

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -

X•O٧•EX •KIE □:س:IA :||س•X - X:ΦEO:t -



جامعة البويرة

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة أكلي محمد أولحاج

- البويرة -

Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées

كلية العلوم والعلوم التطبيقية

Département de Génie des Procédés

Polycopié de cours

En : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Niveau : Master I



CORROSION ET PROTECTION DES INSTALLATIONS

Par Dr ZAABAR Aïda

Année : 2024/2025

PREAMBULE

Ce support pédagogique est dédié aux cours de Corrosion et Protection des Équipements, conçu pour les étudiants de Master I en Génie des Procédés, option Génie Chimique, à la Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'Université de Bouira.

Le Génie des Procédés est une discipline essentielle axée sur l'optimisation des transformations physico-chimiques et biologiques des matières premières en produits fonctionnels. Parmi ses diverses branches, l'étude de la corrosion et des méthodes de protection des matériaux est cruciale. En effet, la corrosion, en particulier celle des métaux, menace la durabilité des infrastructures et des équipements, entraînant des conséquences économiques importantes et compromettant la sécurité des installations.

Ce support a pour objectif de fournir aux étudiants les connaissances fondamentales et les outils nécessaires pour comprendre et prévenir la corrosion des matériaux en ingénierie. A travers une analyse approfondie des mécanismes de corrosion, des facteurs contribuant à leur apparition, ainsi que des techniques de protection, ils seront mieux préparés à concevoir des solutions durables et efficaces dans leurs domaines d'application.

Le contenu de ce cours est organisé en plusieurs chapitres, chacun abordant des aspects clés de la corrosion et de la protection des matériaux.

I. Corrosion des Métaux en Milieu Aqueux : Ce chapitre introduit les concepts de base de la corrosion, ses mécanismes sous-jacents, et la cinétique des réactions corrosives. Il est essentiel pour comprendre comment les métaux se dégradent dans des environnements humides.

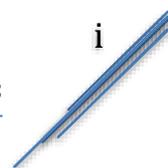
II. Modes de Corrosion : Une exploration détaillée des différents types de corrosion, tels que la corrosion généralisée, galvanique, par piqûres, et bien d'autres, permettant d'identifier les causes spécifiques de chaque type de dégradation.

III. Lutte Contre la Corrosion : Présentation des méthodes de protection, y compris les techniques électrochimiques et les revêtements, pour prévenir ou réduire l'impact de la corrosion sur les matériaux.

IV. Corrosion Sèche : Etude des phénomènes d'oxydation à haute température, ainsi que des stratégies de protection adaptées à ce type de corrosion.

V. Dégradation des Matières Plastiques : Analyse des principaux types de vieillissement et de dégradation des plastiques, fournissant un aperçu de leur comportement face à divers agents externes.

VI. Dégradation des Céramiques et du Béton : Ce chapitre traite des propriétés des céramiques, des phénomènes de dégradation du béton et des méthodes de protection pour garantir leur longévité.



Préambule

CHAPITRE I : Corrosion des Métaux en Milieu Aqueux

I.1 – Introduction.....	1
I.2 – Définition de la corrosion.....	2
I.3 – Réaction électrochimique.....	3
I.4 – Potentiels d'équilibre	8
I.5 – Cinétique de la corrosion.....	14
I.5.1 – Polarisation d'activation.....	19
I.5.2 – Polarisation de diffusion.....	20
I.6 – Passivation.....	21
I.6.1 – Description du phénomène	21
I.6.2 – Nature de la couche passive	22
I.6.3 – Corrosion des alliages passivables.....	22
I.7 – Conclusion	23

CHAPITRE II : Mode de corrosion

II.1 – Mode de corrosion.....	25
II.1.1 – Corrosion généralisée (uniforme).....	25
II.1.2 – Corrosion galvanique.....	25
II.1.3 – Corrosion par piqûres	26
II.1.4 – Corrosion filiforme	26
II.1.5 – Corrosion sous contrainte (CSC).....	27
II.1.6 – Corrosion érosion /abrasion/cavitation.....	28
II.1.7 – Corrosion intergranulaire.....	30
II.1.8 – Corrosion microbiologique (biocorrosion).....	30
II.1.9 – Corrosion par crevasses (caverneuse)	31
II.1.10 – Corrosion sélective	33
II.1.11 – Fatigue – Corrosion.....	33
II.1.12 – Fragilisation par l'hydrogène.....	34
II.2 – Facteurs métallurgiques et facteurs de mise en œuvre	36
II.2.1 – Métaux purs et alliages monophasés.....	36
II.2.2 – Alliages polyphasés	37
II.2.3 – Ségrégation.....	37
II.2.4 – Effet de l'écroutissage et des contraintes.....	37





II.3 – Effet du milieu de corrosion.....	37
II.3.1 – Corrosion par les eaux	37
II.3.2 – Corrosion atmosphérique.....	37
II.3.3 – Corrosion par les sols	38
II.4 – Conditions d'utilisation.....	38
II.4.1 – Fatigue-corrosion.....	38
II.4.2 – Corrosion par frottement.....	38
II.4.3 – Gradient de température	38
II.4.4 – Courants vagabonds.....	38

CHAPITRE III : Lutte Contre la Corrosion

III.1 – Protection électrochimique	39
III.1.1 – Protection cathodique	39
III.1.2 – Protection anodique	40
III.2 – Protection par revêtements et traitements des surfaces.....	41
III.2.1 – Revêtements non métalliques	42
III.2.2 – Revêtements métalliques	42
III.2.3 – Traitements des surfaces par voie chimique.....	43
III.3 – Action sur le milieu de corrosion.....	45
III.3.1 – Diminution du pouvoir oxydant de l'électrolyte	45
III.3.2 – Addition d'inhibiteurs.....	46
III.3.3 – Addition de passivateurs	46
III.4 – Choix des matériaux	47
III.4.1 – Evaluation de l'environnement.....	47
III.4.2 – Résistance à la Corrosion	48
III.4.3 – Coût et Durabilité	48
III.4.4 – Compatibilité.....	48
III.4.5 – Maintenance et Réparations.....	48
III.4.6 – Considérations environnementales	49
III.5 – Conception et tracé des assemblages.....	50
III.5 – Conclusion	52

CHAPITRE IV : Corrosion Sèche

IV.1 – Généralités sur la Corrosion Chimique ou Corrosion Sèche	53
IV.2 – Aspects thermodynamique de l'oxydation à haute température.....	54





IV.2 – Processus de formation de la couche d'oxyde	56
IV.3 – Cinétique de l'oxydation.....	59
IV.4 – Protection contre la corrosion sèche.....	63
IV.4.1 – Alliages réfractaires	63
IV.4.2 – Revêtements protecteurs	64
IV.4 – Conclusion	65

CHAPITRE V : Dégradation des Matières Plastiques

V.1 – Introduction.....	66
V.2 – Principaux types de vieillissement.....	66
V.2.1 – Vieillissement physique.....	66
V.2.1.1 – Migration des plastifiants	66
V.2.1.2 – Action des solvants.....	67
V.2.1.3 – Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif	67
V.2.2 – Vieillissement et dégradation chimiques.....	68
V.2.2.1 – Oxydation	68
V.2.2.2 – Photodégradation	69
V.2.2.3 – Dégradation thermique	70
V.3 – Conclusion.....	71

CHAPITRE VI : Dégradation des Céramiques et du Béton

VI.1 – Matériaux céramiques.....	72
VI.1.1 – Introduction.....	72
VI.1.2 – Définitions	72
VI.1.3 – Propriétés des céramiques.....	73
VI.1.4 – Applications des céramiques	74
IV.2 - Dégradation du béton	76
IV.2.1 – Introduction.....	76
IV.2.2 - Principaux facteurs de dégradation du béton	77
VI.2.3 – Phénomènes à l'origine de la corrosion des armatures.....	79
VI.2.4 – Dégradation climatique.....	83
VI.2.5 – Traitement et protection des bétons.....	84
VI.3 – Conclusion	86
Références Bibliographiques.....	88





CHAPITRE I
CORROSION DES METAUX EN MILIEU AQUEUX





I.1 - Introduction

La dégradation des matériaux est, par définition, un processus au cours duquel leurs propriétés changent en raison des influences environnementales.

