

I.1. Définition

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue. [1]

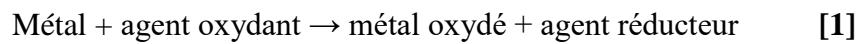
I.2. Aspect économique de la corrosion

Les effets directs ou indirects de la corrosion sont résumés ci-après :

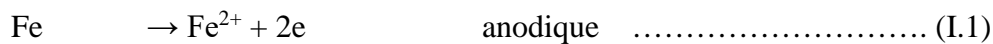
- coût des pièces à remplacer, des réparations à effectuer,
- coût de l'entretien et du contrôle (mise en peinture, protection cathodique),
- coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles,
- augmentation des coefficients de sécurité,
- contamination du produit par les produits de corrosion,
- arrêt de production. [2]

I.3. Réaction de corrosion

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant selon la réaction :



Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles : la réaction Partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique, et la réaction partielle de réduction ou Réaction partielle cathodique:



I.4. Processus de la corrosion

Suivant la nature du milieu environnant et de la température, la corrosion est dite humide ou sèche. Dans le premier cas, le milieu est constitué par un liquide généralement électrolytique; la température est modérée. Dans le second cas, il est constitué par des vapeurs et des gaz au-dessus de leur point de rosée; la température est souvent élevée (> 200°C).

Signalons finalement l'existence d'une corrosion particulière appelée corrosion bactérienne au cours de laquelle interviennent des organismes vivants de différentes espèces.

Ce processus concerne essentiellement l'attaque bactérienne des canalisations ou réservoirs enterrés ainsi que les structures métalliques immergés dans l'eau de mer. [4-5]

I.4.1. Corrosion humide

La corrosion humide est la plus rencontrée dans l'industrie du gaz et du pétrole ainsi que dans l'industrie pétrochimique. Elle est responsable de la dégradation des structures métalliques en contact avec tout milieu susceptible de contenir de l'eau.

La corrosion humide fonctionne comme une pile électrochimique et doit donc réunir simultanément quatre facteurs pour pouvoir se déclencher:

- ✓ **Une anode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction d'oxydation entraînant une dissolution de cette partie sous forme de cations positifs dans le milieu aqueux,
- ✓ **Une cathode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction de réduction d'une espèce contenue dans l'électrolyte (dégagement d'hydrogène par réduction d'ions H^+ , formation d'eau par réduction de l'oxygène en milieu acide, formation d'ions OH^- par réduction de l'oxygène en milieu basique, dépôt d'un métal par réduction d'un de ses cations...),
- ✓ **Un conducteur électrique** : qui puisse véhiculer les électrons libérés de l'anode vers la cathode. Ce rôle est assuré par le métal lui-même,
- ✓ **Un conducteur ionique** : qui puisse permettre la migration des cations libérés de l'anode vers les anions libérés à la cathode pour assurer la neutralité électrique et fermer le circuit électrique. Ce rôle est joué par le milieu électrolytique lui-même. [3-6]

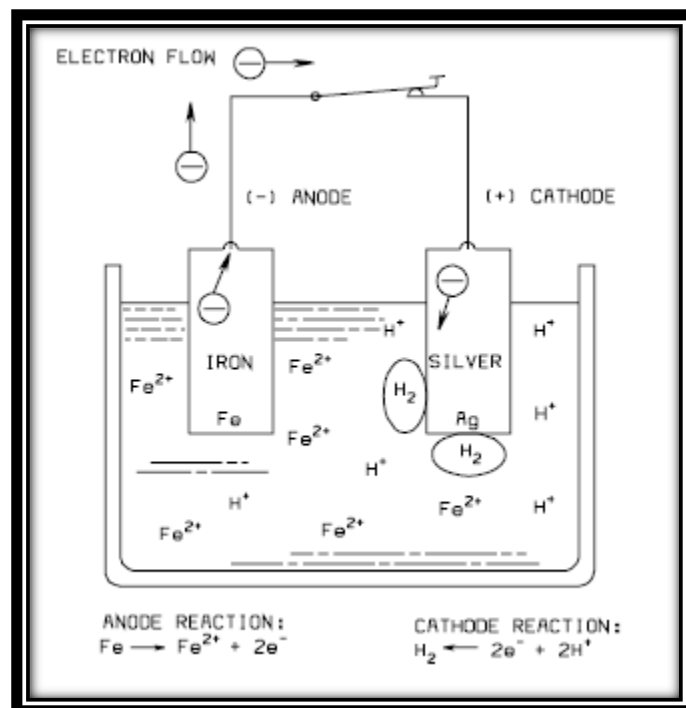
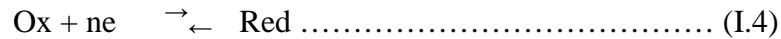


