

Introduction

Dans ce chapitre nous nous décrivons les principes de base de la corrosion qui sont normalement valables pour tous les métaux. Une première partie explique la thermodynamique des réactions de corrosion. Mais, l'aspect thermodynamique seul ne permet pas d'interpréter les faits expérimentaux. Il y a d'autres phénomènes qui interviennent comme la cinétique électrochimique qui est l'étude de la vitesse des réactions électrochimiques. Une réaction électrochimique, est une réaction d'oxydo-réduction qui a lieu à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Deux processus complémentaires interviennent comme le transfert de charge entre l'électrode, l'électrolyte et le transfert de matière des espèces redox de l'électrolyte à la surface de l'électrode. Ce transport de matière peut avoir lieu par diffusion, convection et migration. La deuxième partie explique la cinétique des réactions de corrosion qui détermine le taux de cette dernière.

Nous devons à présent définir les moyens préventifs et curatifs pour protéger les structures métalliques. Nous fournirons donc dans ce chapitre quelques bonnes-méthodes que l'on pourra, observer afin de protéger les ouvrages métalliques en contact avec un milieu agressif, ou dont l'assemblage pourrait éventuellement être cause de dégradation des métaux.

1.1 Définition de la corrosion

Evans puis Wagner et Traud sont les premiers à avoir défini la corrosion en présence d'une phase liquide, comme un processus d'électrochimique. La corrosion d'un matériau est la dégradation de celui-ci ou de ses propriétés mécanique sous l'effet de l'environnement immédiat qui peut être le sol, l'atmosphère, l'eau ou d'autres fluides. Compte tenu du nombre important de paramètres intervenant dans le processus électrochimique, la corrosion est un phénomène très complexe. La corrosion peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal/environnement. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif. [5].

Nous nous intéresserons essentiellement dans ce chapitre à la corrosion aqueuse (corrosion électrochimique) car c'est l'un des phénomènes les plus importants qui correspond en outre au processus de corrosion de l'acier X52. Son existence est

conditionnée par la présence simultanée en surface du métal de zones cathodiques et anodiques. Ces zones peuvent subir des réactions d'oxydation et de réduction lorsqu'elles sont en contact avec une solution électrolytique conductrice d'ions. Cette forme de corrosion est due à la formation de micro-piles à l'intérieur du métal lui-même. Il existe deux types de réaction électrochimique (réaction d'oxydo-réduction) :

- Réaction chimique directe : métal plongé dans une solution.
- Pile électrochimique : apparition d'un courant entre deux électrodes lorsqu'on les réunit.

I.2 Notion de thermodynamique électrochimique

I.2.1 Corrosion électrochimique du fer

L'état métallique n'est pas thermodynamiquement stable, dans des conditions naturelles d'utilisation, contrairement aux oxydes de fer Fe_2O_3 qui sont thermodynamiquement plus stables que le métal Fe. Le risque de corrosion est donc « naturel ». Le processus de corrosion aqueuse est un processus électrochimique car il se traduit par une réaction à laquelle des espèces chimiques et des charges électriques prennent part. Il est à la fois réaction chimique et transfert d'électrons figure (I-1). La corrosion électrochimique 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. Il se crée ainsi une différence de potentiel entre ces deux zones.

La corrosion correspond à la formation, à partir de l'état métallique, d'ions passant en solution donc à une oxydation. Le plus souvent, un ion en solution est identique à celui existant dans la phase métallique:

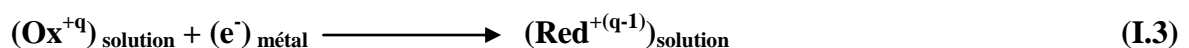


A température ambiante, la corrosion des matériaux métalliques est exclusivement due à l'eau, même si d'autres facteurs peuvent intervenir.

La réaction anodique correspond à la dissolution du fer.



La réaction (3) est nécessairement couplée avec une réaction de réduction dite réaction cathodique, éliminant les électrons produits:



Les oxydants les plus communs sont :

- La molécule d'eau selon la réaction



- Les ions H^+ par



- L'oxygène dissous par



Ou par



- La valence supérieure d'un ion à valences multiples, par exemple



Le processus électrochimique peut s'écrire sous la forme suivante :

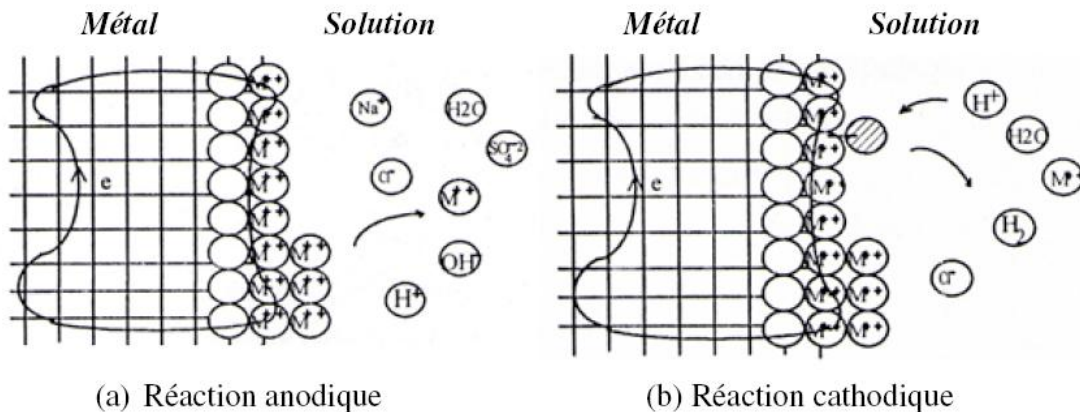
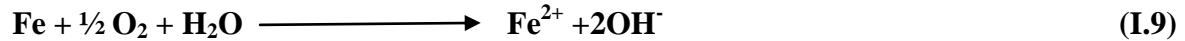
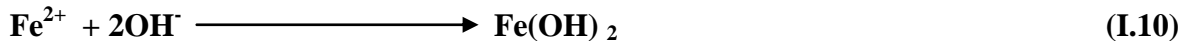


Figure I – 1 : Processus de la corrosion de l'acier.

Les produits de réactions anodiques et cathodiques peuvent parfois réagir :



On obtient ainsi un hydroxyde qui recouvre la surface métallique et la protège (réaction de passivation). D'autres anions que OH^- comme Cl^- , SO_4^{2-} peuvent réagir et participer à la formation de la couche qui recouvre le métal.

