

# Chapitre 1

## Introduction

MSE 311  
Corrosion

1. Introduction
2. Loi de Faraday
3. Systèmes de corrosion

# Définitions de la corrosion

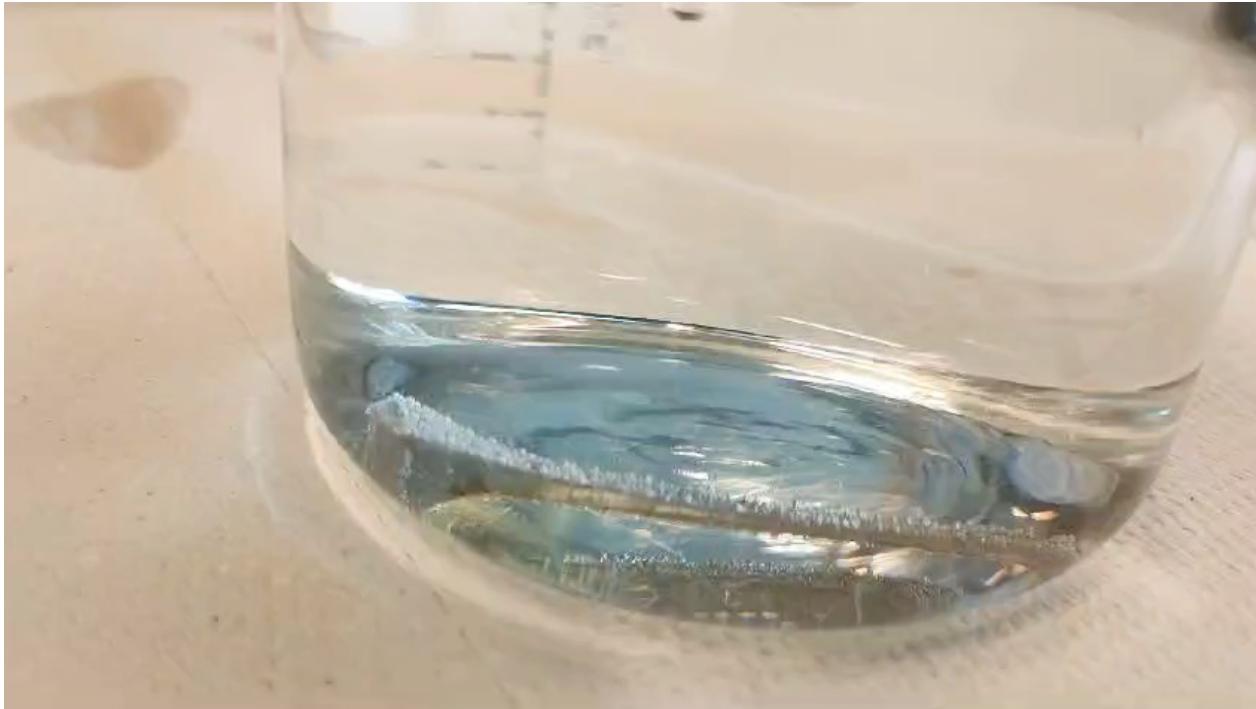
- Dégradation d'un matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement.
- Réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement.



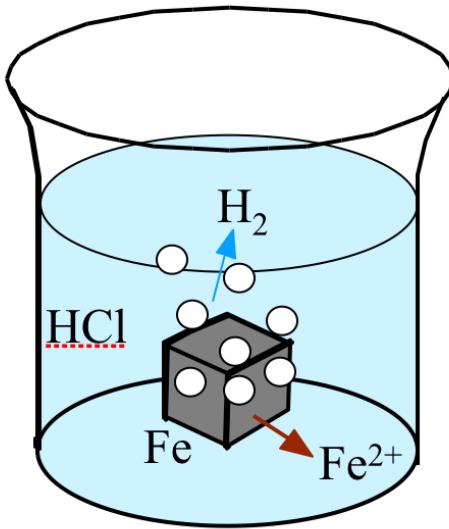
# Exemples de phénomènes de corrosion

- Transformation de l'acier en rouille
- Fissuration du laiton en présence d'ammoniaque
- Oxydation d'un contact électrique en cuivre
- Fragilisation par l'hydrogène d'un acier à haute résistance
- Corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz
- Gonflement du polyéthylène en contact avec un solvant
- Dégradation du PVC par les rayonnements ultraviolets
- Attaque d'un tuyau en nylon par un acide oxydant
- Attaque de briques réfractaires par les laitiers
- Attaque d'un verre minéral par une solution alcaline

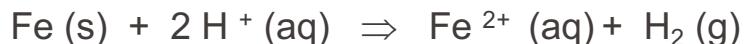
# Clou en efr immergé dans une solution acide chlorhydrique