Fig.I.1 : Corrosion électrochimique [4]

• **Le potentiel d'électrode :**

Le phénomène de base des réactions électrochimiques est un échange d'électrons entre ions. La notion d'oxydation a été généralisée et interprétée aujourd'hui comme une perte d'électrons, et la réduction comme un gain d'électrons :



Avec

Ox : forme oxydée.

Red : forme réduite.

Ainsi, lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution liquide conductrice, il susceptible de se dissocier spontanément en ions, il se trouve porté à un potentiel correspondant à l'équilibre de dissolution. Ce potentiel de dissolution dépend :

- ✓ de la nature du métal, de son état métallurgique, de son état de surface,
- ✓ de la nature de la solution, et en particulier de la concentration du soluté,
- ✓ de la température.

Si l'on prend la précaution d'utiliser une solution d'un sel du métal à une concentration et une température définies, la valeur obtenue est caractéristique du métal. Si la solution à une concentration normale, le potentiel est appelé potentiel normal d'électrode. [7]

I.4.2. Corrosion sèche

À température élevée, par contre, sous conditions de corrosion sèche, les cations et les anions diffusent plus facilement à travers un film compact. Le film croît progressivement, avec une vitesse égale à la vitesse de corrosion. La figure ci-dessous schématise la réaction d'un métal avec l'oxygène, dans cette situation, le métal s'oxyde à l'interface métal-oxyde et les cations diffusent vers l'extérieur du film.

À la surface extérieure, l'oxygène se réduit en anions O^{2-} qui diffusent vers l'interface métal-oxyde. Les électrons libérés à l'interface métal-oxyde doivent traverser le film d'oxyde avant de réagir à la surface extérieure. On peut considérer la surface extérieure du film comme cathode, la surface intérieure comme anode. Contrairement aux piles électrochimiques classiques, l'oxyde est ici simultanément électrolyte et conducteur électronique. [2]

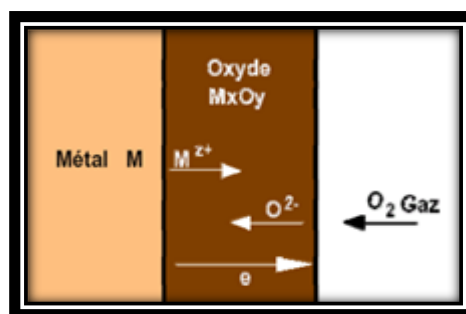


Fig.I.2 : Corrosion sèche [2]

I.4.3. Corrosion bactérienne (corrosion biochimique)

Ce processus concerne essentiellement l'attaque bactérienne des canalisations ou réservoirs enterrés : ces bactéries utilisent quelques éléments chimiques se trouvant dans le matériau pour le transformer en ion métallique ou sécrètent des produits chimiques qui sont agressifs vis à vis du métal. [8]

- Deux types de bactéries sont particulièrement bien connus :

- **bactéries sulfato-réductrices** : Ces sont des bactéries anaérobies réductrices de sulfates, qui donnent des sulfures suivant la réaction :



(Production de sulfures et d'hydrogène sulfuré)

L'hydrogène est fourni par des plages cathodiques ou les composés organiques de l'environnement,

- **bactéries oxydant le soufre** : Ces bactéries aérobies sont capables d'oxyder le soufre des composés soufrés suivant la réaction :



On les retrouve dans les gisements de pétrole et dans les égouts où elles attaquent rapidement le ciment.

