

Chapitre1

Introduction

MSE 311
Corrosion

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

Traité Matériaux 12: Ch. 1

Définitions de la corrosion

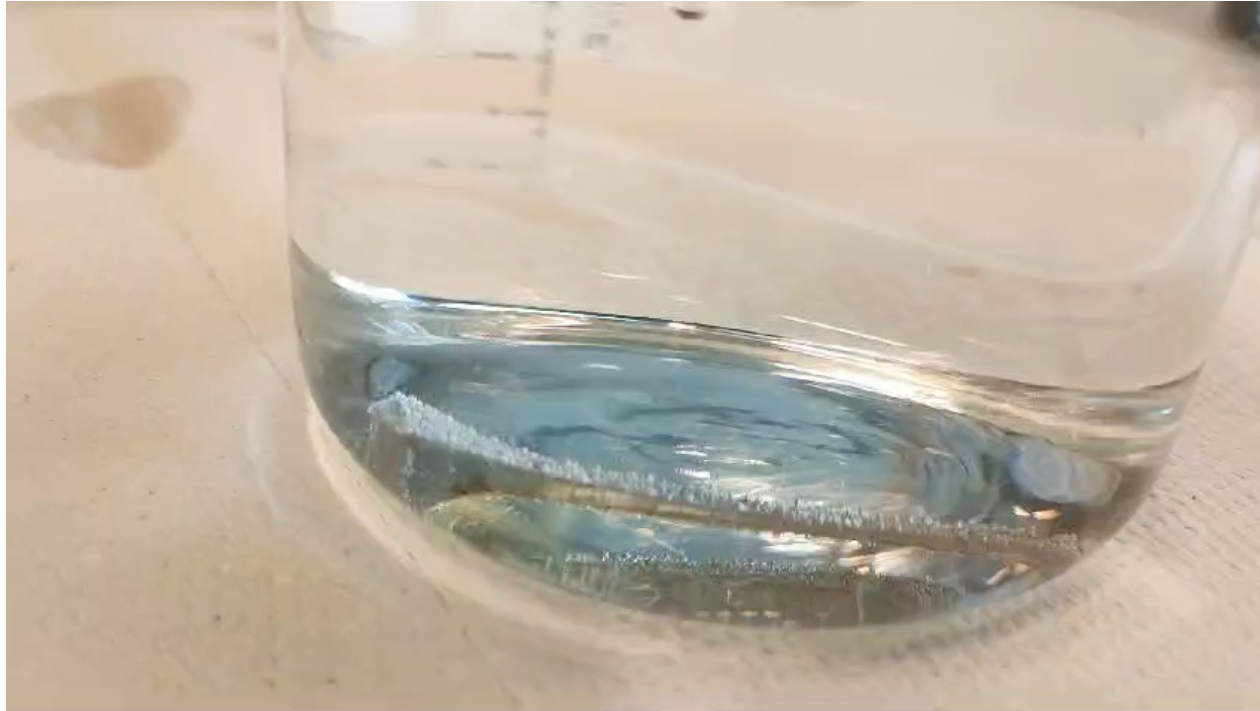
- Dégradation d'un matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement.
- Réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement.

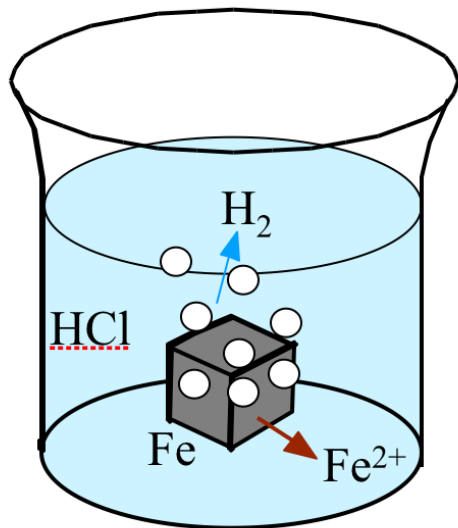


Exemples de phénomènes de corrosion

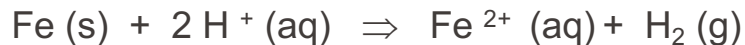
- Transformation de l'acier en rouille
- Fissuration du laiton en présence d'ammoniaque
- Oxydation d'un contact électrique en cuivre
- Fragilisation par l'hydrogène d'un acier à haute résistance
- Corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz
- Gonflement du polyéthylène en contact avec 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