Tous les matériaux, qu'ils soient plastiques, matières organiques, céramiques, métaux ou composites, se dégradent à une vitesse plus ou moins rapide : La vitesse à laquelle ils se dégradent dépend à la fois de l'usure provoquée par des contraintes répétées et de l'environnement dans lequel ils sont exposés. Par exemple, les automobiles et d'autres biens de consommation voient leur durée de vie réduite en raison de la rouille ; il est nécessaire de repeindre les structures métalliques à intervalles réguliers pour préserver leur intégrité ; les matières plastiques ne sont pas éternelles (elles peuvent se fissurer, perdre de leur souplesse ou, au contraire, devenir plus rigides) ; le bois pourrit au fil du temps ; même les céramiques et les pierres subissent une dégradation progressive, comme en témoignent les ruines grecques et romaines, ou, plus récemment, les ouvrages en béton.

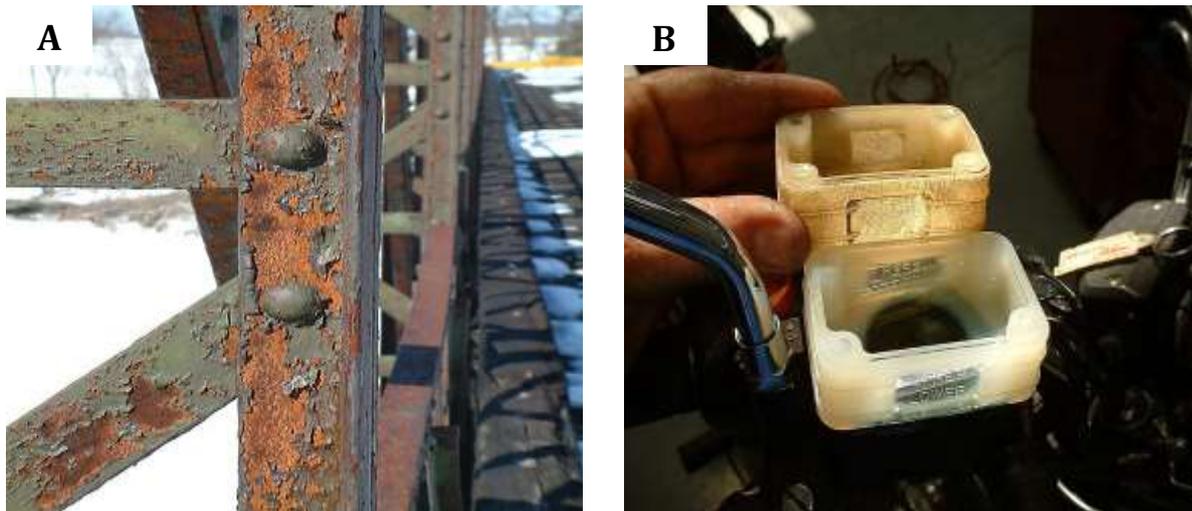


Figure I.1 - (A) Structures d'un pont rouillé après son exposition à l'oxygène et à l'eau.
(B) Les rayons UV provoquent la dégradation des plastiques.

Il existe essentiellement trois types de réactions qui se produisent entre un matériau et son milieu environnant :

- a) Corrosion des métaux en milieux aqueux ;





b) Oxydation des métaux en milieux gazeux secs, fréquemment à haute température (ces deux premiers types de réactions sont des réactions électrochimiques) ;

c) Réactions chimiques qui entraînent la dégradation des matériaux plastiques et céramiques. Il est impératif de comprendre en détail les différentes réactions impliquées afin de ralentir ou d'arrêter leur action.

Ce chapitre examine les principaux mécanismes à l'origine de la dégradation des matériaux, avant de décrire et d'analyser diverses mesures de lutte et de protection contre cette dégradation.

I.2 – Définition de la corrosion

La corrosion peut être définie comme une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement. Cette interaction peut engendrer des altérations des propriétés du métal et entraîner une dégradation significative de la fonction du métal, de l'environnement ou des systèmes techniques auxquels ils participent. Afin de mieux comprendre les divers types de corrosion qui affectent les métaux, dans le but de lutter contre ce phénomène, nous commencerons par examiner les mécanismes fondamentaux.

Comme toute réaction, une réaction électrochimique (de l'état A à l'état B) n'est thermodynamiquement possible que lorsque le passage de A en B entraîne une diminution de l'enthalpie libre, ΔG , du système. Dans le cas des réactions électrochimiques, on a :

$$\Delta G = - n F E \quad (I.1)$$

Avec :

n : nombre d'électrons engagés dans la réaction,

F : constante de Faraday ($F = 96\,500\text{ C}$),

E : différence de potentiel d'équilibre entre l'état A et l'état B .

En réalité, la transformation de A en B n'est possible que si la différence de potentiel d'équilibre entre les états A et B est négative, ce qui signifie que $E_B < E_A$.





I.3 - Réaction électrochimique

Une réaction électrochimique est définie comme une réaction d'échange d'électrons entre un métal, appelé "électrode", et une solution ionique, appelée "électrolyte". La vitesse de cette réaction dépend de deux facteurs principaux :

- La vitesse d'échange des électrons à la surface de l'électrode ;
- La vitesse à laquelle les espèces en solution se renouvellent vers l'électrode.