# Corrosion du fer en milieu acide

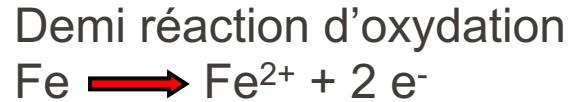
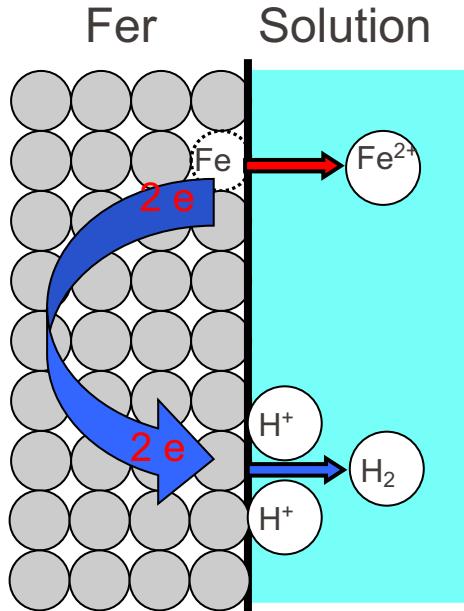


- Immersion d'un cube en fer dans de l'acide chlorhydrique HCl (dissocié en ions  $H^+$  et  $Cl^-$ )
- Apparition de bulles (formation d'hydrogène gazeux) et mise en solution des ions  $Fe^{2+}$  (coloration jaunâtre de la solution).

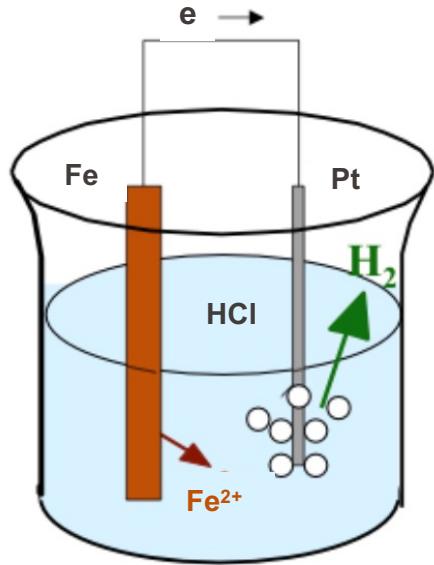


# Réactions électrochimiques dans la corrosion acide du fer

- Grâce à la conductivité électronique du métal, les demi-réactions cathodique (réduction de l'agent oxydant  $H^+$ ) et anodique (oxydation du métal, ici le fer) peuvent se produire à différents endroits de la surface.



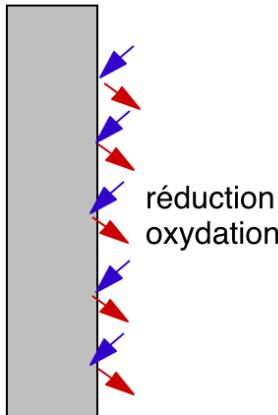
# Cellule de corrosion Fe-Pt en acide chlorhydrique



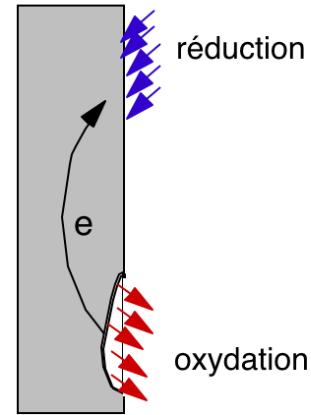
- L'ion hydronium se décharge plus facilement sur le platine que sur le fer.
- Si on immerge en solution une électrode en fer couplée à une électrode en platine, les bulles d'hydrogène se formeront sur cette dernière et un courant électrique circulera entre les deux électrodes.



# Corrosion uniforme et corrosion localisée d'un métal



Corrosion uniforme



Corrosion localisée

- Une surface peut apparaître corrodée de façon uniforme ou seulement à certains endroits (corrosion localisée).
- Cependant, les mécanismes électrochimiques sont les mêmes. Seule la distance entre sites anodiques et cathodiques diffère, suite à une inhomogénéité de surface par exemple.

- Ions dissous

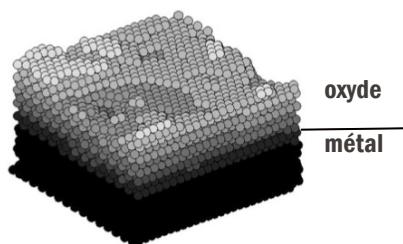
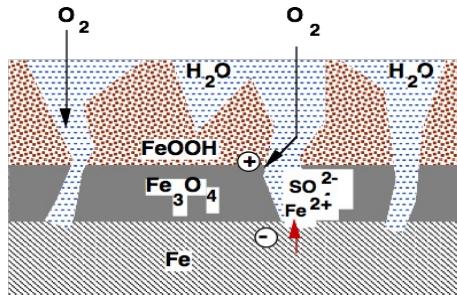
- Exemple: corrosion acide du fer  $\rightarrow \text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$