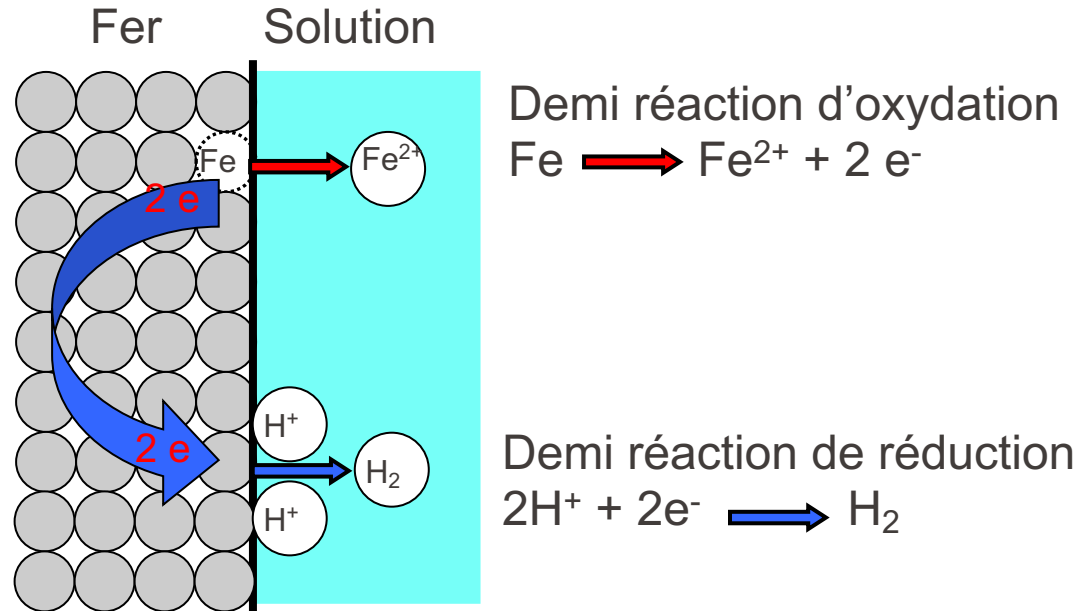


- Immersion d'un cube en fer dans de l'acide chlorhydrique HCl (dissocié en ions H⁺ et Cl⁻)
- Apparition de bulles (formation d'hydrogène gazeux) et mise en solution des ions Fe²⁺ (coloration jaunâtre de la solution).

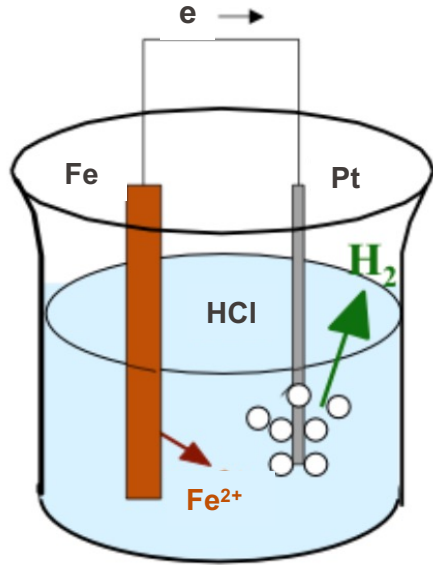


Réactions électrochimiques dans la corrosion acide du fer

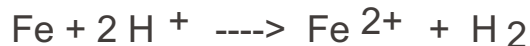
- Grâce à la conductivité électronique du métal, les demi-réactions cathodique (réduction de l'agent oxydant H^+) et anodique (oxydation du métal, ici le fer) peuvent se produire à différents endroits de la surface.



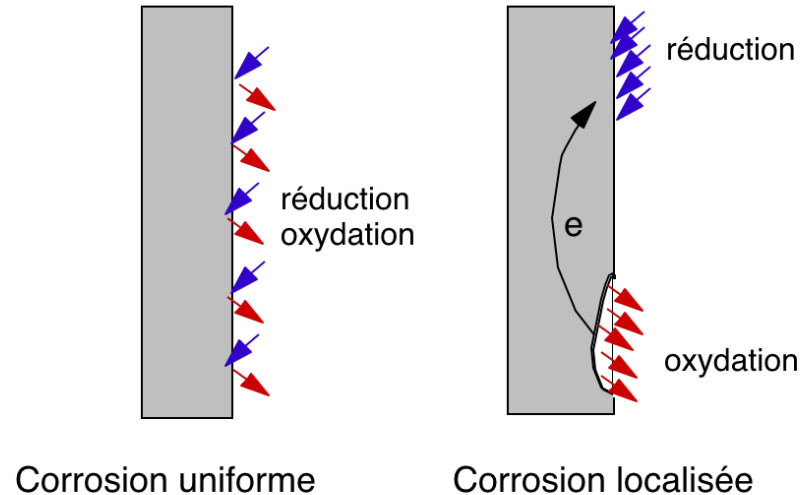
Cellule de corrosion Fe-Pt en acide chlorhydrique