On peut représenter le voisinage d'une électrode dans laquelle se produit cette réaction comme illustré dans la figure I.2 :

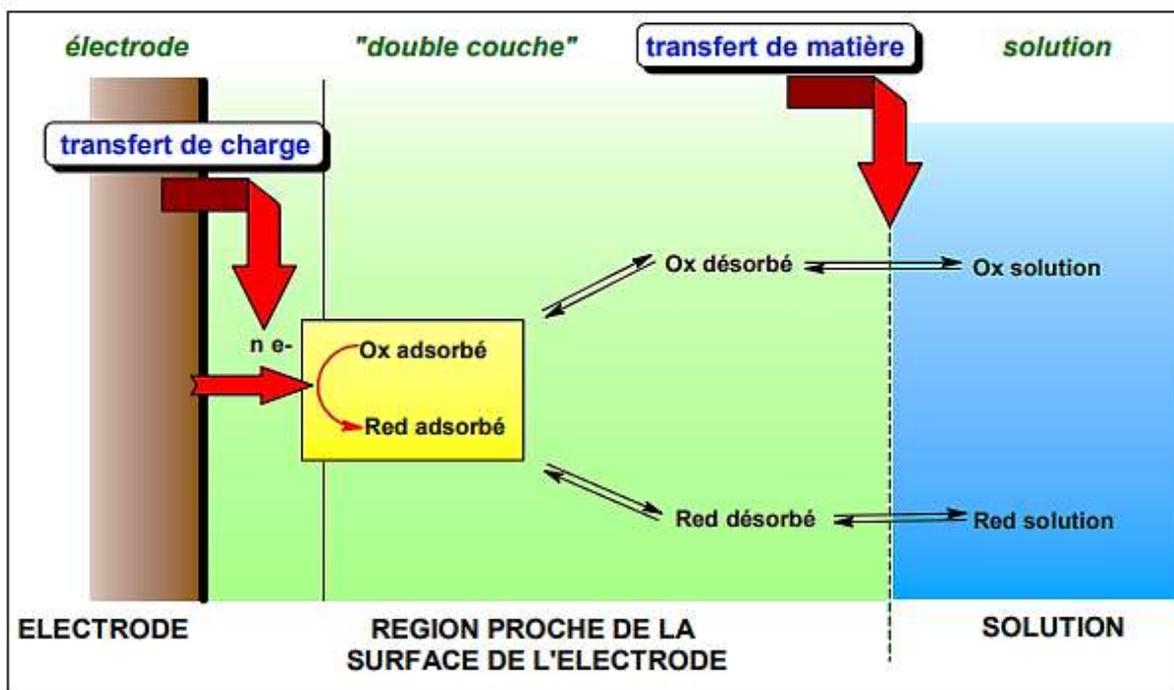


Figure I.2 - Représentation schématique de la double couche de Helmholtz.

Voici une illustration schématique de la double couche de Helmholtz :

La double couche de Helmholtz est une structure électrique qui se forme à l'interface entre une électrode métallique et une solution électrolytique. Elle se compose de deux couches distinctes : la couche externe de Helmholtz et la couche interne de Helmholtz. La couche externe est composée d'ions positifs issus de la solution électrolytique qui s'adsorbent à la surface de l'électrode en raison de sa charge négative. La couche interne,





quant à elle, est constituée d'ions négatifs provenant de la solution, qui sont repoussés par l'électrode chargée négativement et se concentrent à proximité de celle-ci.

Ainsi, nous distinguons comme suit :

- Le **transfert de matière** au sein de la solution : passage de l'espèce électroactive de la solution vers l'électrode ; il est assuré par :
 - Migration des ions sous l'influence du champ électrique ;
 - Diffusion d'ions due au gradient de concentration qui provoque la réaction au niveau de l'électrode ;
 - Convection due à toute forme d'agitation (mécanique, etc.).
- Le **transfert de charge** à proximité de l'électrode dans la zone de contact électrode – solution.

L'un de ces transferts peut être le processus cinétiquement limitant.

Cette structure à double couche de charges électriques a un impact significatif sur les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte et joue un rôle crucial dans les phénomènes de corrosion, d'électroplacage et d'autres processus électrochimiques.

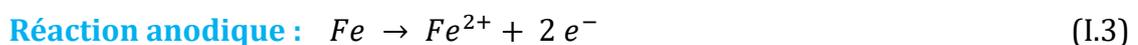
Exemples de réactions électrochimiques

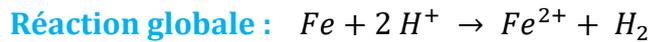
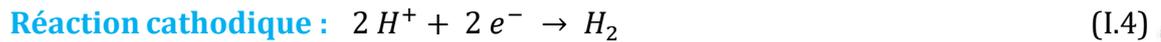
Lorsqu'une lame en fer solide est immergée dans un acide qui ne contient pas d'oxygène dissous, une réaction se produit entre le fer et les ions H^+ de la solution acide. Globalement, cette réaction s'écrit :



Ici, un atome de fer cède ses deux électrons de valence à deux ions hydrogène et passe en solution sous la forme d'un ion Fe^{2+} ; cette réaction s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène gazeux.

La réaction I.2 peut être décomposée en deux réactions partielles : la réaction partielle d'oxydation ou réaction partielle anodique (réaction I.3), et la réaction partielle de réduction ou réaction partielle cathodique (réaction I.4). Ainsi pour la réaction (I.2) :





La réaction I.3 signifie qu'un atome de fer du réseau métallique perd deux électrons de valence pour devenir un ion ferreux (Fe^{2+}) en solution. Cependant, la réaction I.4 montre que deux ions hydrogène (H^+) réagissent avec les électrons libérés par la réaction d'oxydation pour former des molécules d'hydrogène gazeux (H_2).

La figure I.3 schématise ce qui se produit lorsque le fer est dissous dans un milieu acide. Dans cette situation, la pièce de fer agit comme une électrode double en raison de ces deux réactions simultanées. Ce type de phénomène est courant dans les cellules électrochimiques où des réactions d'oxydation et de réduction se produisent simultanément.

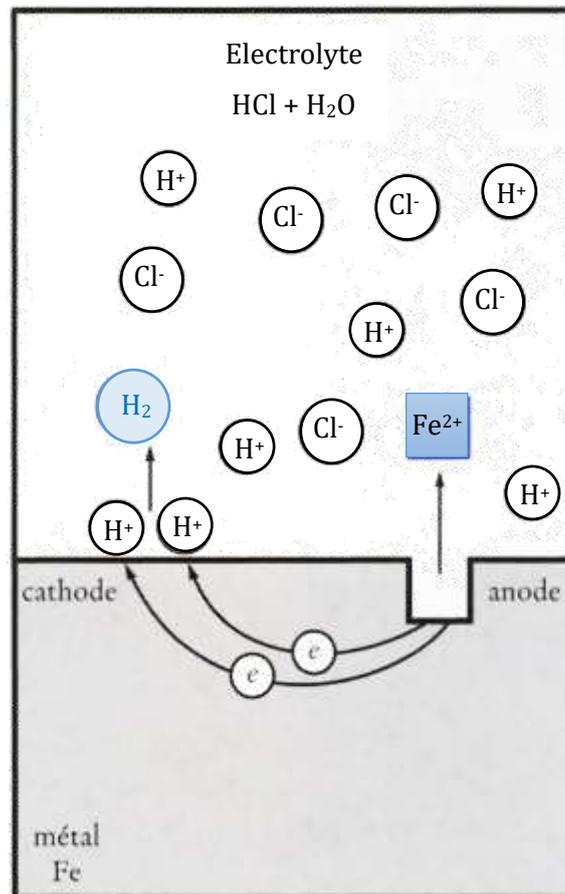


Figure I.3 - Dissolution du fer dans une solution désaérée d'acide chlorhydrique. Les sites des réactions anodiques et cathodiques changent en permanence, ce qui permet une dissolution uniforme du fer. Les ions chlore, Cl^- , ne participent pas à la réaction.



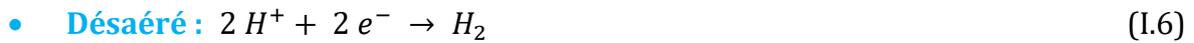


Toutes les réactions anodiques suivent le schéma de la réaction I.3. En général, pour tout métal M possédant n électrons de valence, on peut exprimer la réaction anodique comme suit :



Selon le milieu dans lequel se produit la corrosion, c'est-à-dire selon le type d'électrolyte, sa concentration en ions H^+ (ou pH) et sa teneur en oxygène dissous, plusieurs réactions cathodiques peuvent avoir lieu. Voici les principales.