- Films non compacts

- Exemple: rouille

- Films compacts

- Exemple: film passif en milieu aqueux



1. Introduction
2. **Loi de Faraday**
3. Systèmes de corrosion

- Réaction partielle d'oxydation d'un métal (exemple du Fer) :



- Le taux d'oxydation du fer correspond à un flux d'électrons, c.à.d à un courant  $I$ .  
On peut alors écrire la loi de Faraday:

$$I = n F dn_m/dt$$

$I$  : le courant en Ampères

$n$  : le coefficient stœchiométrique des électrons dans la réaction

$F$  : la constante de Faraday (96485 C/mol)

$dn_m/dt$  : la vitesse d'oxydation du fer en mol/s

- Souvent on définit  $I = dQ/dt$  ( $Q$  la charge électrique) et la loi de Faraday prend alors la forme  $Q = n F n_m$  avec  $n_m$  nombre de moles de substance (dans ce cas, le fer) ayant réagi.

- Il existe plusieurs façons d'exprimer la vitesse de corrosion :
  - comme un nombre de moles par unités de surface et de temps (on parle de vitesse de corrosion  $v_{cor}$ )
  - comme une masse par unités de surface et de temps
  - comme épaisseur corrodée par unité de temps
  - comme une densité de courant  $i$  (courant  $I$  par unité de surface)
- La loi de Faraday s'exprime alors:

$$i = n F v_{cor}$$

# Unités de mesure de la vitesse de corrosion

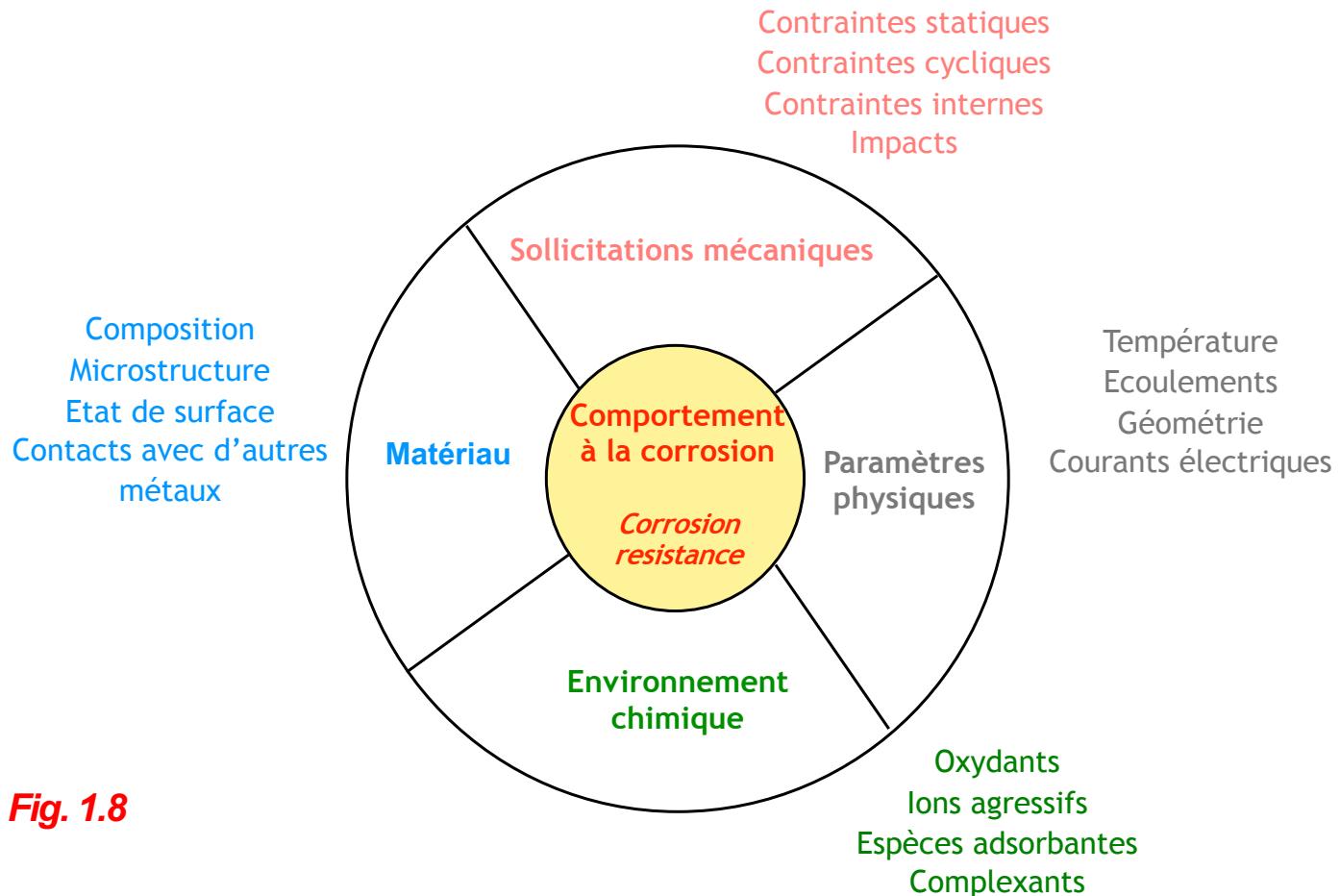
	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	$\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$	$\frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$	$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^2 \text{j}}$	$\frac{\text{mm}}{\text{an}}$
$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}$	1	$10^{-4}$		$9.65 \times 10^4 n$	$9.65 \times 10^6 n$	$8.64 \times 10^5 M$
$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}}$	$10^4$	1		$9.65 \times 10^8 n$	$9.65 \times 10^{10} n$	$8.64 \times 10^9 M$
$\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$	$\frac{1.04 \times 10^{-5}}{n}$	$\frac{1.04 \times 10^{-9}}{n}$	1		100	$8.96 \frac{M}{n}$
$\frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$	$\frac{1.04 \times 10^{-7}}{n}$	$\frac{1.04 \times 10^{-11}}{n}$	0.01		1	$8.96 \times 10^{-2} \frac{M}{n}$
$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^2 \text{j}}$	$\frac{1.16 \times 10^{-6}}{M}$	$\frac{1.16 \times 10^{-10}}{M}$	$0.112 \frac{n}{M}$	$11.2 \frac{n}{M}$	1	$\frac{3.65 \times 10^{-2}}{\rho}$
$\frac{\text{mm}}{\text{an}}$	$3.17 \times 10^{-5} \frac{\rho}{M}$	$3.17 \times 10^{-9} \frac{\rho}{M}$	$3.06 \frac{n \rho}{M}$	$306 \frac{n \rho}{M}$	$27.4 \rho$	1