Les réactions (10) et (6) que l'on rencontre dans les aciers réagissent selon les équations suivantes :



Donnant un composé rouille rouge-brun.



Donnant un composé noir.

Les réactions (2) et (4) sont caractéristiques du couple Métal / Solution.

A l'échelle macroscopique, elles ont lieu simultanément et au même endroit. Un métal est formé d'un réseau d'ions positifs et d'un nuage d'électrons pouvant se déplacer par rapport à ces ions. Lorsque le conducteur électronique (Fe) est en contact avec un conducteur ionique par exemple électrolyte (H_2O), il constitue une électrode. Les ions superficiels Fe^{2+} tendent à passer dans l'eau en abandonnant dans le métal Fe deux charges négatives. Les charges négatives ainsi créées à la surface du métal Fe maintiennent les ions à courte distance et il se forme ainsi une couche d'ions positifs parallèle à la surface du métal. L'interface entre les deux phases représente pour chacune une très forte perturbation dans la distribution locale de leurs charges électriques, dont la densité moyenne locale est normalement nulle. Il s'établit ainsi de part et d'autre de l'interface des charges d'espace non nulles, électronique du côté du métal et ionique du côté de la solution. En première approximation, la répartition de ces densités de charge électriques de signe opposé peut être considérée comme située dans deux plans parallèles correspondant à un condensateur électrique (double couche d'Helmutz) [6].

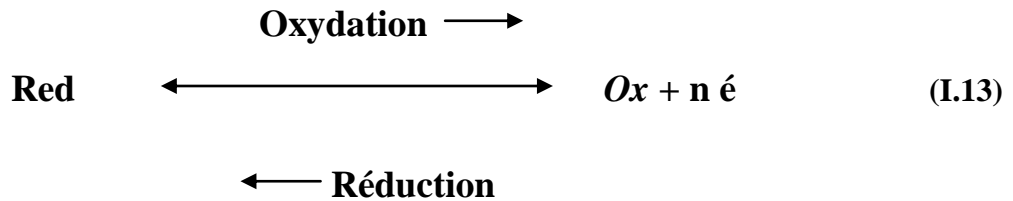
Il existe ainsi entre les deux « plaques » de ce condensateur une différence de potentiel appelée « potentiel d'électrode » ou « potentiel électrochimique » ou « potentiel du métal » (sous entendu par rapport à la solution) et dans tout l'espace concerné un très fort champ électrique local. Ce champ électrique et le potentiel d'électrode associé influent naturellement sur les transferts de charges électriques entre les deux phases métal et solution, c'est à dire sur les deux réactions (2) et (4). En sens inverse, ces transferts modifient les charges d'espace et donc la différence de potentiel du condensateur.

Même si les deux réactions (2) et (4) sont indépendantes, elles engendrent et subissent toutes les deux le même type d'interaction avec les grandeurs électriques potentiel et courant. Elles sont donc mutuellement couplées par leurs effets électriques.

De même pour la relation entre potentiel et courant (interaction en boucle) : le potentiel U influence le courant i , comme d'habitude en électricité, et le transfert de charges par le courant qui circule, influence en retour la distribution de ces charges, et donc le potentiel.

I.2.2 Loi de Nernst

Les métaux se trouvent en principe à l'état d'oxydes, de sulfates et de carbonates. Une fois réduits à leur état métallique tel que le fer, ils ont tendance à revenir à leur état initial, c'est-à-dire à la forme oxydée qui est thermodynamiquement stable. C'est un phénomène chimique qui est appelé corrosion. Il se crée vite un équilibre dynamique qui correspond à la dissolution du métal (oxydation).



Cet équilibre correspond à un potentiel **E** représentant la différence de potentiel entre le métal Ox et l'électrolyte contenant les ions figure (I-2).

Ce potentiel est régi par la **loi de Nernst** :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 + \mathbf{RT/nF} \ln [\mathbf{C}_{\text{ox}}/\mathbf{C}_{\text{red}}]. \tag{I.14}$$

E₀ : potentiel standard de l'électrode de travail, le métal.

n : nombre d'électrons.

R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.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.

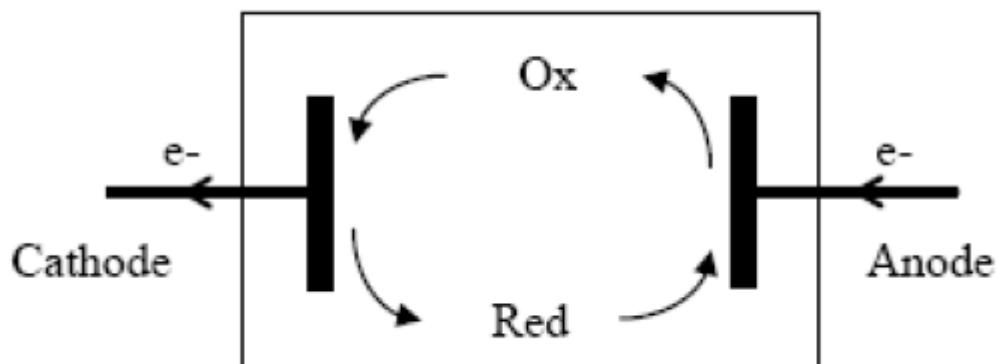


Figure (I-2) Réaction d'oxydo-réduction et transport du courant (réaction électrochimique) [7].

Le potentiel standard de l'électrode E^0 est mesuré par rapport à une électrode de référence dite électrode standard à l'hydrogène ou au calomel. Le potentiel d'équilibre n'est mesurable que lorsqu'il n'y a pas de courant.

I.2.3 Diagramme de Pourbaix

Lorsqu'on plonge un métal, ici, une barre de fer, dans une solution contenant les ions métalliques, il existe une différence de potentiel entre le métal et la solution qui est appelée potentiel d'électrode. Chaque couple oxydo-réducteur (Fe/Fe^{2+} ; $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$) a un potentiel d'électrode par rapport à une électrode de référence. Lorsque ces deux couples sont mis en jeu, au bout d'un temps suffisamment important pour qu'un régime stationnaire soit établi, il se crée une différence de potentiel entre l'électrode métallique et la solution appelée potentiel de corrosion.

Le métal a un potentiel qui dépend fortement de son environnement. Certains potentiels d'électrode sont influencés par le pH du milieu environnant.