Milieu acide (pH < 7) :



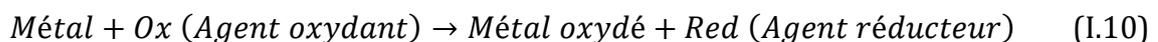
Milieu neutre ou basique (pH ≥ 7) désaéré



Milieu neutre ou basique (pH ≥ 7) aéré



La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :



Les réactions I.3 et I.4, ainsi que la figure I.3, décrivent la corrosion du fer dans un environnement acide désaéré (exempt d'oxygène). Cependant, lorsque l'acide contient de l'oxygène dissous, la réaction anodique demeure inchangée, mais la réaction cathodique est gouvernée par l'équation I.7. La figure I.4 représente de manière schématique la corrosion du fer dans un tel cas.



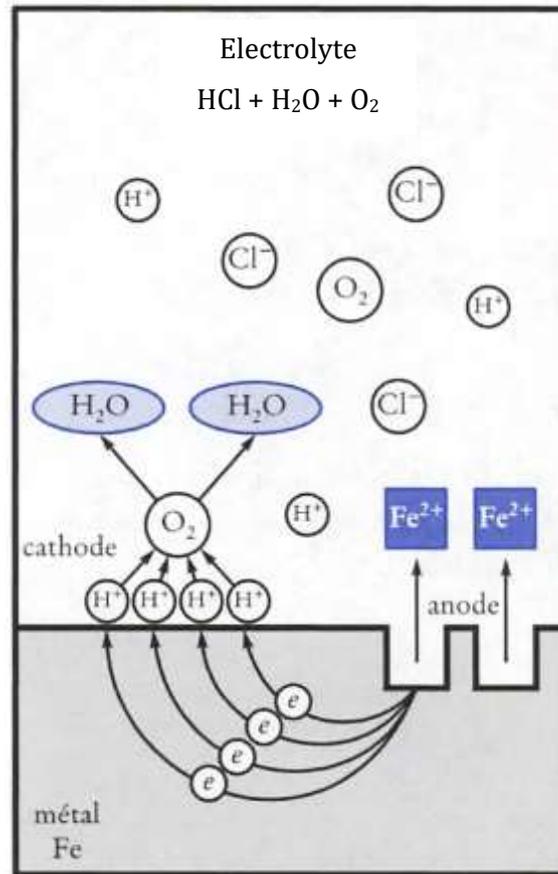
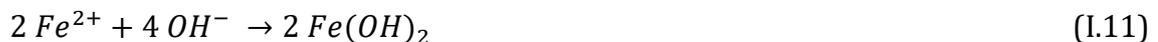


Figure I.4 – Corrosion du fer en présence d'acide chlorhydrique avec oxygène dissous.

En milieu neutre et aéré (par exemple, en eau salée), le produit de corrosion du fer est la rouille, $Fe(OH)_3$. La réaction anodique correspond à l'équation I.3, tandis que la réaction cathodique correspond à l'équation I.9. Les produits de ces deux réactions réagissent ensuite ensemble pour former de l'hydroxyde ferreux, $Fe(OH)_2$, comme suit :



L'hydroxyde ferreux précipite, mais en raison de son instabilité, il subit une oxydation pour former de l'hydroxyde ferrique, couramment connu sous le nom de rouille.



Nous venons de décrire les réactions électrochimiques qui se produisent lors de la corrosion des métaux. Il est maintenant nécessaire d'aborder l'aspect thermodynamique de la corrosion afin de déterminer si ces réactions sont possibles et, dans l'affirmative,





dans quelles directions elles peuvent évoluer. Pour cela, nous devons connaître les potentiels d'équilibre des différentes réactions anodiques et cathodiques.

I.4 – Potentiels d'équilibre

Lorsqu'un métal pur M , homogène, est immergé dans un électrolyte contenant des ions M^{n+} (par exemple, du cuivre plongé dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre CuSO_4), une réaction d'équilibre se produit à l'interface entre le métal et la solution, comme décrit ci-dessous :



A l'équilibre, la vitesse de la réaction d'oxydation est égale à celle de la réaction de réduction. A l'intérieur du métal, il existe un excès de charges négatives (électrons), tandis que dans la solution, il y a un excès de charges positives (ions M^{n+}). Le métal fonctionne comme une électrode réversible, et étant donné que le taux global de réaction est nul, il n'y a pas de corrosion.

Lorsque le métal est immergé dans l'électrolyte, cela perturbe l'arrangement des molécules d'eau et des ions présents dans la solution. En effet, les molécules d'eau, étant des dipôles électriques, se disposent autour des ions présents, un phénomène connu sous le nom de "solvatation". La mobilité, l'activité et la capacité d'adsorption des ions solvatés sur la surface métallique dépendent de la couche de solvatation qui les entoure. Généralement, les anions sont moins fortement solvatés que les cations.

Ainsi, l'introduction du métal dans l'électrolyte entraîne une perturbation de la neutralité électrique globale qui prévalait dans la solution. A l'interface métal-électrolyte, une double couche d'ions positifs se forme : une couche compacte d'ions adsorbés à la surface du métal (couche d'Helmholtz), dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre, et une couche diffuse (appelée couche de Gouy-Chapman), où la concentration en ions M^{n+} est plus élevée que dans l'électrolyte environnant. La figure I.5 présente de manière schématique une électrode réversible.



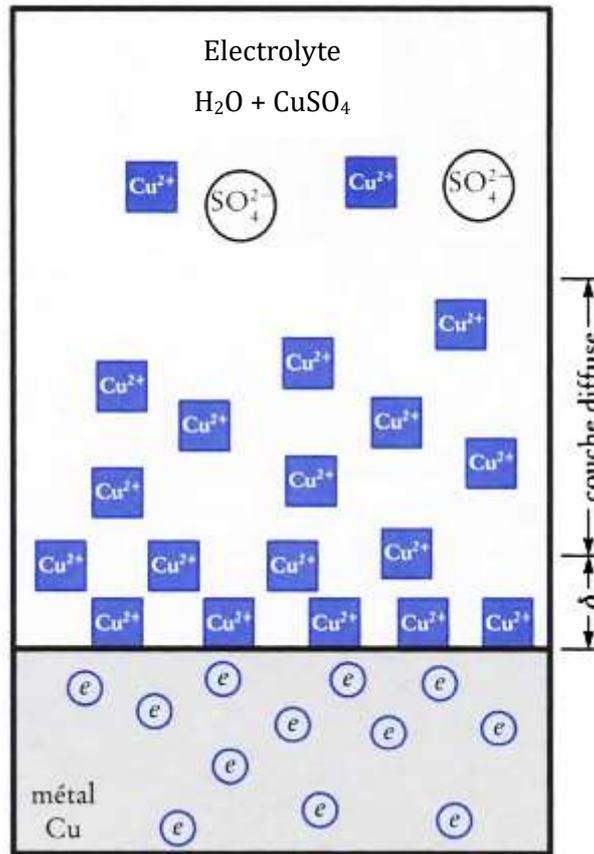


Figure I.5 - Schéma illustrant une électrode de cuivre réversible immergée dans une solution de sulfate de cuivre ; δ : couche d'Helmholtz, compacte et adsorbée en surface.