$M$  = masse atomique en g/mol,  $\rho$  = masse volumique en g/cm<sup>3</sup>,  $n$  = nombre de charges (adimensionnel)

Fig. 1.4

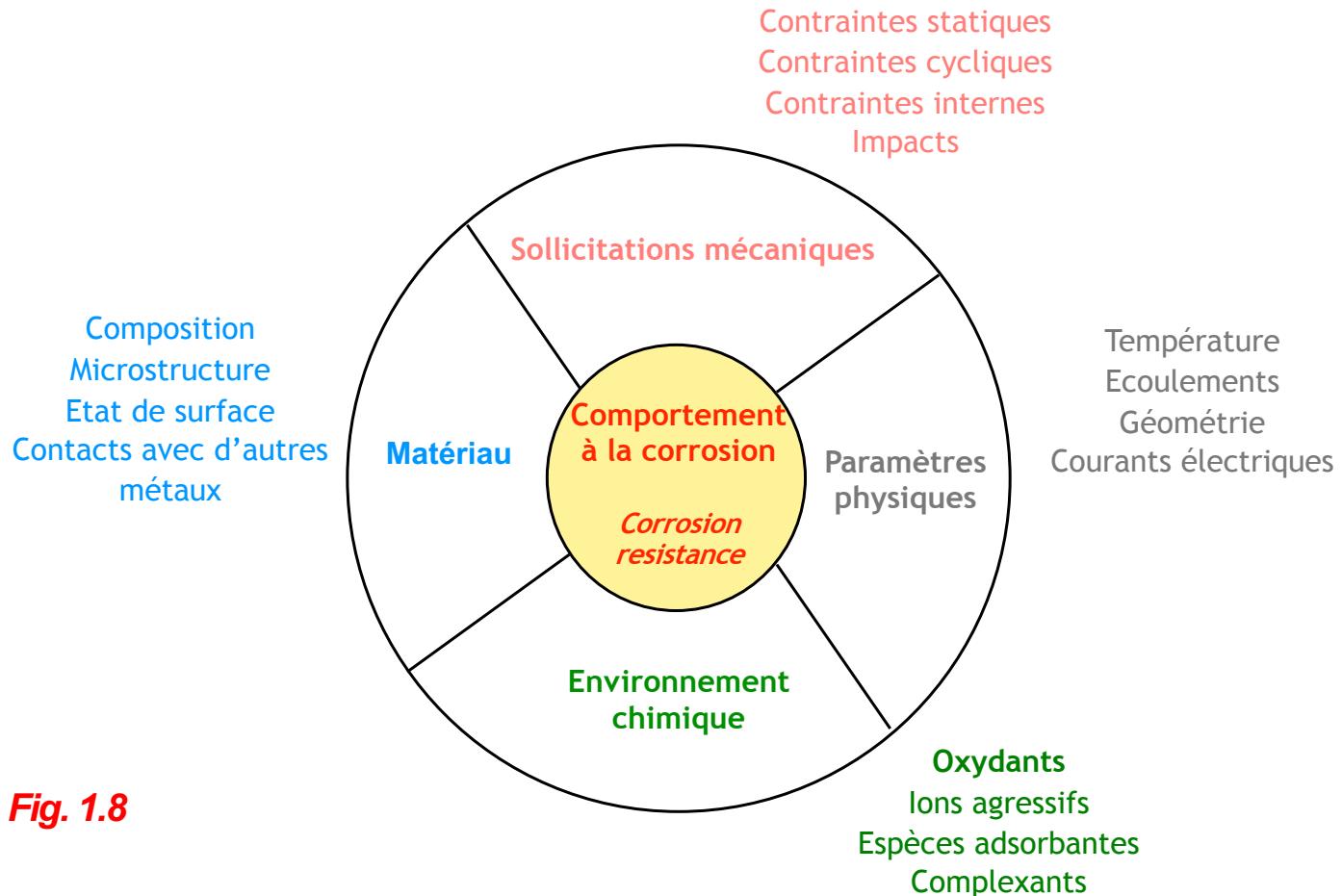
1. Introduction
2. Loi de Faraday
3. **Systèmes de corrosion**