- Le développement de ce type de corrosion dépend :
 - du pH,
 - de la température,
 - de la teneur en oxygène dissous. [2]

I.5. Les facteurs de la corrosion

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs, et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.1).

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-Concentration de réactif -Teneur en oxygène -pH du milieu -Température -Pression -Présence de bactéries	-Composition de l'alliage -Procédé d'élaboration -Impuretés -Traitement thermique -Traitement mécanique	-Etat de surface -Forme des pièces -Emploi d'inhibiteur -Procédés d'assemblage	-Vieillessement -Tension mécaniques -Modification des revêtements protecteurs.

Tableau. I.1 : Les principaux facteurs de la corrosion [9]

I.6. Les différents types de la corrosion

I.6.1. Corrosion généralisé (corrosion uniforme)

Elle est due à une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée. Sa vitesse est généralement facile à prévoir avec une précision suffisante pour déterminer la durée de vie probable d'un appareil

$$\text{Taux de corrosion en (mm/an)} = \frac{\text{Masse perdue (mg)} \times 87,6}{\text{Surface (mm}^2\text{)} \times \text{densité (g/cm}^3\text{)} \times \text{temps (heures)}} \dots\dots\dots(\text{I.7})$$

• Classification :

Taux de corrosion	Tenue
< 0,05 mm/an	Excellente
0,05 à 0,130 mm/an	Bonne
0,130 à 1,25 mm/an	Satisfaisante
> 1,25 mm/an	Non satisfaisante

Tableau. I.2 : Classification du taux de corrosion [2]

I.6.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée est définie comme étant une attaque qui se déroule en un milieu spécifiquement anodique d'une surface d'un matériau. Dans ce cas de réaction, on distingue clairement les zones anodiques et cathodiques. [10]

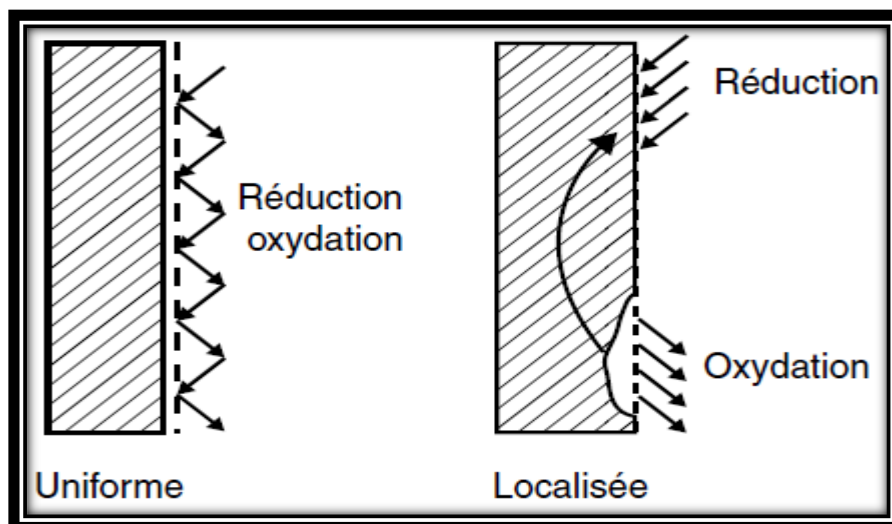


Fig.I.3 : Corrosion uniforme et corrosion localisée d'un métal [2]

Ainsi les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories les plus courants en pratique [1]:

- Corrosion galvanique : entre deux métaux différents plongés dans un électrolyte, où il existe une différence de potentiel. Si ces métaux sont en contact (c'est-à-dire connectés électriquement), un courant électrique s'établit. Le métal le moins noble joue le rôle d'anode et se corrode (figure I.4.1), [2]
- Corrosion caverneuse qui est observée lorsqu'il y a infiltration d'une solution entre deux parties d'un assemblage (figure I.4.2),
- Corrosion par piqûres est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur de matériau à partir d'une ouverture de faible surface (figure I.4.3),
- Corrosion sélective est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse (figure I.4.4),
- Corrosion intergranulaire est une attaque sélective aux joints de grains (figure I.4.5),
- Corrosion-érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement rapide d'un fluide (figure I.4.6),
- Corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique (figure I.4.7),
- Corrosion fatigue est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en générale transgranulaire (figure I.4.8),