Dans le cas d'une électrode réversible, un potentiel d'équilibre E s'établit entre le métal et l'électrolyte, comme exprimé par la relation de Nernst :

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (\text{I.14})$$

Où :

- R représente la constante des gaz (8,31441 J. mol⁻¹.K⁻¹),
- T est la température absolue (en kelvins),
- n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction,
- F est la constante de Faraday (96 500 C),
- Le terme $a_{M^{n+}}$ représente l'activité des ions M^{n+} dans l'électrolyte,





- E_0 est le potentiel "normal" du métal, correspondant à une solution où l'activité des ions M^{n+} est égale à l'unité. L'activité, $a_{M^{n+}}$, est équivalente à la concentration molaire.

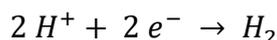
A une température de 25 °C (298 K), en utilisant les logarithmes décimaux, on peut simplifier l'équation I.14 de la manière suivante :

$$E = E_0 - \frac{0,059}{n} \log [M^{n+}] \quad (\text{I.15})$$

où $[M^{n+}]$ représente la concentration molaire des ions M^{n+} . Le potentiel E , mesuré en volts, est associé à la réaction d'oxydation du métal M (équation I.13), et il est relié à la variation de l'énergie libre ΔG du système selon l'équation suivante (équation I.1) :

$$\Delta G = - n F E$$

En pratique, il n'est pas possible de mesurer directement le potentiel d'équilibre établi entre un métal et la solution de l'un de ses sels, car la sonde nécessaire pour effectuer une telle mesure serait également sujette à une réaction électrochimique. Par conséquent, la différence de potentiel obtenue serait influencée par le métal en question, la composition de la sonde de mesure et les réactions qui se produiraient à sa surface. Pour résoudre cette problématique, on utilise une cellule de mesure composée de deux demi-piles jumelées, l'une comprenant le métal à étudier et l'autre une électrode de référence à laquelle toutes les mesures peuvent être ramenées. Par convention, on définit le potentiel de la réaction I.6 comme étant égal à zéro :



En conséquence, ce potentiel devient la référence pour tous les autres potentiels. Pour établir cette référence, il est crucial que l'électrode de référence soit une électrode où la réaction réversible d'oxydation et de réduction de l'hydrogène se produit. Pour créer une telle électrode d'hydrogène, on plonge un morceau de platine platiné dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration 1,2 M, tout en la saturant en hydrogène gazeux à une pression d'une atmosphère et une température de 25 °C. Dans ces conditions, l'activité des ions H^+ est maintenue à l'unité. La réaction I.6, qui est réversible, a lieu à la surface du platine, sans que ce dernier ne subisse de réaction chimique.

La figure I.6 présente de manière schématique une cellule de mesure du potentiel d'équilibre d'un métal M par rapport à une électrode normale d'hydrogène. Afin d'éviter



toute contamination de l'électrode de référence par des ions M^{n+} , les deux demi-piles sont séparées par une membrane poreuse. Etant donné que l'objectif est de mesurer le potentiel d'équilibre du métal M avec ses ions M^{n+} , il est crucial que les taux des réactions d'oxydation et de réduction, tant à l'électrode M qu'à l'électrode d'hydrogène, soient égaux. C'est pourquoi la mesure du potentiel se fait en circuit ouvert, ce qui signifie qu'aucun courant (flux d'électrons) ne doit circuler d'une électrode à l'autre. Ces mesures sont réalisées à l'aide de voltmètres.

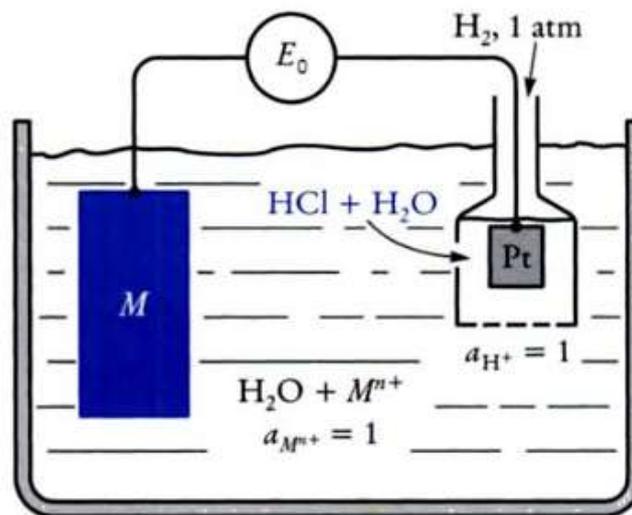


Figure I.6 – Représentation schématique d'une cellule de mesure du potentiel standard E_0 d'un métal M par rapport à une électrode d'hydrogène normale.

Lorsqu'on plonge l'électrode M dans une solution contenant les ions M^{n+} à une concentration de 1 M, cela crée les conditions nécessaires pour mesurer ce qu'on appelle le "potentiel standard d'équilibre". Ce potentiel est une mesure du niveau d'énergie électrique à l'interface entre l'électrode M et la solution lorsque les réactions d'oxydoréduction du métal M ont atteint un équilibre stable.

En résumé, la mesure du potentiel d'équilibre standard est essentielle pour comprendre la dynamique électrochimique du métal M en réaction avec ses ions dans une solution donnée. Cela fournit des informations cruciales en électrochimie. Le tableau I.1 présente les valeurs des potentiels standard d'équilibre d'oxydoréduction pour différents métaux et de quelques réactions électrochimiques.

**Tableau I.1** – Potentiels standard d'équilibre d'oxydoréduction à la température de 25 °C.

Réaction	Potentiel standard d'équilibre E_0 (V)
$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3 e^-$	+ 1,50
$2 H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4 H^+ + 4 e^-$	+ 1,23
$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2 e^-$	+ 1,19
$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	+ 0,80
$4 OH^- \rightleftharpoons O_2 + 2 H_2O + 4 e^-$	+ 0,40
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2 e^-$	+ 0,34
$H_2 \rightleftharpoons 2 H^+ + 2 e^-$	0
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2 e^-$	- 0,13
$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2 e^-$	- 0,14
$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2 e^-$	- 0,25
$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2 e^-$	- 0,40
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2 e^-$	- 0,44
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3 e^-$	- 0,74
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2 e^-$	- 0,76
$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 e^-$	- 1,67
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 e^-$	- 2,37
$Na \rightleftharpoons Na^+ + e^-$	- 2,71

Les informations extraites du tableau I.1 permettent d'évaluer la tendance d'évolution d'une cellule électrochimique. En utilisant ces données, il est possible de calculer les potentiels d'équilibre qui existent entre différentes électrodes. Par exemple, si nous envisageons une cellule composée de deux demi-piles distinctes, l'une avec une électrode en fer immergée dans une solution contenant des ions Fe^{2+} à une concentration de 1 M, et l'autre avec une électrode en cuivre plongée dans une solution contenant des ions Cu^{2+} à une concentration de 1 M, la différence de potentiel, notée E_0 , mesurée entre ces deux électrodes à l'équilibre (circuit ouvert), s'élève à 0,78 V ($E_{H-Cu} - E_{H-Fe}$). Cette illustration est présentée dans la figure I.7. Dans ce cas, il est important de noter que le potentiel de l'électrode de fer est inférieur à celui de l'électrode de cuivre.



