fer est à gauche de celle de réduction de l'eau sur le fer. Ainsi, il va y avoir corrosion.



La courbe intensité-potentiel du fer dans un milieu acide sulfurique dilué a l'allure suivante :



Courbe intensité-potentiel du fer en solution acide dilué

I.2.4.3 Type de corrosions humides

a)Corrosion uniforme

Les processus électrochimiques individuels se produisent uniformément sur toute la surface considérée. Cela implique homogénéité de la surface, de la composition du métal, de la température, de la solution corrosive...

La corrosion uniforme se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement)



Corrosion uniforme

b)La Corrosion différentielle

Le phénomène de corrosion différentielle a lieu dès lors qu'on est en présence d'inhomogénéité. Celles-ci peuvent être de deux natures :

- Un milieu corrosif inhomogène qui peut par exemple venir d'un gradient de concentration en espèce oxydante ou encore d'un gradient de température.
- Une pièce métallique inhomogène, soit par l'existence de zones fragilisées par contraintes mécaniques soit tout simplement par le contact de différents métaux. Dans ce second cas, on parle de corrosion galvanique

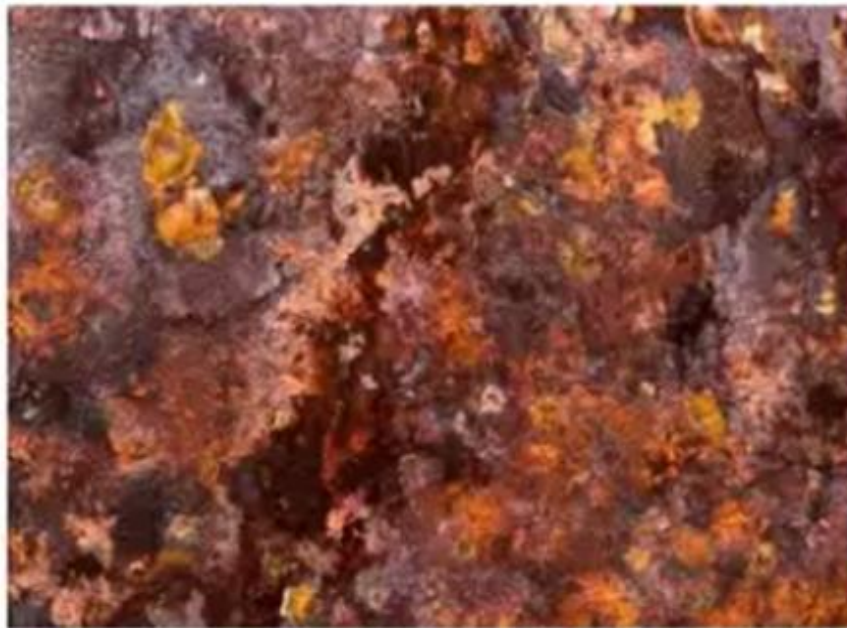
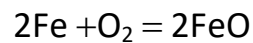


Corrosion différentielle

I.2.5 La corrosion sèche

C'est la corrosion en absence d'eau. Elle se manifeste par une attaque directe du métal lorsqu'il est en contact avec des gaz atmosphériques secs. Au cours de cette corrosion l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se produisent en un seul acte. L'action de l'oxygène reste l'exemple typique de la corrosion chimique.

Exemple :



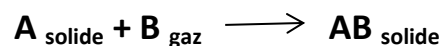
corrosion sèche d'un métal



Corrosion sèche du cuivre

La corrosion sèche se produit dans une atmosphère agressive non conductrice d'électricité. Ce milieu peut être constitué d'oxygène, d'air sec, de gaz sulfureux, de vapeurs nitreuses... etc.

- L'absence d'électrolyte et la relative lenteur des phénomènes qui en découle imposent, pour que ce type de corrosion soit actif, une température élevée. On parle ainsi souvent de corrosion à haute température (« high temperature corrosion »), d'oxydation thermique (« thermal oxidation »).
- L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :



Le gaz considéré est souvent de l'oxygène mais d'autres gaz tels que : Cl_2 , Br_2 ,

SO_2 ou H_2S doivent aussi être pris en considération. Ce type de corrosion se produit principalement au niveau des fours, des chaudières et des turbines à gaz.

Les effets négatifs et même catastrophiques de ces phénomènes de corrosion peuvent se manifester sous plusieurs formes : la diminution du transfert de

chaleur dans les installations, la présence de fissures entraînant la détérioration de l'équipement, Le coût de ces altérations et les temps d'arrêt liés aux opérations de réparation sont donc très élevés etc.

I.2.6La corrosion à haute température est la dégradation des métaux par l'environnement à haute températures (supérieure à 500 °C). C'est un phénomène complexe qui a lieu dans les moteurs, chaudières et réacteurs. Les gaz de combustion ont en effet une composition complexe du fait de la composition du combustible et de l'air : N_2 , O_2 , CO_2 et H_2O , mais bien souvent également S_2 , SO_2 , Cl_2 , $NaCl$ et divers oxydes ($V_2O_5...$).

On distingue alors deux types de dégradations :

La corrosion dite « sèche », qui résulte de l'oxydation du métal par les gaz (O_2 , S_2 , SO_2 , H_2O , CO_2) ; on parle aussi d'oxydation à haute température ;

La corrosion dite « chaude », ou « fluxage », qui résulte d'une dissolution de l'oxyde par des sels fondus (Na_2SO_4) et oxydes qui se déposent (il peut aussi y avoir une fusion eutectique, mécanisme similaire au sel sur la glace).

La corrosion à haute température est la dégradation des métaux par l'environnement à haute températures (supérieure à 500 °C).