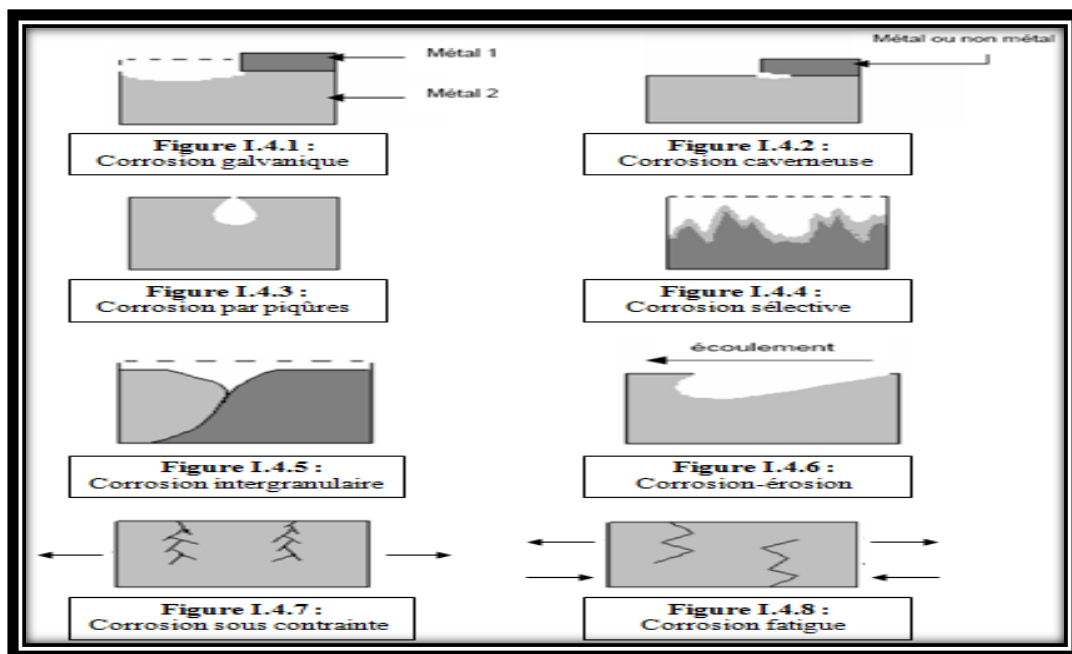


Fig.I.4 : Les différents types de corrosion localisée [1]

I.7. La protection des métaux contre la corrosion

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification. En d'autres mots, on doit prendre en considération la corrosion depuis le début d'un projet et jusqu'à sa réalisation. Il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet. En plus, la solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement naturel et doit permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

La lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes :

- ✓ Prévention par une forme adaptée des pièces,
- ✓ Prévention par un choix judicieux des matériaux,
- ✓ Protection par revêtements,
- ✓ Protection par inhibiteurs,
- ✓ Protection électrochimique. [11]

I.7.1. Prévention par une forme adaptée des pièces

En donnant une forme adaptée aux objets, on peut diminuer les risques de corrosion car la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante. Les exemples suivants illustrent ces propos.

a- Zones humides : En industrie chimique, il faut assurer une vidange complète des récipients pendant la phase de non exploitation. La diminution du risque de corrosion à l'intérieur d'un réacteur chimique, pendant les temps morts, est schématisée par une vidange incomplète (a), favorisant la corrosion et une vidange complète (b), diminuant le risque de corrosion.



Fig.I.5 : Vidange incomplète (a), et incomplète (b) du récipient

b- Contraintes : La distribution des contraintes dans une pièce influence sa sensibilité à la corrosion sous contrainte. Une forme arrondie au voisinage de la tête d'un boulon évite la concentration des contraintes (figure I.6). L'usinage introduit souvent des contraintes résiduelles dans les pièces, un traitement thermique adéquat permet alors de les réduire, indépendamment de la forme.