- 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



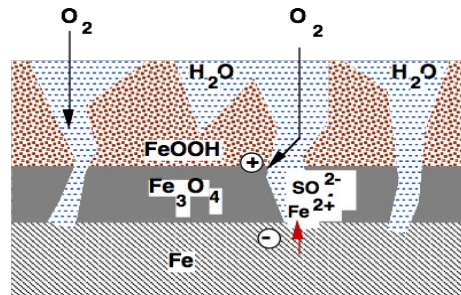
- Une surface peut apparaître corrodée de façon uniforme ou seulement à certains endroits (corrosion localisée).
- Cependant, les mécanismes électrochimiques sont les mêmes. Seule la distance entre sites anodiques et cathodiques diffère, suite à une inhomogénéité de surface par exemple.

- Ions dissous

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

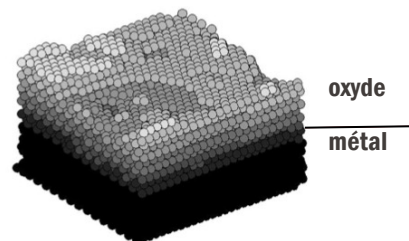
- Films non compacts

- Exemple: rouille



- Films compacts

- Exemple: film passif en milieu aqueux



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

Traité Matériaux 12: Ch. 1

- 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:

$$I = n F \frac{dn_m}{dt}$$

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:

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

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}	$9.65 \times 10^4 n$	$9.65 \times 10^6 n$	$8.64 \times 10^5 M$	$3.15 \times 10^4 \frac{M}{\rho}$
$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2\text{s}}$	10^4	1	$9.65 \times 10^8 n$	$9.65 \times 10^{10} n$	$8.64 \times 10^9 M$	$3.15 \times 10^8 \frac{M}{\rho}$
$\frac{\text{A}}{\text{m}^2}$	$\frac{1.04 \times 10^{-5}}{n}$	$\frac{1.04 \times 10^{-9}}{n}$	1	100	$8.96 \frac{M}{n}$	$0.327 \frac{M}{n \rho}$
$\frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$	$\frac{1.04 \times 10^{-7}}{n}$	$\frac{1.04 \times 10^{-11}}{n}$	0.01	1	$8.96 \times 10^{-2} \frac{M}{n}$	$3.27 \times 10^{-3} \frac{M}{n \rho}$
$\frac{\text{mg}}{\text{dm}^2\text{j}}$	$\frac{1.16 \times 10^{-6}}{M}$	$\frac{1.16 \times 10^{-10}}{M}$	$0.112 \frac{n}{M}$	$11.2 \frac{n}{M}$	1	$\frac{3.65 \times 10^{-2}}{\rho}$
$\frac{\text{mm}}{\text{an}}$	$3.17 \times 10^{-5} \frac{\rho}{M}$	$3.17 \times 10^{-9} \frac{\rho}{M}$	$3.06 \frac{n \rho}{M}$	$306 \frac{n \rho}{M}$	27.4ρ	1

M = masse atomique en g/mol, ρ = masse volumique en g/cm³, n = nombre de charges (adimensionnel)