On trace ainsi le diagramme de Pourbaix $E = f(\text{pH})$ à partir des équations d'équilibre donnant le potentiel d'équilibre d'une réaction d'oxydo-réduction, issues de l'équation de Nernst (14) [8]. De nombreuses réactions d'électrode dont celles conduisant à la formation d'oxydes en milieu aqueux font intervenir les ions H^+ . Le potentiel E dépend donc du pH de la solution. Les diagrammes de Pourbaix (potentiel-pH) permettent de prévoir les réactions de corrosion métallique (figure 1- 3). Mais en aucun cas, ces prévisions ne font intervenir de considérations cinétiques.

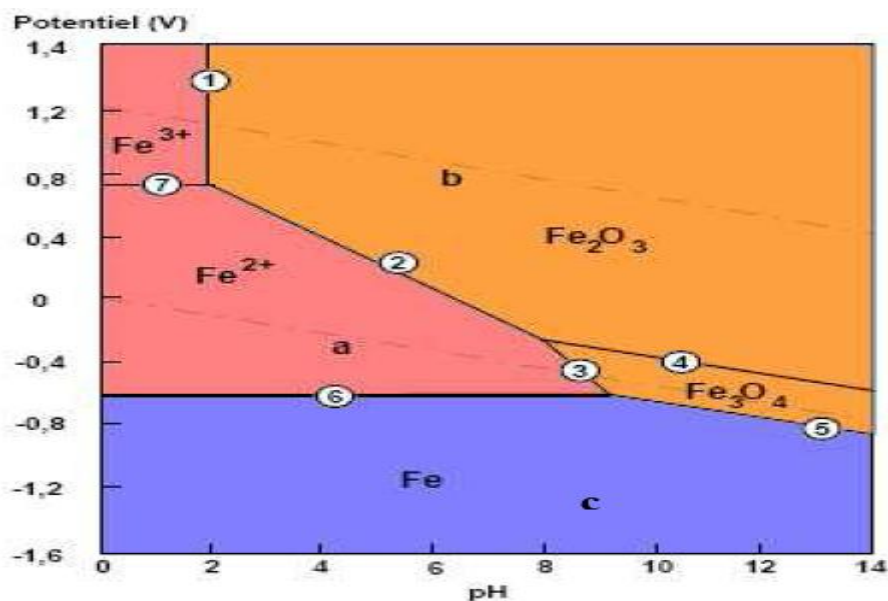


Figure I- 3 : Diagramme de Pourbaix (Potentiel-pH) relatif au fer en milieu aqueux ($\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$) [9].

Dans ce diagramme, les zones délimitées par des traits indiquent les couples de valeurs (E, pH) pour lesquelles une espèce est stable. Il met en évidence plusieurs domaines :

- des zones de corrosion (zone a), on est dans une zone de stabilité d'espèces solubles du fer (Fe²⁺).
- des zones de passivité (zone b), on est dans une zone de stabilité d'un de ses oxydes (Fe₂O₃, Fe₃O₄).
- des zones d'immunité (zone c), le métal ne réagit pas, on est dans une zone de stabilité du fer (Fe).

Les différentes frontières représentées correspondent respectivement aux équilibres suivants [9] :

1	$2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+$	pH = 1,76
2	$2 \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	E(V)= 1,082 – 0,1773 pH
3	$3 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	E(V)= 1,512 – 0,2364 pH
4	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	E(V)= 0,221 – 0,059 pH
5	$3\text{Fe} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^-$	E(V)= 0,085 – 0,059 pH
6	$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$	E(V)= -0,617
7	$\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	E0(V)= -0,771

1.2.4 Approche cinétique

La thermodynamique n'explique pas à elle seule le processus de corrosion électrochimique. C'est une réaction d'oxydo-réduction avec deux processus cinétiques complémentaires comme le transfert de charge et le transfert de matière.

Une réaction électrochimique est presque toujours constituée d'une succession d'étapes élémentaires qui sont associées pour former une réaction en chaîne.

Chaque étape élémentaire a sa vitesse propre. La régulation de la réaction en chaîne est assurée par l'étape élémentaire qui a la vitesse la plus faible (étape lente limitante). Les étapes plus rapides ont lieu à une vitesse inférieure à leur vitesse maximale propre.

1.2.5 Equation de Butler-Volmer et loi fondamentale de la cinétique électrochimique

La loi de Nernst nous a permis de relier l'évolution du système à la différence de potentiel entre les deux couples et de définir le potentiel d'équilibre de l'électrode.

Lorsqu'un courant circule dans la cellule galvanique, le système est nécessairement hors équilibre. La vitesse des réactions électrochimiques est reliée au courant i et une réaction ne peut se produire que dans un domaine de potentiel. On peut donc relier le courant (paramètre cinétique) et le potentiel (paramètre thermodynamique).

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique/ solution [10].

On peut donc l'évaluer à partir de la densité de courant et des cinétiques de chacune des réactions anodiques et cathodiques. La vitesse globale dépend de la cinétique de l'étape la plus lente qui contrôle l'ensemble du processus.

La vitesse d'une réaction dépend du transfert de charge, du transfert de matière (diffusion) et du transport de matière (convection). En supposant qu'il n'y a pas d'agitation de l'électrode (pas de convection), la vitesse de la réaction électrochimique du système métal/électrolyte dépendra de la cinétique du transfert d'électrons et de la cinétique du transfert de masse qui contrôle les concentrations inter faciales.

Soit la réaction :



A l'équilibre, la vitesse globale est nulle :

$$v_{\text{ox}} = v_{\text{red}} = v_0 \quad v_0 = i / nFA \quad (\text{I.16})$$

Le courant électrique i traversant l'interface électrochimique dépend de la vitesse du processus et s'exprime ainsi [5].

$$i / nFA = K_{\text{ox}} \cdot C_{\text{Red}} - K_{\text{red}} \cdot C_{\text{ox}} \quad (\text{I.17})$$

$$\text{Avec} \quad K_{ox} = K \times \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF(E-E^\circ)}{RT}\right] \quad (\text{I.18})$$

$$\text{Et} \quad K_{red} = K \times \exp\left[\frac{-\alpha nF(E-E^\circ)}{RT}\right] \quad (\text{I.19})$$

A : aire de l'électrode en cm^2 .

k_{Ox} et **k_{Red}** : constantes de vitesse du processus d'oxydation et de réduction.

C_{Ox} et **C_{Red}** : concentrations de Ox et de Red à la surface de l'électrode.

Et en reliant à l'équation de Nernst (14) et aux conditions aux limites, on obtient l'équation de Butler-Volmer simplifiée :

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}^\circ \left(\exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right] \right) \quad (\text{I.20})$$

Elle démontre le lien existant entre le courant de la cellule et le potentiel du système.