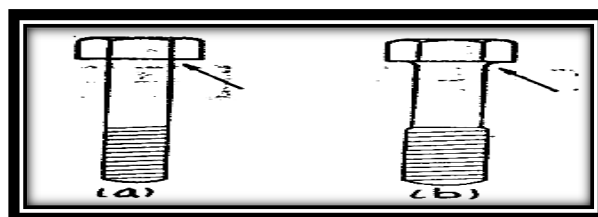


Fig.I.6 : Diminution du risque de corrosion sous contrainte d'un boulon, contrainte locale élevée (a) et contrainte locale peu élevée (b)

c- Ecoulement des fluides : Une conception judicieuse de l'écoulement des fluides réduit le risque de corrosion par érosion et de corrosion par cavitation. Il faut éviter les changements brusques de direction. Le rayon du coude d'une conduite doit être supérieur à 3 fois son diamètre (figure I.7).

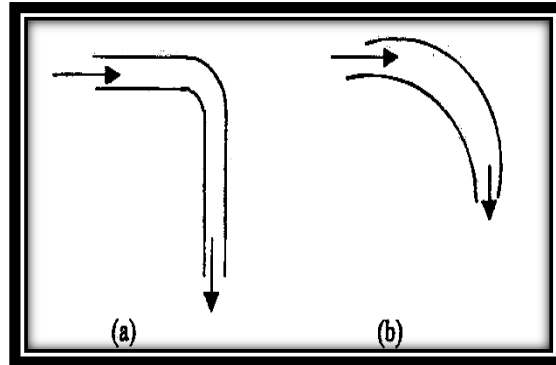


Fig.I.7 : Diminution du risque de corrosion-érosion d'un coude. Risque plus élevé pour (a) que pour (b) [11]

I.7.2. Prévention par le choix du matériau

Le choix du matériau doit principalement tenir en compte de l'influence défavorable et des conditions de fonctionnement. Il n'existe pas de métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais on connaît uniquement des matériaux résistants à la corrosion dans certains milieux agressifs. Le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi d'autres dans le choix des matériaux, bien qu'il s'avère souvent déterminant. La résistance à la corrosion est une propriété du système métal-milieu et non du métal seul.

I.7.3. Protection par revêtements

Les revêtements constituent une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Leur efficacité dépend de leur propre comportement vis-à-vis du milieu agressif ainsi que de l'intégrité du revêtement. [2] On distingue :

A/ Protection par revêtements métalliques :

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat on distingue deux types de revêtements métalliques :

- ✓ ceux plus nobles que le substrat cathodique,
- ✓ ceux moins nobles que le substrat anodique.

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier, contrairement au zinc, au cadmium ou l'aluminium. Dans les deux cas, la couche forme une barrière entre le métal de base et le milieu corrosif. Par contre, la différence se remarque à partir des pores par exemple. Un revêtement plus noble corrode localement le substrat qui joue le rôle d'anode (figure I.8.a). Les revêtements plus nobles que le substrat donc ne contenir aucun défaut.

En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat (figure I.8.b), le phénomène s'inverse. Le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat cathode, reste protégé. En plus, il faut noter que la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur.

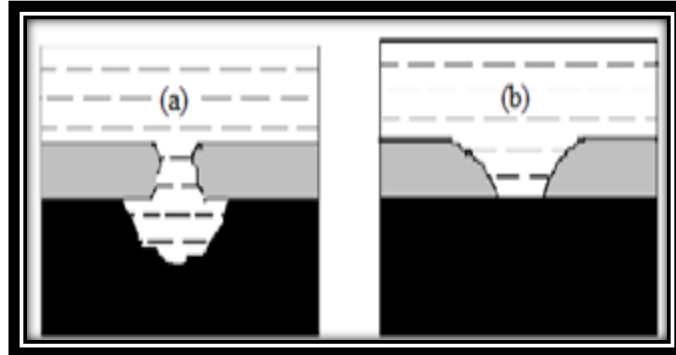


Fig.I.8 : Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins nobles (b) que le substrat

B/ Protection par revêtements organiques

Ils forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et on les classe en trois familles :