# Système de corrosion



**Fig. 1.8**

# Système de corrosion



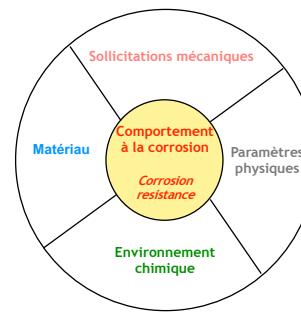
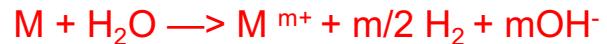
**Fig. 1.8**

# Oxydants

- Réactions partielles pour les protons solvatés et l'eau :

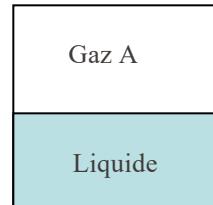


- En principe, l'équation b) représente la même réaction que a), ce en tenant compte de l'équilibre  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ .
- Réactions globales de corrosion du métal M :



# Oxydants (suite)

- L'oxygène est dissout dans l'eau selon la loi de Henry :



$$c_A = k P_A$$



$c_A$  : la concentration de A dissoute dans le liquide

$P_A$  : la pression partielle de A dans le gaz

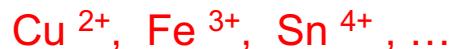
$k$  : la constante de Henry,  $f(T, \text{autres solutés})$

- La concentration en oxygène dans l'eau à 25°C et avec une pression  $P_{O_2}$  de 0.2 bars vaut environ  $2 \cdot 10^{-4}$  M.
- les réactions partielles sont:
 
$$O_2 + 4 H^+ + 4 e \rightarrow 2 H_2O \quad \text{pH acide}$$

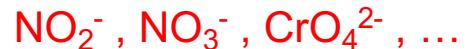
$$O_2 + 2 H_2O + 4 e \rightarrow 4 OH^- \quad \text{pH neutre et basique}$$
- Les réactions globales de corrosion du métal M sont :



- Les cations métalliques :