1.2.6 Droites de Tafel : notion de cinétique électrochimique

Lorsque la différence entre le potentiel **E** et **E⁰** appelée surtension η est suffisamment élevée, la réaction anodique ou la réaction cathodique devient négligeable devant l'autre.

Pour une surtension anodique η_a , on a :

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}_a = \mathbf{i}^\circ \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta_a\right) \quad (\text{I.21})$$

Pour une surtension catodique η_c , on a :

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}_c = \mathbf{i} \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c\right) \quad (\text{I.22})$$

Dans ces relations, on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{I.23})$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \text{Ln}(i_a/i^\circ) \quad \eta_c = -\beta_c \text{Ln}(i_c/i^\circ) \quad (\text{I.24})$$

Pour la branche anodique :

$$\text{Log}_{10}(i_a) = \eta_a / (2,3\beta_a) + \text{Log}_{10}(i^\circ) \quad (\text{I.25})$$

Pour la branche cathodique :

$$\text{Log}_{10}(i_c) = -\eta_c / (2,3\beta_c) + \text{Log}_{10}(i^\circ) \quad (\text{I.26})$$

Ces relations sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (20).

L'équation de Butler-Volmer (20) et l'équation de Tafel (21) permettent de tracer les droites de Tafel $\ln(i)=f(E)$ figure (I-4) et d'en déduire le courant d'échange i^0 et le potentiel E_{eq} . L'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant d'échange ou courant de corrosion i_{corr} (A.cm^{-2}) à l'équilibre. [11]

Les domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les domaines de Tafel anodique et cathodique figure (I .4).

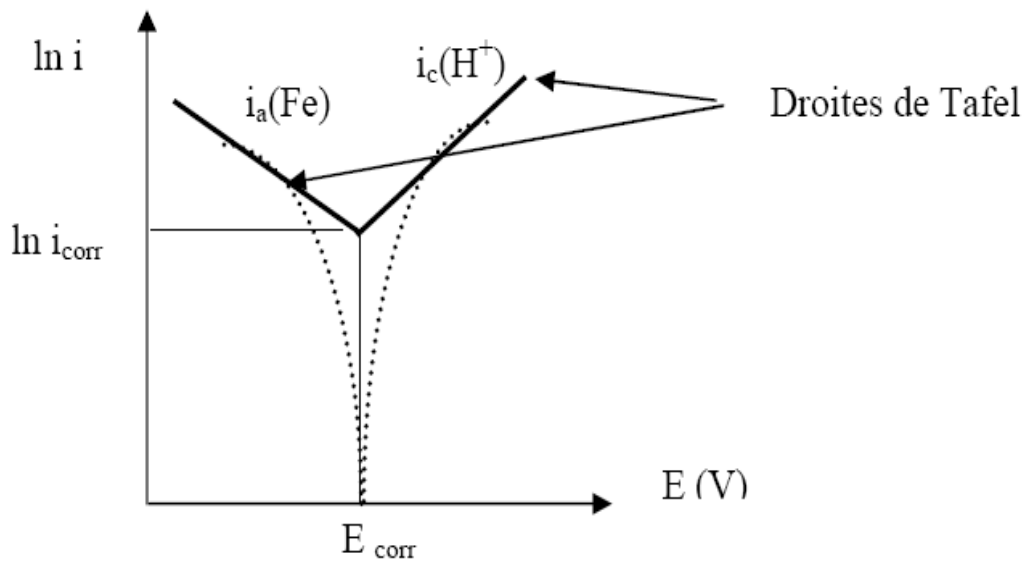


Figure I- 4 : Graphe Droites de Tafel d'après [11].

1.2.7 Vitesse de la corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres. La température et le PH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse. Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂. [12-13].

1.2.7.1 Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réaction et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [14].

1.2.7.2 Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du PH de l'électrolyte; une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du PH du milieu. [15].

La vitesse de corrosion est donnée par l'équation de Faraday. Elle permet de déterminer la perte de métal.

$$m = A \cdot I_{\text{corr}} \cdot t / n \cdot F \quad (\text{I.27})$$

Avec :

m : perte de masse (gramme).

I_{corr} : intensité du courant de corrosion (A).

t : temps.

n : nombre de valence du métal (n = 2 pour le fer).

F : 96500 coulomb : nombre de Faraday (C).

A : nombre atomique de métal (A = 55,85, pour le fer (g)).

On exprime la vitesse de corrosion en perte d'épaisseur par année en millimètres (mm/an) ou en perte de masse par décimètre carré et par jour ($\text{mg}/\text{dm}^2.\text{d}$)

Pour étudier la corrosion il est particulièrement important de connaître l'évolution des potentiel d'électrodes quand un courant circule entre l'anode et la cathode, c'est à dire de pouvoir mesurer la variation des potentiel de l'anode et de la cathode en fonction du courant (ou de la densité de courant) [23].

1.2.8 Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux.

- Facteurs du milieu corrosif (concentration du réactif, teneur en oxygène, PH du milieu, température, pression).
- Facteurs métallurgiques (composition de l'alliage, procédés d'élaboration, impuretés, traitement thermique, traitement mécanique).

Ils concernent le métal (ou alliage) lui même. C'est sur la composition des alliages, les gammes de transformation et les traitements thermiques que les métallurgistes et les spécialistes en corrosion essaient d'obtenir la meilleure résistance à la corrosion possible [16].

- Facteurs définissant les conditions d'emploi (état de surface, forme des pièces, emploi d'inhibiteur, procédés d'assemblage).
- Facteurs dépendant du temps (vieillessement, tensions mécanique, modification du revêtement protecteur).

1.3 Type de corrosion

Il existe différents types de corrosion :

1.3.1 Corrosion chimique ou corrosion sèche.

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (métal) et une phase liquide ou gazeuse (l'électrolyte). Le plus souvent c'est l'oxydation des métaux par les gaz à température élevée, on parle donc de corrosion sèche. Il se produit donc une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à la surface. Ce type de corrosion, se rencontre sur tout dans les fours, les chaudières et les turbines à gaz.

1.3.2 corrosion électrochimique

Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le métal ou dans le réaction. L'existence de cette hétérogénéité conduit à la formation d'une pile, ainsi la zone constituant l'anode (borne négative de la pile) de cette pile est corrodée. les hétérogénéités dans le métal peuvent être des inclusions. D'impuretés précipitées et celles de l'électrolyte des gradients de concentration d'ions ou de gaz dissout.