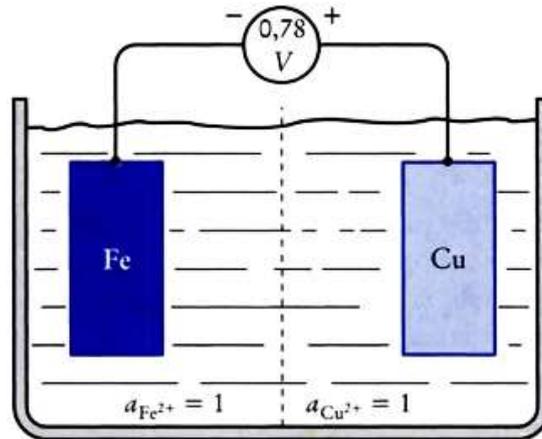


Figure I.7 - Configuration d'une cellule électrochimique comprenant une électrode en cuivre et une électrode en fer.

Si les concentrations en ions Cu^{2+} et Fe^{2+} diffèrent de 1 M, la loi de Nernst généralisée permet de calculer le nouveau potentiel d'équilibre E , soit

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (I.16)$$

Dans ce contexte, a_{ox} (ou concentration molaire) représente l'activité de l'espèce oxydée, ici Fe^{2+} , tandis que a_{red} (ou concentration molaire) désigne l'activité de l'espèce réduite Cu^{2+} .

Lorsque le circuit est ouvert, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de courant circulant entre les électrodes, les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent sur chacune des deux électrodes sont complètement réversibles. Cependant, dès qu'un courant peut circuler entre les électrodes, les électrons peuvent se déplacer du fer vers le cuivre, c'est-à-dire de l'électrode ayant le potentiel le plus faible (anode) vers celle ayant le potentiel le plus élevé (cathode). Dans ces conditions, l'électrode de fer est le siège d'une réaction anodique (réaction I.3), et l'électrode de cuivre d'une réaction cathodique, soit



Dans ce cas, on observe une corrosion du fer à l'anode et un dépôt de cuivre à la cathode.

Considérons à présent une cellule électrochimique constituée d'une électrode en fer plongée dans une solution contenant des ions Fe^{2+} et d'une électrode en zinc immergée





dans une solution contenant des ions Zn^{2+} . Le potentiel standard d'équilibre de cette pile est de 0,32 V, à condition que le rapport entre les activités dans les deux demi-piles soit égal à 1. En cas de circulation d'un courant entre les électrodes, le zinc fonctionne en tant qu'anode, tandis que le fer assume le rôle de cathode.

Les données du tableau I.1 permettent en outre de prévoir que tous les métaux dont le potentiel standard est inférieur à celui de l'hydrogène seront attaqués dans des acides qui ne contiennent pas d'oxygène, et que cette attaque s'accompagnera d'un dégagement d'hydrogène gazeux. Par contre, le potentiel d'équilibre standard du cuivre étant supérieur à celui de l'hydrogène, le cuivre ne peut pas être attaqué par un acide désaéré. Cependant, si l'acide contient de l'oxygène dissous, la réaction cathodique qui se produit est la réaction 8.6 ; le potentiel d'équilibre standard entre le cuivre et cette réaction étant de 0,89 V, le cuivre peut se corroder.

La connaissance des potentiels d'équilibre standard nous permet de prédire le sens possible d'une réaction électrochimique. Cependant, pour que cette réaction se produise réellement, deux conditions doivent être remplies : tout d'abord, un courant électronique doit pouvoir circuler entre les électrodes, et ensuite, un courant ionique doit pouvoir circuler dans l'électrolyte, entre l'anode et la cathode.

I.5 – Cinétique de la corrosion

La vitesse à laquelle la corrosion se produit ne dépend pas principalement de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode ; elle dépend essentiellement du courant de corrosion, noté i_{corr} en ampères, qui circule entre ces deux électrodes. D'après la loi de Faraday, la perte de masse, notée m en grammes, de l'anode de métal en un temps t (en secondes), peut être calculée comme suit :

$$m = \frac{A i_{corr} t}{n F} \quad (I.18)$$

La vitesse de corrosion, c'est-à-dire la rapidité à laquelle un matériau se corrode, dépend de certains facteurs. En particulier, la loi de Faraday nous dit que cette vitesse est liée à une constante (appelée la constante de Faraday, notée F) et au nombre d'électrons de valence (noté n).





En pratique, lorsque la corrosion se produit de manière uniforme sur la surface de l'anode, nous pouvons utiliser une autre mesure, appelée densité de courant. Cela correspond au courant de corrosion par unité de surface (mesuré en ampères par décimètre carré, abrégé A/dm^2). Pour exprimer la vitesse de corrosion, on utilise alors des unités comme la perte d'épaisseur par an en millimètres (mm/a) ou la perte de masse par décimètre carré et par jour ($mg/(dm^2 \cdot jour)$).

Par exemple, la vitesse de corrosion de l'acier dans de l'eau de mer stagnante est d'environ 0,15 mm par an (ou 33 mg par décimètre carré par jour, compte tenu de la masse volumique de l'acier qui est de $7,87 g/cm^3$). On peut calculer la densité de courant de corrosion correspondant à cette vitesse de corrosion en utilisant la relation I.18 ; dans ce cas, elle est de $1,3 mA/dm^2$.

Pour comprendre la corrosion, il est particulièrement important de connaître l'évolution des potentiels des électrodes lorsqu'un courant circule entre l'anode et la cathode. En d'autres termes, nous devons être capables de mesurer la variation des potentiels de l'anode et de la cathode en fonction du courant (ou de la densité de courant) fourni par une source d'énergie. Pour effectuer ces mesures, nous utilisons un dispositif illustré dans la figure I.8.

Lorsque nous réalisons ces mesures dans un liquide conducteur (électrolyte), nous suivons comment le potentiel d'équilibre de l'anode (E_a) et celui de la cathode (E_c) évoluent par rapport à une électrode de référence, telle qu'une Electrode d'Hydrogène Normal (EHN). A mesure que le courant (i) augmente, nous observons comment ces potentiels changent. Les courbes obtenues, appelées courbes de polarisation, ressemblent à celles présentées dans la figure I.9. En étudiant ces courbes, nous pouvons mieux comprendre comment la corrosion se produit.



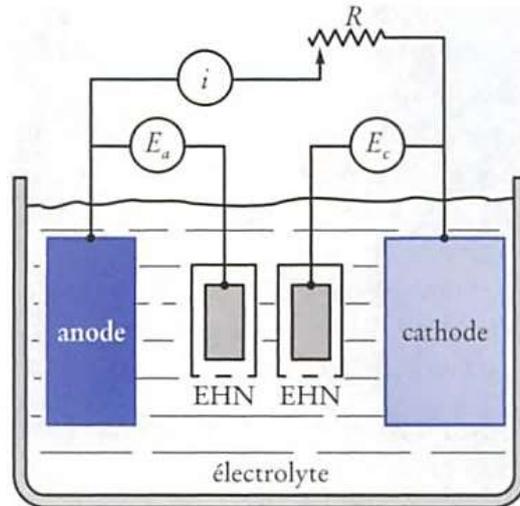


Figure I.8 – Principe du montage permettant la mesure des courbes de polarisation anodique et cathodique (EHN : Electrode d'Hydrogène Normal).