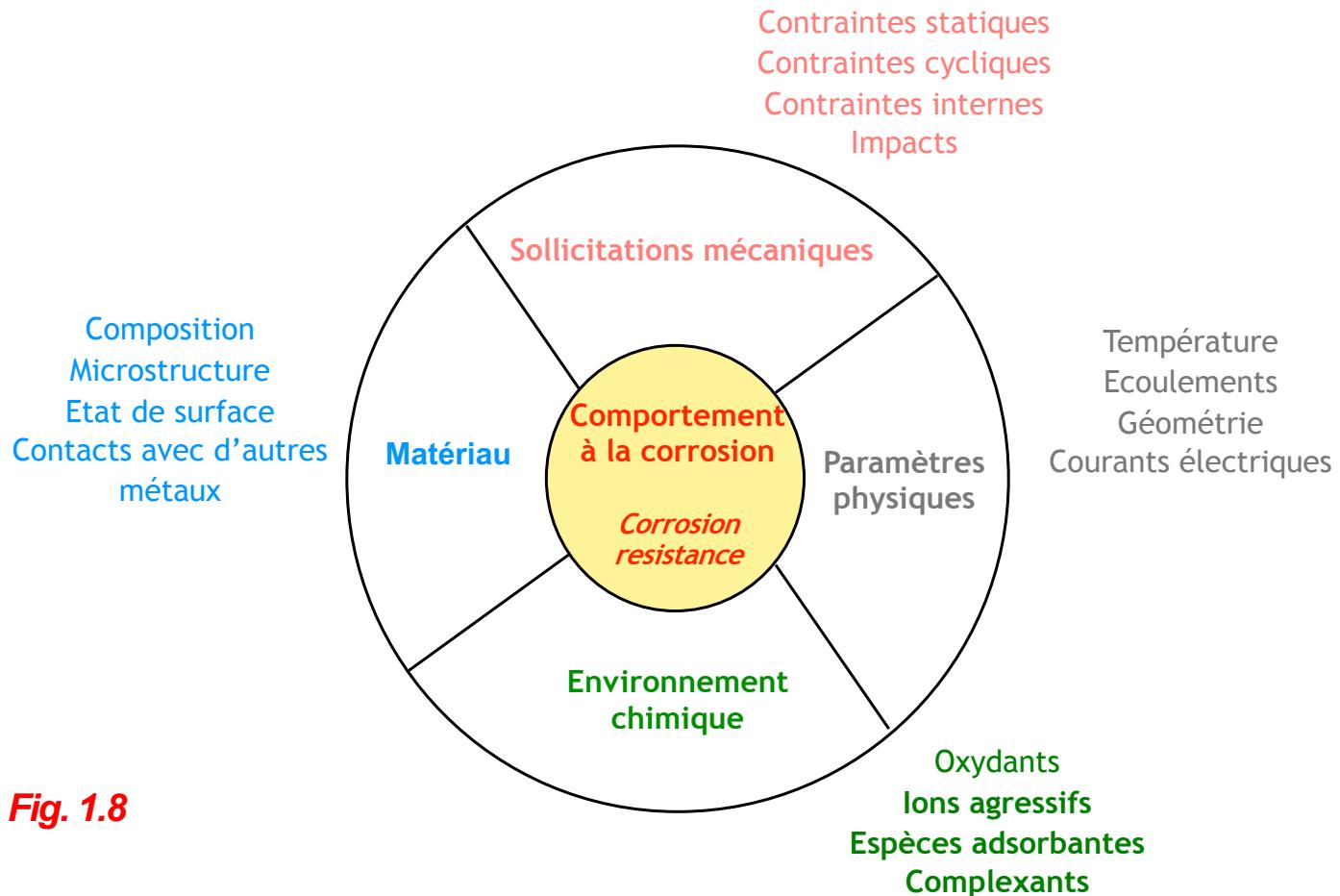
- Les anions oxydants :



- Les gaz oxydants dissous :

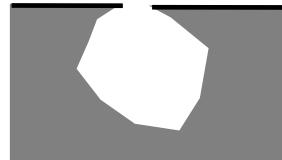


# Système de corrosion



- Les ions agressifs :  $\text{Cl}^-$  ,  $\text{Br}^-$  ,  $\text{I}^-$  ,  $\text{S}_2^-$  , ...
- Les ions non agressifs :  $\text{PO}_4^{2-}$  ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ,  $\text{OH}^-$  ,  $\text{Cl}^-$  ,  $\text{CN}^-$  ...
- Les molécules :  $\text{NH}_3$  , amines ,  $\text{H}_2$  , ...
- Les molécules organiques.