Autrement appelée corrosion humide; la corrosion électrochimique représente par ailleurs la grande majorité des problèmes de corrosion rencontrés car liée à la présence de l'eau au contact des métaux. C'est le cas en particulier des environnements naturels, tels que les eaux douces, l'eau de mer ou les sols. C'est aussi le cas de la plupart des milieux liquides de l'industrie, ainsi que des gaz conduisant à des condensations liquides contenant de l'eau (seulement si l'eau acide ou contient de l'oxygène dissous).

1.3.2.1 corrosion uniforme

La corrosion peut être soit généralisée sur toute la surface du matériau qui joue le rôle a la fois d'anode et de cathode et on l'appelle corrosion uniforme, soit corrosion localisée dans le cas où la réaction de corrosion se déroule à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau. En pratique, ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement.

1.3.2.2 Corrosion localisée

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme car on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. [17] .La corrosion localisée survient sur une partie du métal à un taux bien supérieur au reste de la surface; elle peut avoir plusieurs formes [18]. Ce phénomène est très important. Beaucoup de problèmes de corrosion surviennent bien qu'on ait choisi un métal qui convienne pour milieu donné dans le quel d'habitude il ne se corrode pas mais ou il peut quand même être sujet à la corrosion localisée.

Les deux formes de corrosion les plus couramment rangées sont la corrosion par piqures et la corrosion inter granulaire [19]. la corrosion localisée se produit parfois sur des matériaux en situation de corrosion active mais en général, elle constitue plutôt une maladie des matériaux passivables suite à des dégradations locales de la passivité [19] La corrosion localisée englobe plusieurs classes, ainsi, les chercheurs [20] subdivisé ce type de corrosion en huit catégories.

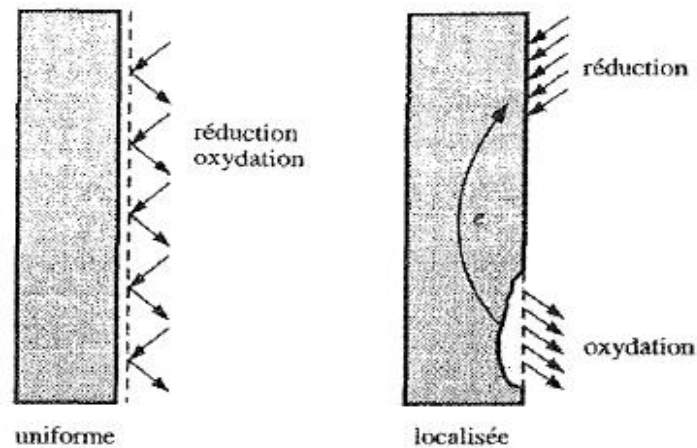


Figure I- 5 : corrosion uniforme et corrosion localisée d'un métal [17].

1.3.2.3 corrosion par piquêre.

Est une forme de corrosion localisée dans laquelle les pertes en métal se présentent sous forme de trous de section faible par rapport à la surface globale exposé. L'attaque se limite à des piquêres très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, bromures, hypochlorites. la présence de sulfures et d' H_2S exacerbe les problèmes de corrosion par piquêre en abaissant systématiquement les critères de résistance, la présence d'un cation oxydant (Fe^{+3} , Cu^{+2} , Hg^{+2} ...). Permet la formation des piquêres même en absence d'oxygène. les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par piquêres, mais d'autres métaux comme le fer passif. La corrosion par piquêres produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux qui sont protégés par un film d'oxyde mince [17]. Elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètre de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface.

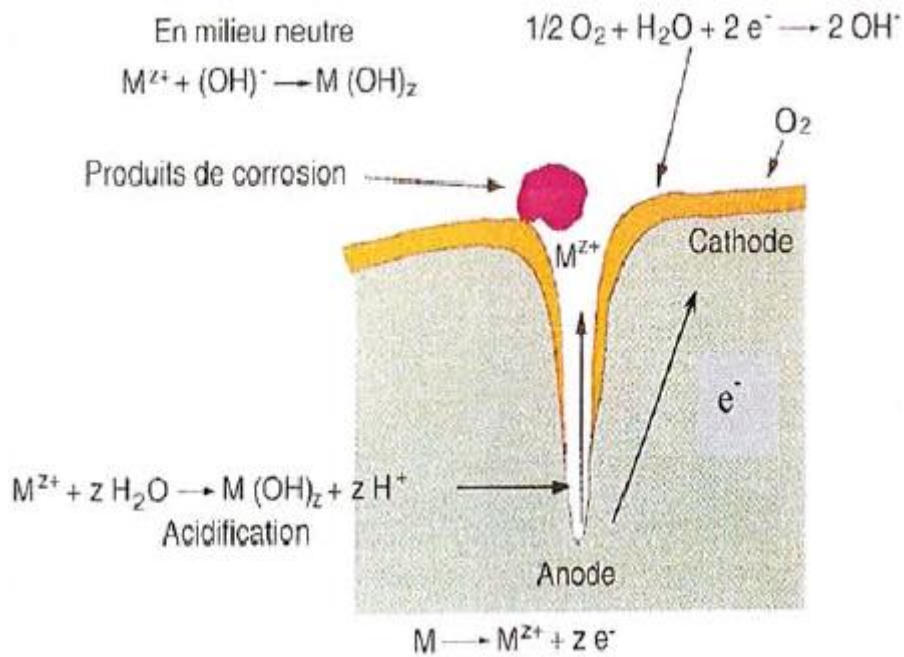


Figure I- 6 : Corrosion par piqûres.

I.3.2.4 Corrosion sélective.

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse. Les différents cas de corrosion sélective sont classés suivant la nature des alliages considérés; les deux plus fréquents sont les suivants:

- Délignification des laitons: corrosion sélective du zinc(ou corrosion de l'alliage puis redéposition du cuivre. le laiton prend la teinte rouge du cuivre. [16].
- Graphitisation des fontes : corrosion de fer, le graphite n'étant pas attaqué. Avec les fontes à graphite lamellaire, l'attaque progresse en profondeur sans dégradation visible à l'œil nu.

I.3.2.5 Corrosion inter granulaire.

C'est également une attaque localisée, par contre plus sélective, causée généralement par les traitements thermiques subits par le métal, qui se développe aux points de jonctions des grains de métal. Elle est invisible à l'œil nu, par contre, affecte considérablement la résistance mécanique du métal.