Fig. 1.4

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

Traité Matériaux 12: Ch. 1

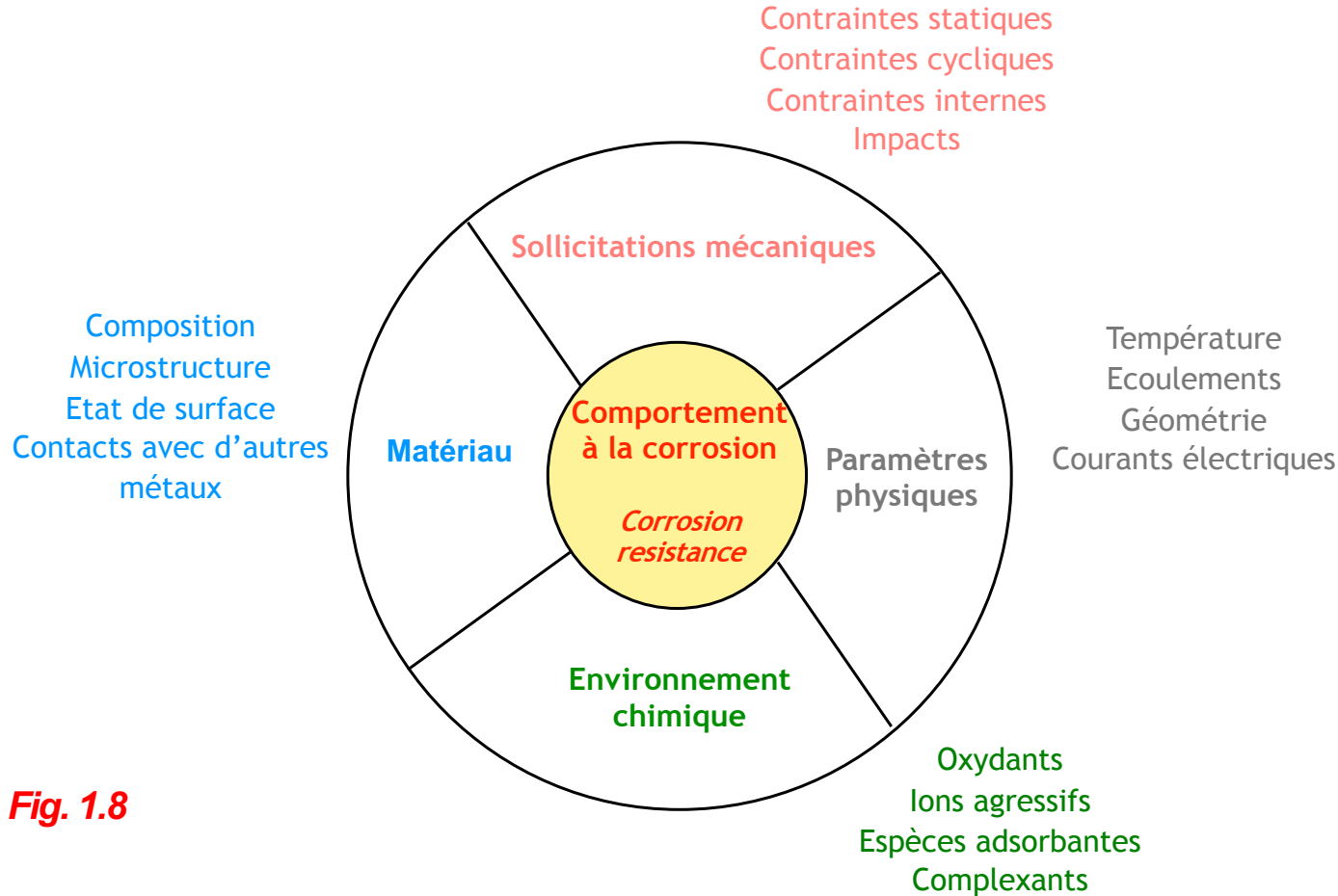


Fig. 1.8

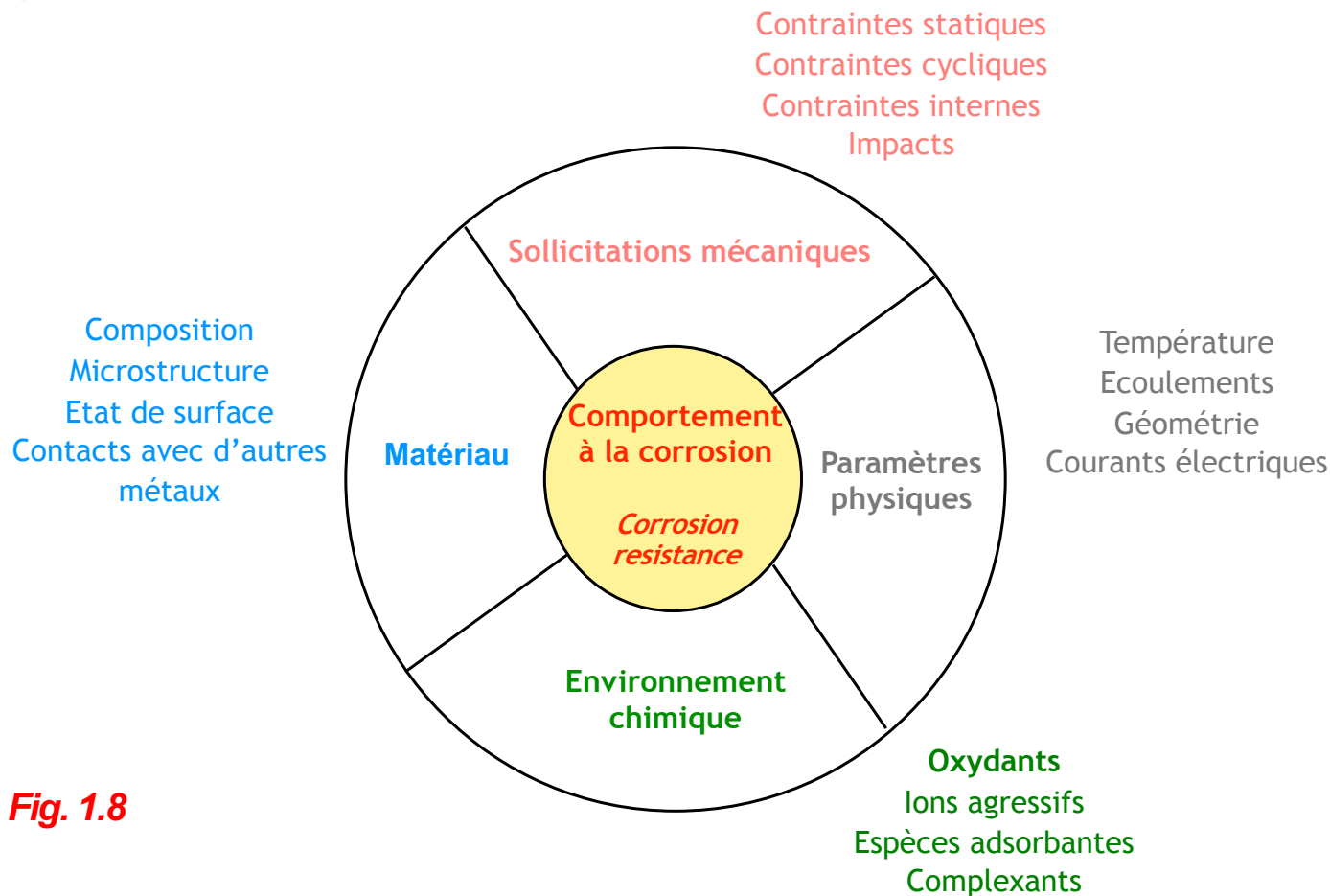
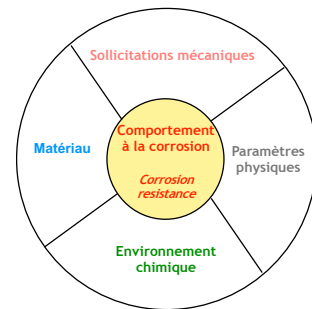


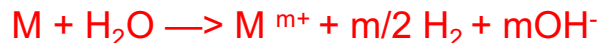
Fig. 1.8



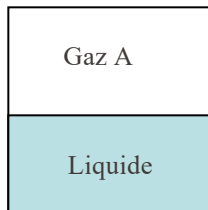
- Réactions partielles pour les protons solvatés et l'eau :



- 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 :



- 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:

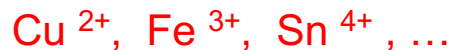
$O_2 + 4 H^+ + 4 e \longrightarrow 2 H_2O$
 $O_2 + 2 H_2O + 4 e \longrightarrow 4 OH^-$

pH acide

pH neutre et basique
- Les réactions globales de corrosion du métal M sont :



- Les cations métalliques :



- Les anions oxydants :



- Les gaz oxydants dissous :