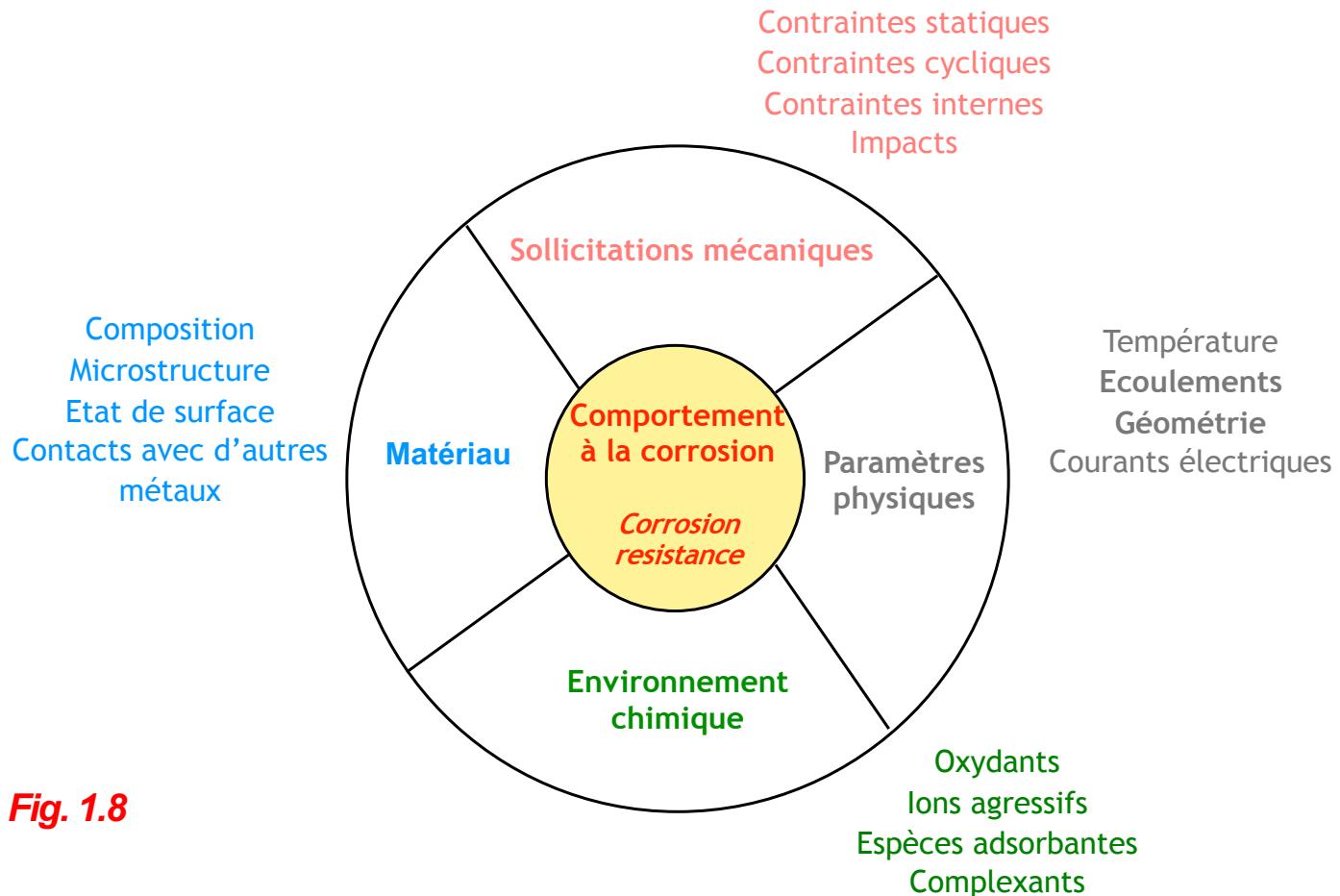
# Effet d'ions agressifs sur la corrosion



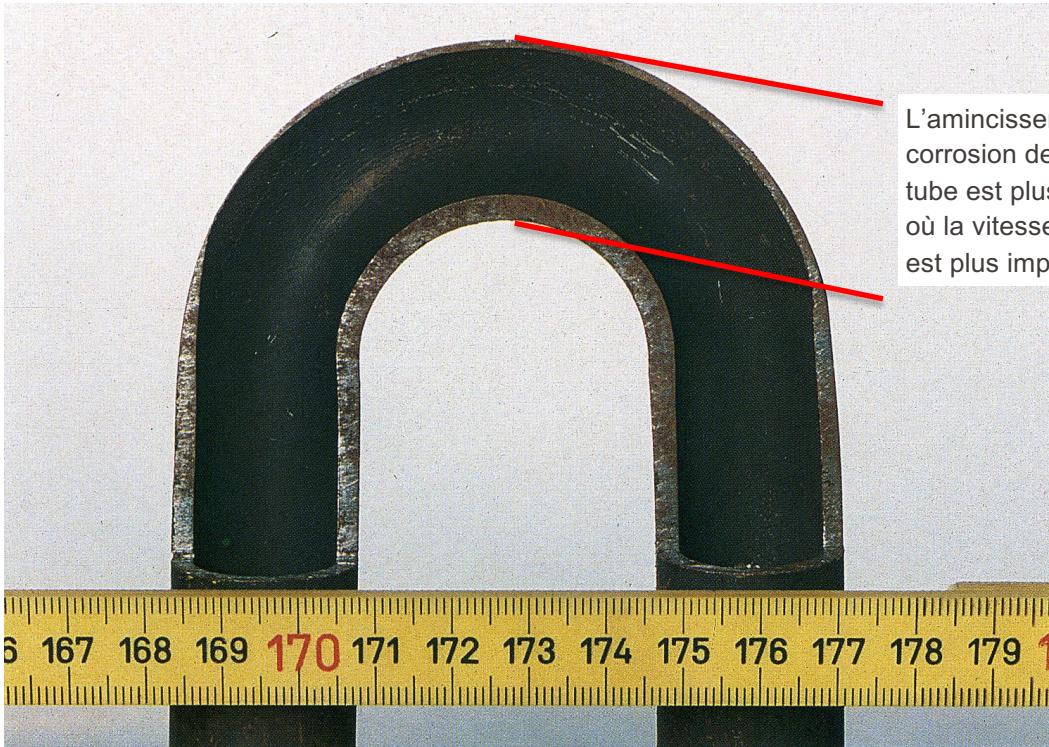
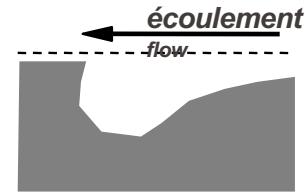
corrosion par piqûres  
*pitting corrosion*

- Ce bateau fluvial historique du Mississippi a coulé après une croisière à proximité de la mer, ce suite à une attaque localisée (corrosion par piqûres) d'une conduite d'eau en acier causée par les chlorures contenus dans l'eau de mer.