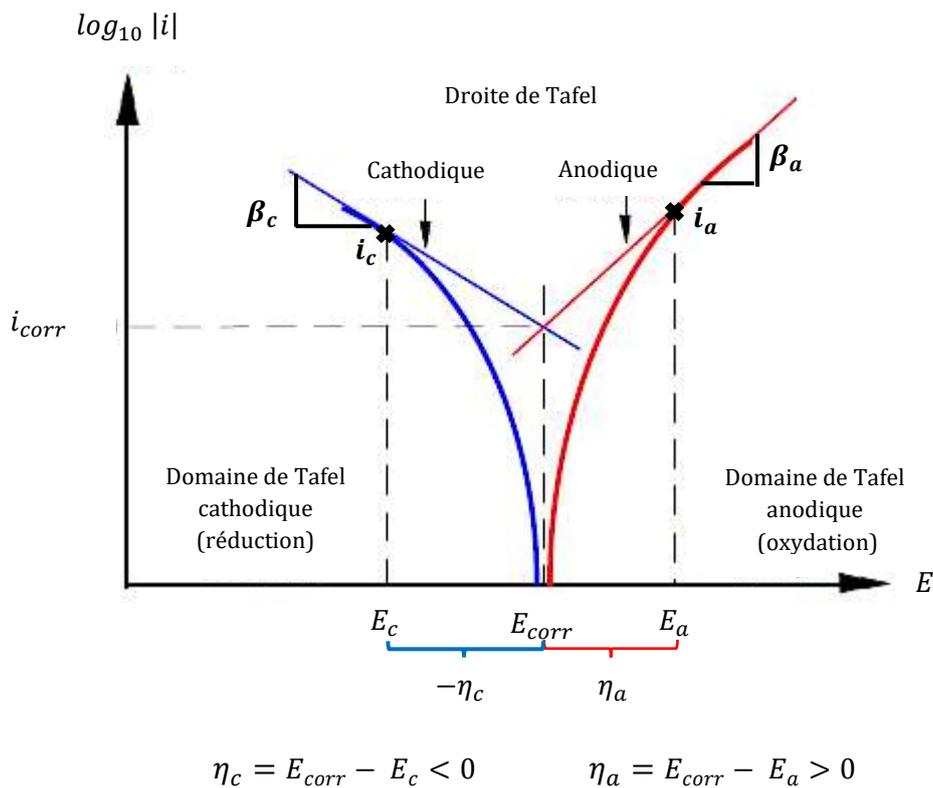


Figure I.9 – Courbes de polarisation des électrodes : polarisation cathodique et anodique. En ordonnée, l'intensité du courant est représentée en utilisant une échelle logarithmique.





Lorsqu'un courant électrochimique (i) circule à travers une électrode, il entraîne l'apparition de deux types de surtensions : la surtension cathodique (η_c) à la cathode et la surtension anodique (η_a) à l'anode. La variation des surtensions anodique ou cathodique, η , est soumise à la loi de Tafel suivante :

$$\eta = \pm \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (\text{I.19})$$

$$\text{Pour l'anode : } \eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (\text{I.19 a})$$

$$\text{Pour la cathode : } \eta_c = -\beta_c \log \frac{i_c}{i_0} \quad (\text{I.19 b})$$

où β_a et β_c représentent, respectivement, les constantes de Tafel anodiques et cathodiques. La constante de Tafel est déterminée par :

$$\beta = \frac{2,3 R T}{\alpha n F} \quad (\text{I.20})$$

Avec

n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction,

F est la constante de Faraday (96 500 C),

α est le coefficient de transfert de charge. Il mesure l'efficacité avec laquelle un électron est transféré d'une espèce chimique à une autre lors de la réaction électrochimique.

La valeur de α varie de 0 à 1 ($0 < \alpha < 1$). Lorsque α est égal à 1, cela signifie que la réaction électrochimique se produit de manière très efficace, avec un transfert complet de l'électron, c'est-à-dire que tous les électrons nécessaires à la réaction sont transférés. En revanche, lorsque α est proche de 0, cela indique que la réaction se produit de manière inefficace, avec très peu ou aucun transfert d'électrons.

La valeur courante de α est souvent de 0,5, ce qui suggère que la moitié des électrons nécessaires à la réaction sont transférés. Cependant, il est essentiel de noter que la valeur spécifique de α dépend de la nature de la réaction chimique, des conditions expérimentales et des caractéristiques de l'électrode. Une valeur de α de 0,5 est souvent utilisée comme approximation initiale, mais elle peut varier en fonction du contexte spécifique de la réaction électrochimique étudiée.





La pente des courbes de polarisation, notée β , est généralement exprimée en volts par décade (V/dec). Ces courbes de polarisation représentent comment le potentiel électrochimique (E) varie en fonction du courant électrochimique (i) lorsque ce dernier est représenté sur une échelle logarithmique. Dans les réactions anodiques (oxydation), la pente β est positive, ce qui signifie qu'à mesure que le courant augmente, le potentiel anodique augmente. En revanche, dans les réactions cathodiques (réduction), la pente β est négative, ce qui indique que le potentiel cathodique diminue à mesure que le courant augmente.

Les valeurs de β dépendent des caractéristiques de l'électrolyte et de la température. Le courant i_0 est appelé courant d'échange, ou densité de courant d'échange lorsqu'on raisonne par unité de surface.

Physiquement, le courant d'échange caractérise l'équilibre d'une électrode dans la demi-cellule de corrosion en l'absence de circulation d'électrons (conformément à l'équation I.13). Les termes "courant d'échange" ou "densité de courant d'échange" peuvent sembler ambigus, car lorsque l'électrode est immergée dans un électrolyte et qu'aucun courant ne circule vers une autre électrode, le taux de réduction et le taux d'oxydation à cette électrode sont égaux et opposés.

En d'autres termes, le courant d'échange représente le courant nécessaire pour maintenir l'électrode à l'équilibre, où les taux de réduction et d'oxydation sont équilibrés. Il est un paramètre clé pour comprendre les réactions électrochimiques, notamment dans le contexte de la corrosion, et il est influencé par divers facteurs, y compris les caractéristiques de l'électrolyte et la température.

Quand la résistance électrique (R) (figure I.8) est nulle, les potentiels cathodique et anodique s'équilibrent à une valeur E_{corr} , à laquelle correspond un courant de corrosion, i_{corr} dont l'intensité est déterminée par l'intersection des courbes de polarisation (droites de Tafel, figure I.9). En général, les droites de Tafel ne se coupent pas, car le courant de corrosion est limité par la résistance propre de l'électrolyte. Cependant, le courant de corrosion est le plus souvent déterminé par l'intersection des deux courbes de polarisation.



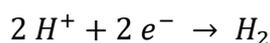


Comprendre ces courbes est essentiel, car des valeurs de β élevées indiquent un courant de corrosion plus faible, ce qui réduit la vitesse de corrosion. Cette relation est cruciale pour étudier les divers types de corrosion et les moyens de les prévenir ou de les combattre, ce qui sera approfondi dans les chapitres II et III.