- ✓ Revêtements en bitumes,
- ✓ Revêtements polymériques,
- ✓ Peintures et vernis. [11]

I.8.4. Protection par inhibiteurs

Il s'agit de substances qui, ajoutées en très petite quantité dans le milieu corrosif diminuent son agressivité vis-à-vis du métal. Il est possible de distinguer :

•inhibiteurs d'adsorption

Il s'agit d'inhibiteurs filmant qui s'adsorbe à la surface pour donner un film protecteur. Ces sont des substances organiques du type monoamines ou polyamines,

•poisons contrôlant le dégagement cathodique

Certaines substances tels les ions arsenic, bismuth et antimoine retardent le dégagement d'hydrogène et peuvent dans certains cas être utiles pour inhiber la corrosion,

•suppresseurs d'oxygène

Ils enlèvent l'oxygène dissous contenu dans les solutions (sulfite de sodium, hydrazine),

•Inhibiteurs oxydants

Il s'agit des chromates, des nitrites, des sels ferriques, etc. Ces substances élèvent le potentiel de corrosion dans la zone de passivation. Les phosphates nécessitent de l'oxygène dissous pour avoir une action efficace. [2]

I.8.5. Protection électrochimique (cathodique)

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. En pratique, cette méthode sert surtout

à protéger les structures lourdes en acier, telles que les conduites enterrées. [12]

Pratiquement deux possibilités sont utilisées :

- **protection cathodique par courant imposé**, utilisant un générateur extérieur au système métal/solution qui débitera un courant continu, de sens tel que dans la solution il "sortira" d'une pièce anodique appelée déversoir pour pénétrer dans le métal à protéger et le rendre cathodique.

- **protection cathodique par anode sacrificielle ou anode galvanique**, dont le métal est relié électriquement avec un autre métal moins noble que lui, c'est-à-dire dont le potentiel dans la solution est plus négatif. Ce métal moins noble va se dissoudre par oxydation en émettant dans le sol un courant qui viendra protéger la structure. [13]

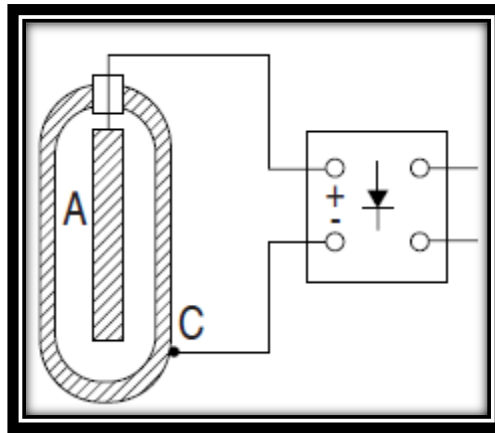


Fig.I.9 : Schéma de protection cathodique d'un réservoir par courant imposé

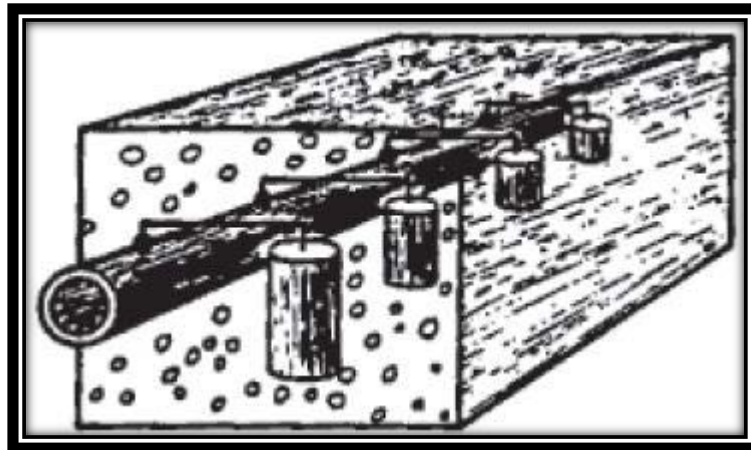


Fig.I.10 : Schéma de protection cathodique d'une canalisation enterrée par anodes sacrificielles [2]