# Système de corrosion



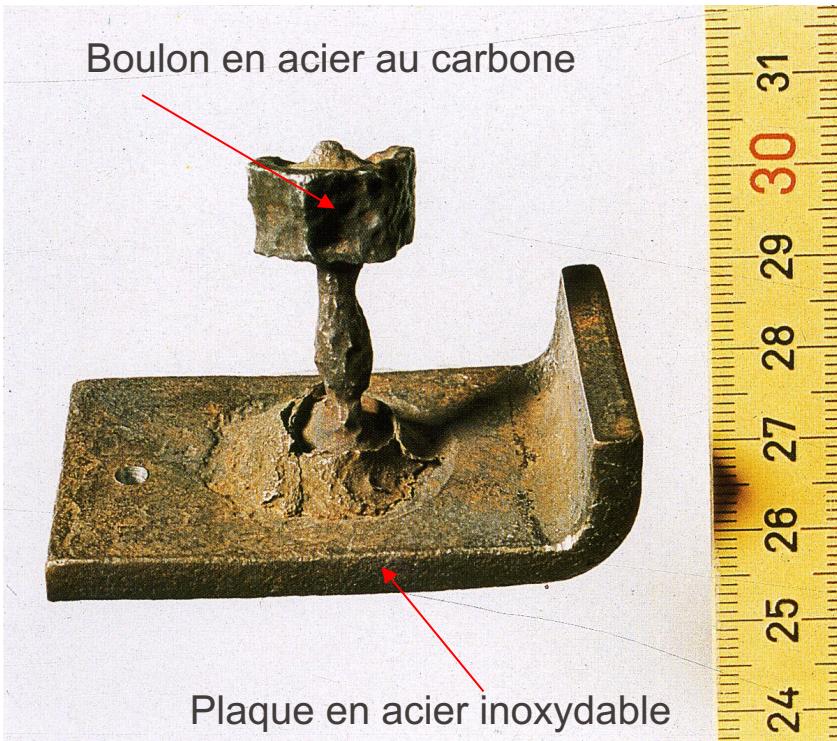
# Effet de l'écoulement sur la corrosion



corrosion-érosion  
erosion corrosion

L'amincissement par corrosion de la paroi du tube est plus prononcé là où la vitesse d'écoulement est plus importante.

# Effet du couplage de deux matériaux sur la corrosion



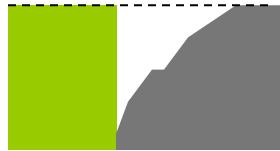
corrosion galvanique  
*galvanic corrosion*

Le boulon en acier au carbone a corrodé plus vite qu'attendu par le contact avec la plaque d'un matériau différent (acier inoxydable).

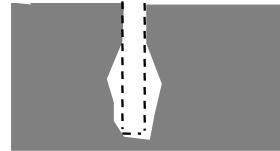
# Huit types de corrosion souvent rencontrés en pratique



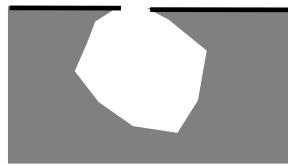
corrosion uniforme  
*uniform corrosion*



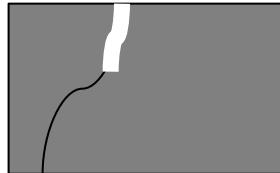
corrosion galvanique  
*galvanic corrosion*



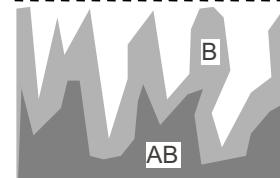
corrosion caverneuse  
*crevice corrosion*



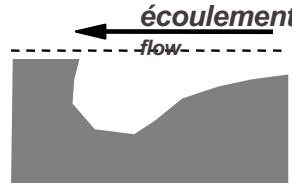
corrosion par piqûres  
*pitting corrosion*



corrosion intergranulaire  
*Intergranular corrosion*



corrosion sélective  
*selective leaching*



corrosion-érosion  
*erosion corrosion*



corrosion sous contrainte  
*stress corrosion cracking*

Ecrire les équations stoechiométriques des réactions suivantes:

- corrosion du fer en milieu acide sulfurique désaéré
- corrosion du cuivre en milieu acide sulfurique aéré
- corrosion du cuivre en milieu acide chlorhydrique aéré
- corrosion du zinc en milieu acide chlorhydrique

## 1. Théorie électrochimique de la corrosion

### A. Thermodynamique électrochimique

- équation de Nernst
- potentiel d'électrode

### B. Cinétique électrochimique

- transport de masse
- transfert de charge
- Passivité
- diagrammes d'Evans

## 2. Formes de corrosion

## 3. Protections contre la corrosion