En effet, les points de jonctions constituent, des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils admettent de ce fait de nombreux défauts de structures (lacunes, dislocation), favorables à la précipitation de phases intermétallique ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impureté en solution solide. Sous prétexte, qu'ils sont chimiquement plus actifs, ils constituent une cible vulnérable lorsqu'ils sont exposés dans un milieu corrosif. A titre d'exemple ; on rencontre cette forme de corrosion dans les aciers inoxydables.

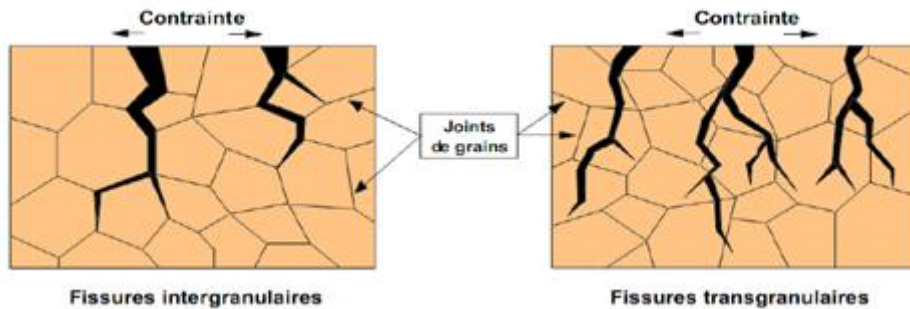


Figure I- 7 : Corrosion inter granulaire d'un acier inoxydable.

1.3.2.6 corrosion sous contrainte.

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis à vis du matériau. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte.

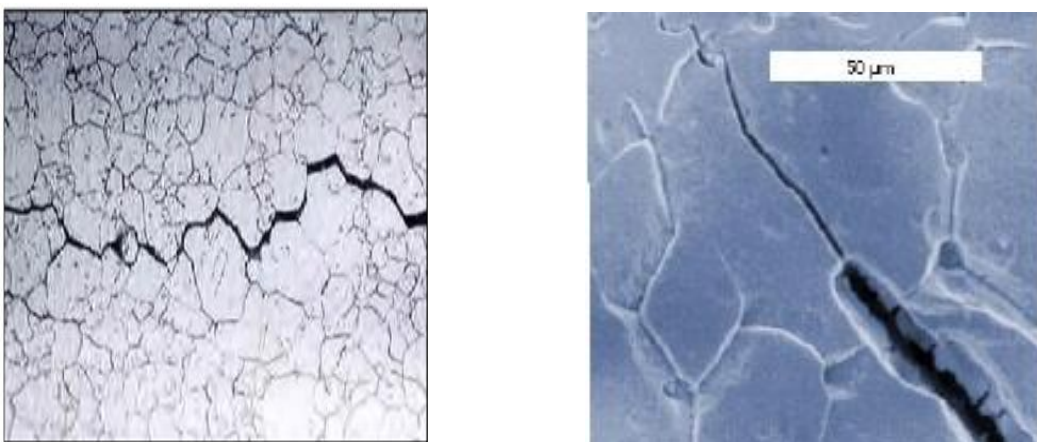


Figure I- 8 : Représentation schématique de fissures de CSC Observées au microscope

1.3.2.7 Corrosion fatigue

La corrosion dans les conditions de charges cycliques est la réduction considérable de la résistance à la fatigue du métal considéré. Dans ce cas, la courbe de fatigue peut ne pas présenter de limite d'endurance et diminuer vers les très faibles contraintes de façon monotone; cette diminution est due à l'effet combiné des facteurs électrochimiques et des facteurs mécaniques. [16]

1.3.2.8 Corrosion érosion

Elle est à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière; elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide. [22].

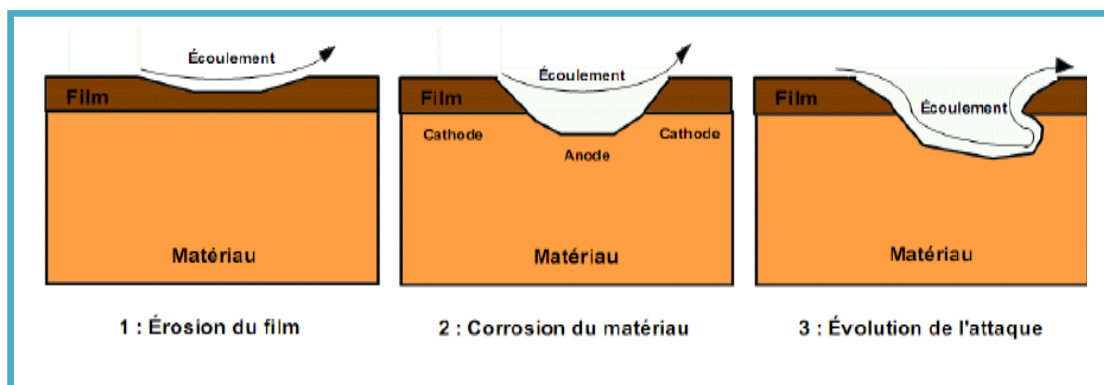


Figure I- 9 : Représentation schématique du phénomène de corrosion érosion.

1.4 Lutte contre la corrosion

1.4.1 la protection par revêtement métallique ou organique

Il s'agit de la protection passive. En effet elle est constituée par le revêtement extérieur dont le rôle est de créer un effet de barrière électrique entre le métal des canalisations et le milieu environnant. Ce revêtement ne constitue cependant pas une protection absolue et définitive en raison des imperfections ou blessures susceptibles de se produire lors de la pose ou au cours de la vie de l'ouvrage. C'est pourquoi on maîtrise ces risques potentiels par l'installation d'une protection active complémentaire.

➤ **Le Décapage**

Avant d'effectuer toute procédure de revêtement il est important d'effectuer une préparation de surface du métal à protéger de façon à ce que le revêtement soit adhérent. Dans le domaine du transport des hydrocarbures par canalisation, en général les tronçons de conduite utilisés sont recouverts de corps gras destinés à éviter toute forme de corrosion durant leurs stockages.

Le décapage est donc un moyen permettant de débarrasser le métal de cette couche. Ainsi on peut réaliser un décapage par voie mécanique (on utilise les procédés suivant :- Le sablage et le brossage) ou chimique (on utilise lors de cette opération des inhibiteurs de décapage (certains aldéhydes et alcools) qui empêche par adsorption la pénétration de l'hydrogène dans le métal.