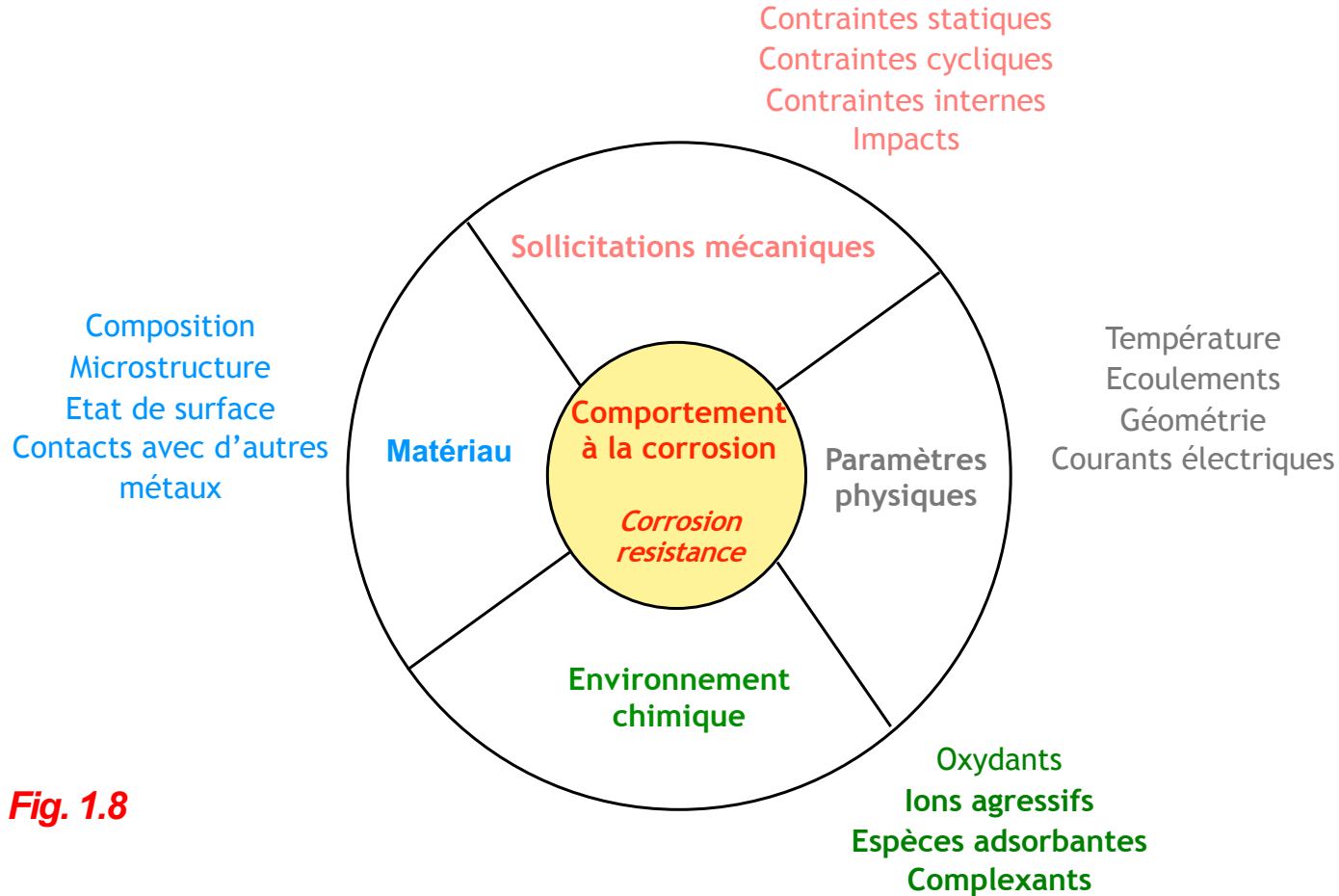
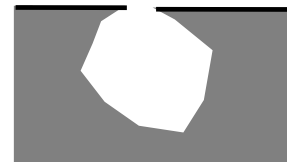


Fig. 1.8

- Les ions agressifs : Cl^- , Br^- , I^- , S_2^{2-} , ...
- Les ions non agressifs : PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , OH^- , Cl^- , CN^- ...
- Les molécules : NH_3 , amines , H_2 , ...
- Les molécules organiques.



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.

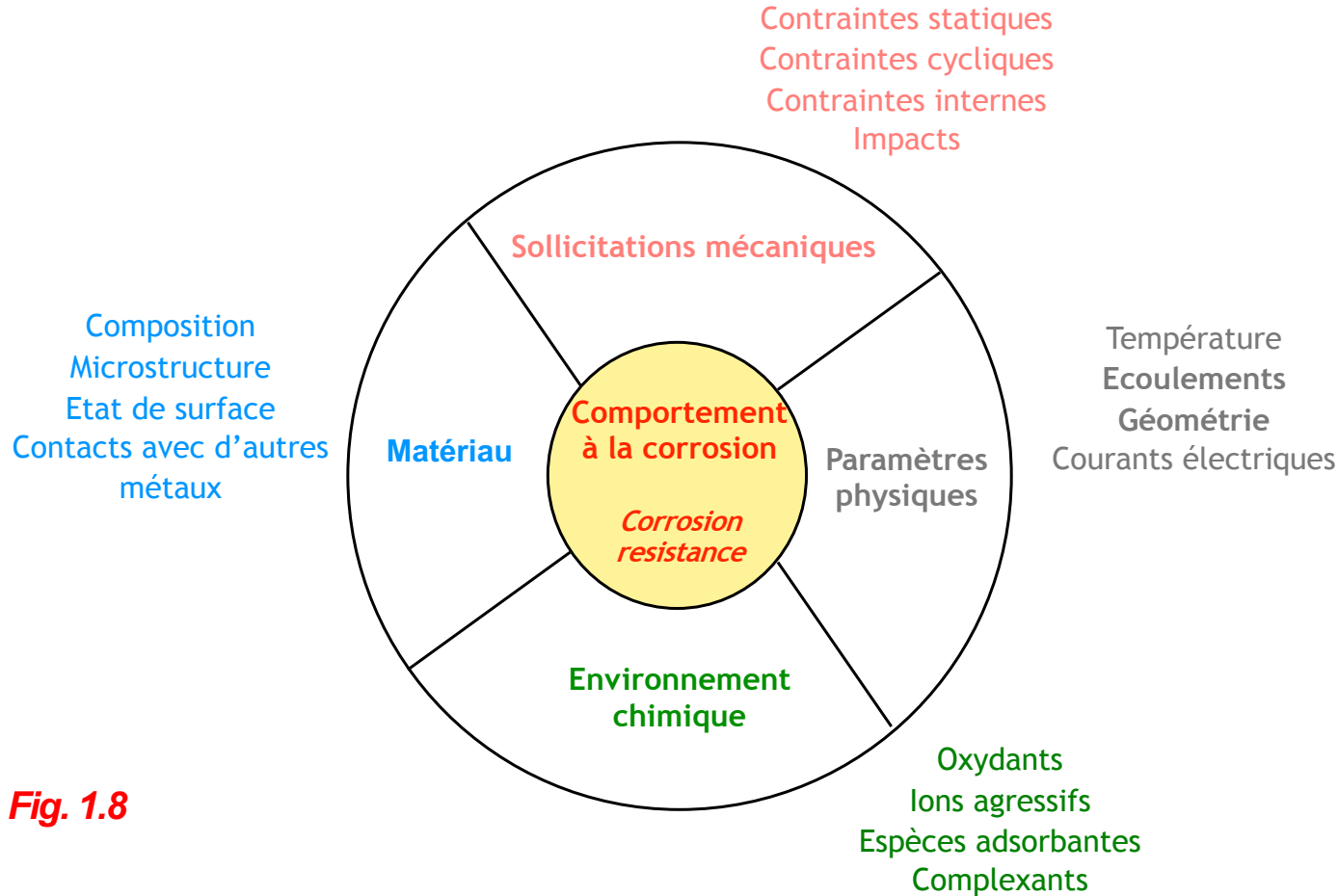
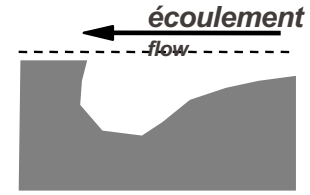
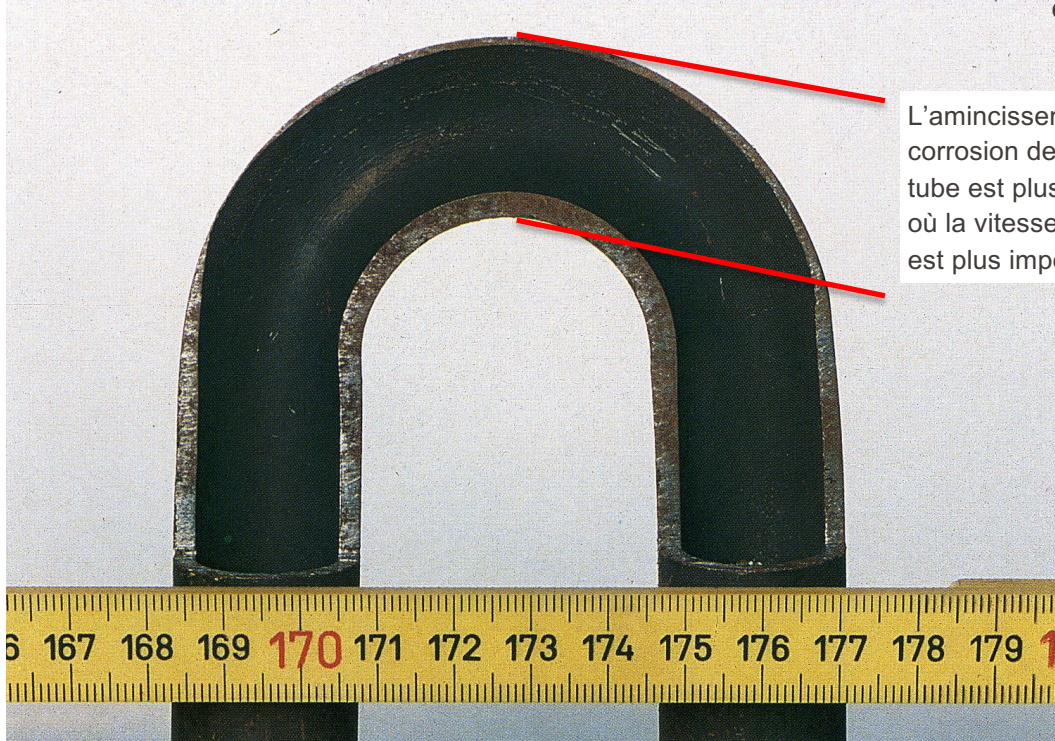