1.4.1.1 Protection Par Revêtement Métallique

Dans l'industrie du transport des hydrocarbures par canalisation ce type de protection passive n'est pas très souvent utilisé. On distingue effet deux types de revêtement métallique qui sont le revêtement métallique anodique et le revêtement métallique cathodique, suivant la place relative qu'occupe dans la classification électrochimique le métal qui constitue le revêtement et le métal à protéger.

Ainsi dans le cas de l'acier (fer) les revêtements à base de zinc, d'aluminium sont des revêtements métalliques anodiques et ceux à base de plomb, de cuivre, d'étain, de nickel, D'or constituent des revêtements métalliques cathodiques. Pour la réalisation de cette protection il existe plusieurs procédés dont :

- Immersion dans un bain fondu : le métal à protéger est immergé dans un bain chaud du métal protecteur.
- Métallisation au pistolet : le métal fondu est projeté en .ne gouttelette sur la structure à protéger.

Avant de passer à la partie suivant, il est important de noter que la protection métallique cathodique doit être effectuée avec beaucoup de précision, et prudence, car il suffit une seule faille pour que le métal qui était sensé être protéger se dégrade au profit du métal Protecteur.

1.4.1.2 Protection Par Revêtement Organique (non métallique)

C'est le mode de protection passive appliqué sur les canalisations de transport de produits pétrolier et gazier. Il est important de savoir que l'efficacité de ce type de revêtement repose sur l'absence de défaut, mais en pratique cela quasi impossible.

L'on exige d'un revêtement les caractéristiques suivantes:

- Une résistance d'isolement élevée pour présenter sous l'épaisseur d'application une résistance électrique convenable.
- Une excellente adhérence avec le métal, pour éviter toute propagation d'un défaut de continuité accidentel.
- Une étanchéité, continuité et homogénéité satisfaisante, pour ne pas être envahir par le milieu environnant.
- Présenter une résistance assez élevée aux agents biologiques et aux produits transportés.

1.4.2 La protection cathodique

1.4.2.1 principe

La protection cathodique se définit comme une méthode de protection où les surface anodiques sont rendues cathodiques et le métal est rendu dans sa zone d'immunité (diagramme de pourbaix) .Dans cette zone, à un potentiel fixé, le métal ne peut se corroder

d'une façon thermodynamique. Il s'agit alors de fournir des électrons au métal pour qu'il cesse de s'ioniser dans ce milieu et qu'il atteigne le potentiel défini.

Le potentiel de l'acier dans les sols ou dans l'eau est de l'ordre de -400mV par rapport à l'électrode d'hydrogène pour des PH neutres. Le principe de la protection cathodique trouve son application dans la pile élémentaire ou l'une des électrodes (anode) est toujours corrodée alors que l'autre ne l'est pas [23].

On peut protéger un métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel E_{prot} qui définit par l'équation suivante:

$$E_{\text{prot}} = E^0 + \frac{R T}{n F} \ln 10^{-6} \text{ (mol/l)} \quad (\text{I.28})$$

Deux méthodes de protection sont couramment employées en pratique

1.4.2.2 La protection par anode sacrificielle

La protection cathodique par anode sacrificielle est une application du phénomène de corrosion galvanique, C'est-à-dire le métal à protéger est couplé à un métal moins noble. Le potentiel de corrosion de l'ensemble doit être inférieur au potentiel de dissolution du métal à protéger; ce dernier devient alors cathodique par rapport à l'anode, qui se corrode. On utilise cette méthode pour protéger les structures et les équipements en acier. Les anodes sacrificielles sont faites en zinc, en magnésium ou aluminium, métaux nettement moins nobles que l'acier.

1.4.2.3 protection cathodique par courant extérieur imposé

La protection cathodique par courant imposé (ou de soutirage) repose sur le même principe que montre la figure, mais l'anode est général inerte et le potentiel de corrosion de la structure à protéger est abaissé par l'action d'une source extérieure de courant (générateur de courant continu).

Selon les milieux, la densité de courant à imposer aux structures peut varier (entre 5 et 0,075 A/m²). Ainsi, la protection cathodique de réservoirs en acier doux contenant de l'acide sulfurique chaud nécessiterait une densité de courant de l'ordre de 400 A/m².

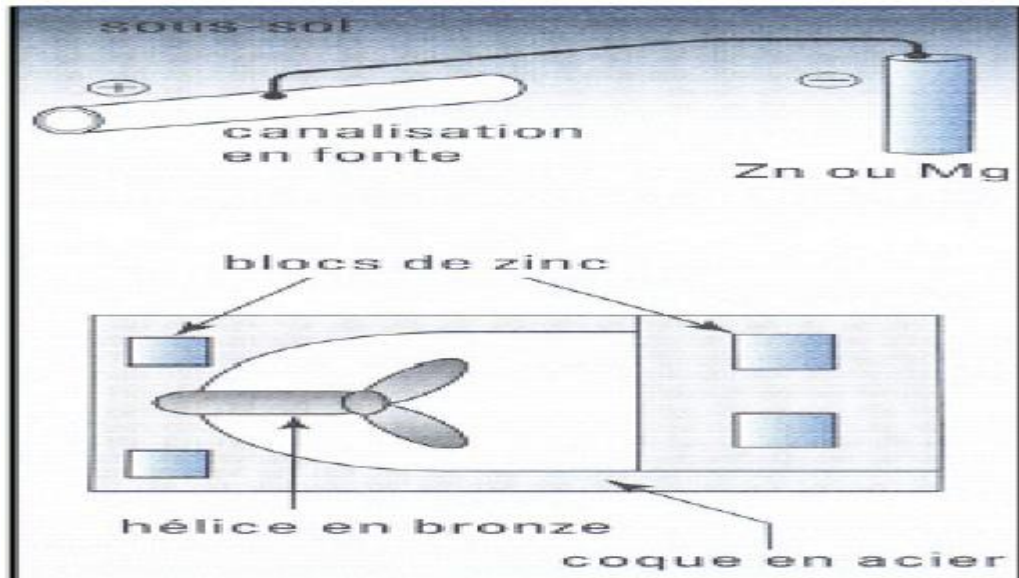


Figure (I- 10) Protection cathodique par anode sacrificiel et par courant imposé

I.4.3 Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteur.

I.4.3.1 Les inhibiteur de corrosion

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante:

« Un inhibiteur est une substance qui on diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration ». [24]

L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Il consiste dans l'utilisation des substances chimiques dite inhibiteurs de corrosion, qui, en les ajoutant en petites quantités à l'environnement corrosif, réduisent la vitesse de corrosion du métal par action sur le milieu ou sur la surface du métal. [25].

Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration [26].

1.4.3.2 Utilisations

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application:

Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.); L'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations; les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la Protection anticorrosion des métaux. [27]

1.4.3.3 Les classes d'inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- Par domaines d'application (la formulation des produits : inhibiteurs organiques ou minéraux).
- Par mécanisme réactionnel (les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et / ou formation d'un film).
- Par réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique : inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) [28-25].

1.4.3.4 Domaine d'application

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application, en milieu aqueux, les Inhibiteurs pour milieux acides sont employés, entre autre, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides d'acidification et de stimulation.

Dans ces milieux, la surface des métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde), elle peut être recouverte plus au moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé [29-30].

1.4.3.5 Les inhibiteurs cathodiques, anodiques et mixtes

Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas des deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction anodique, il est appelé inhibiteur anodique. De la même façon, on distingue des inhibiteurs

cathodiques et des inhibiteurs mixtes, ces derniers agissant à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique.

I.4.3.5.1 Inhibiteur anodique

L'effet de l'inhibiteur est déterminé par le tracé de courbes de polarisation de l'acier dans un milieu approprié. L'ajout dans le milieu d'un inhibiteur de corrosion anodique modifie la Courbe de polarisation initiale comme indiqué sur la figure (I.11)

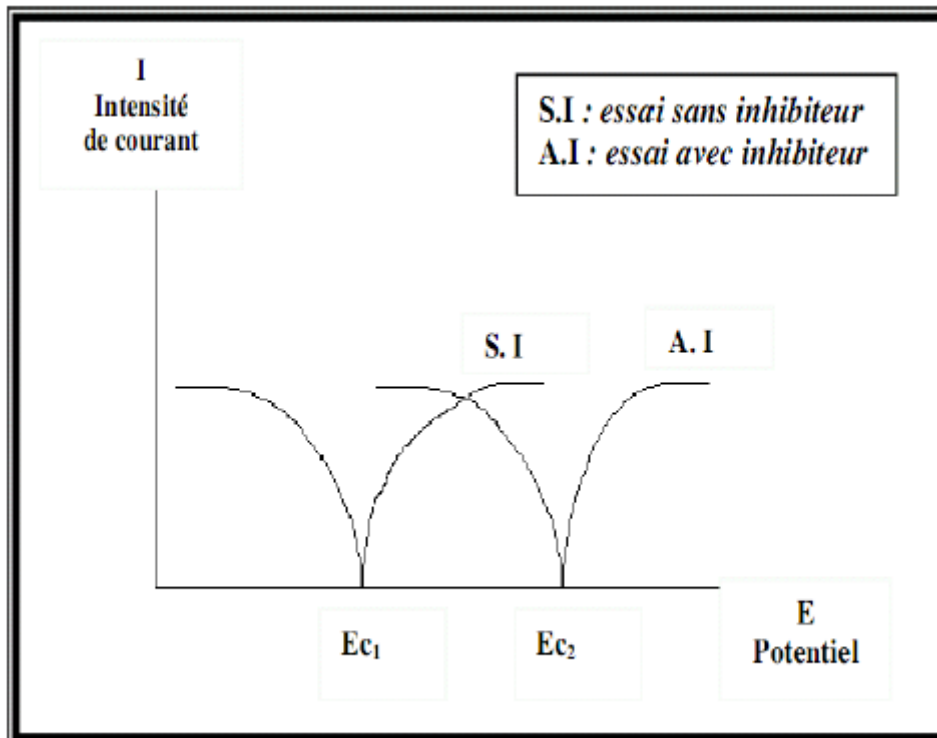


Figure I- 11 : Effet de l'inhibiteur anodique sur la courbe de polarisation de l'acier.

Les inhibiteurs anodiques causent un large déplacement du potentiel de corrosion dans le domaine cathodique donc il faut les utiliser avec beaucoup de précautions, parce que l'addition d'inhibiteur, en réduisant la surface anodique sans modifier la densité de courant de corrosion conduit à une corrosion profonde, donc c'est la corrosion par piqûre.

I.4.3.5.2 Inhibiteur cathodique

Les électrons sont fournis par l'anode suite à la dissolution du métal



Le cation de l'inhibiteur forme sur les cathodes locales un hydroxyde insoluble qui empêche l'accès de l'électrolyte aux sites cathodiques, les inhibiteurs cathodiques déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. Ainsi bloquent la corrosion en agissant sur la cathode et la figure (I- 12) montre la courbe de polarisation cathodique qui s'infléchit vers le bas, et le courant de corrosion est réduit

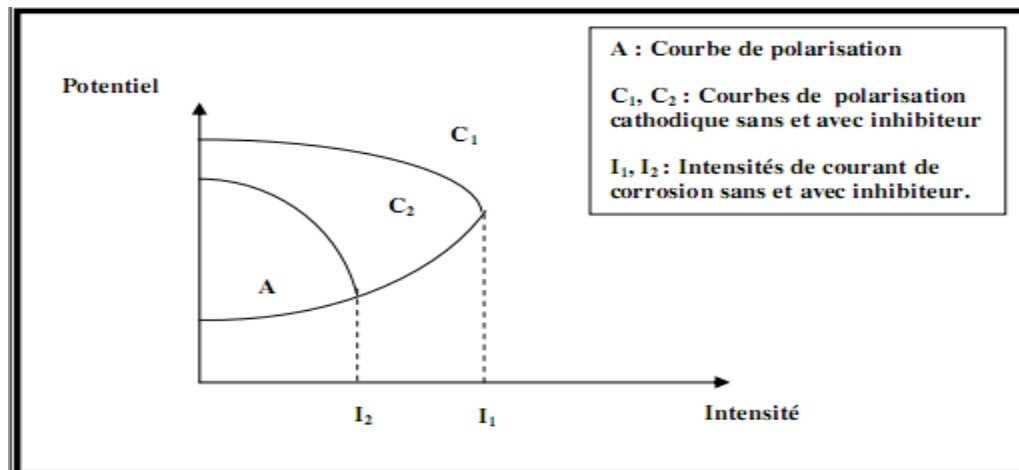


Figure (I-12) : Effet de l'inhibiteur cathodique sur la courbe de polarisation de l'acier.

I.4.3.5.3 Inhibiteur mixte

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs négatives. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion. [30- 17].