Fig. 1.8

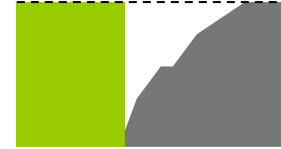
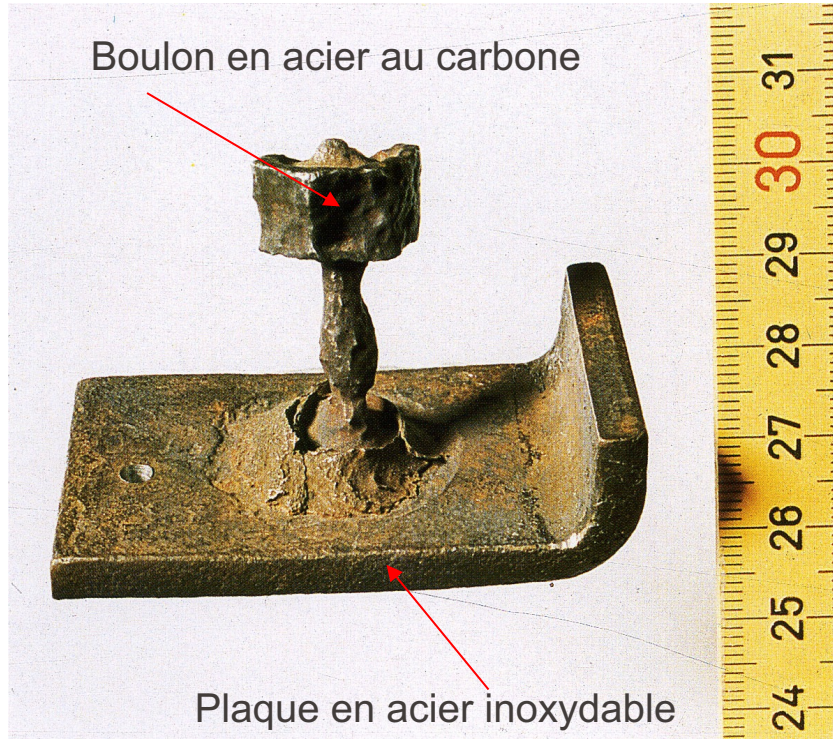


corrosion-érosion
erosion corrosion



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



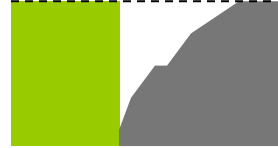
corrosion galvanique
galvanic corrosion

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



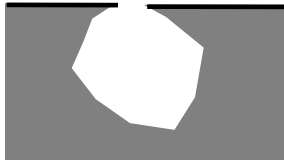
corrosion uniforme
uniform corrosion



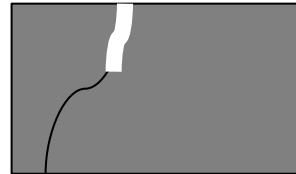
corrosion galvanique
galvanic corrosion



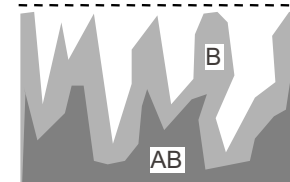
corrosion caverneuse
crevice corrosion



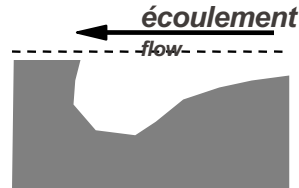
corrosion par piqûres
pitting corrosion



corrosion intergranulaire
Intergranular corrosion



corrosion sélective
selective leaching



corrosion-érosion
erosion corrosion



corrosion sous contrainte
stress corrosion cracking

Fig. 1.9

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