Nous allons maintenant explorer les différents modes de polarisation des électrodes.

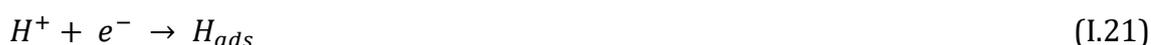
I.5.1 – Polarisation d'activation

Les réactions électrochimiques ne se déroulent pas instantanément ; leur vitesse dépend de réactions intermédiaires qui peuvent momentanément amener l'un des produits ou l'un des réactifs à un niveau d'énergie plus élevée avant de se poursuivre. Pour illustrer ce concept, prenons l'exemple de la réduction des ions hydrogène, qui entraîne la libération d'hydrogène gazeux, conformément à l'équation (I.4) :



et examinons toutes les étapes qui permettent aux ions H^+ de l'électrolyte de réagir ainsi. Pour être adsorbés à la surface de la cathode, l'ion H^+ doit d'abord se combiner avec un électron ; ainsi :

Explorons et examinons toutes les étapes qui permettent aux ions H^+ de l'électrolyte de réagir de cette manière. Pour qu'un ion H^+ soit adsorbé à la surface de la cathode, il doit d'abord se combiner avec un électron. Cela signifie que :



Cette première étape de ce processus est relativement rapide. Cependant, pour que la réaction soit complète, il est nécessaire que deux atomes adsorbés à la surface se rapprochent suffisamment pour former une molécule d'hydrogène, soit



Pour conclure, plusieurs molécules doivent se regrouper pour former une bulle dont la taille doit être assez importante pour se détacher de la surface de la cathode.

Parmi toutes ces étapes, c'est la réaction I.22 qui est la plus lente et qui exerce un contrôle significatif sur la vitesse globale de la réaction correspondant à l'équation I.4. La cinétique





globale de cette réaction dépend également du type de métal de l'électrode, de la composition de l'électrolyte et de la température.

Les réactions anodiques peuvent également présenter une polarisation d'activation, car lorsque les ions métalliques quittent la structure cristalline du métal, ils passent par un état activé (état d'énergie plus élevée), et cette étape ne peut se produire qu'à une vitesse finie.

Dans tous les cas, que ce soit pour les réactions anodiques ou cathodiques, la polarisation d'activation se traduit par une surtension, η , qui peut être déterminée à l'aide de la loi de Tafel (équation I.19).

I.5.2 – Polarisation de diffusion

A l'anode, lorsqu'il y a libération d'ions positifs, cela entraîne une augmentation de leur concentration dans l'électrolyte ; la vitesse de mise en solution de ces ions est limitée par leur vitesse de diffusion hors de la couche diffuse. Cette vitesse de diffusion détermine l'intensité d'un courant limite, noté i_{lim} . La polarisation de diffusion, parfois appelée polarisation de concentration, se produit également dans certaines réactions cathodiques (réduction cathodique de l'oxygène, par exemple) ; dans ce cas, la valeur du courant limite dépend de la concentration d'oxygène $[O_2]$ dans l'électrolyte. La vitesse de la réaction est limitée par la diffusion des molécules d'oxygène vers la surface de la cathode (voir figure I.10). La surtension de diffusion, ajoutée à la surtension d'activation, modifie les courbes de Tafel. Ces courbes tendent vers un courant limite, dont la valeur est d'autant plus élevée que la concentration d'oxygène dans l'électrolyte est plus élevée.



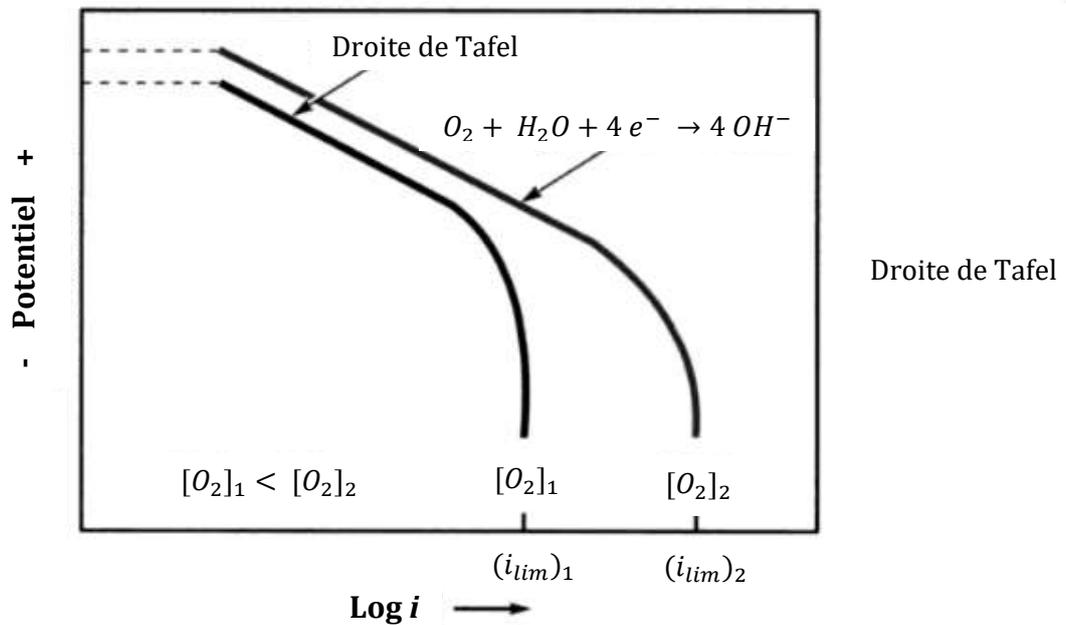


Figure I.10 – Représentation schématique de la polarisation de diffusion pour la réduction de l'oxygène à deux différentes concentrations d'oxygène $[O_2]$; lorsque $[O_2]_1 < [O_2]_2$ et $(i_{lim})_1 < (i_{lim})_2$.

I.6 – Passivation

I.6.1 – Description du phénomène

L'acier inoxydable possède naturellement une couche protectrice appelée couche de passivation, formée progressivement au contact de l'air. Cependant, pour accélérer ce processus, on peut recourir à la passivation en tant que traitement de surface. Ce procédé chimique vise à former délibérément cette couche protectrice sur la surface de l'acier inoxydable. Cette couche passive ainsi créée est uniforme, solide et permet une meilleure résistance à la corrosion.

La passivation, bien qu'elle n'apporte pas de changements visuels apparents à la surface de l'acier inoxydable, est essentielle pour protéger le matériau de la corrosion. Contrairement à d'autres traitements de surface qui peuvent altérer l'apparence de la surface, la passivation agit principalement en renforçant la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable sans modifier son aspect extérieur. C'est une mesure de protection





cruciale, invisible à l'œil nu, mais vitale pour assurer la durabilité et la longévité de l'acier inoxydable face aux agressions corrosives.

I.6.2 – Nature de la couche passive

La couche passive est généralement composée d'oxydes métalliques. Par exemple, dans le cas de l'acier inoxydable, une mince couche d'oxyde de chrome se forme naturellement à sa surface au contact de l'air. Cette couche, dite "passive", dense, adhérente et stable, agit comme une barrière empêchant le métal de réagir avec son environnement.

La stabilité de cette couche dépend de facteurs tels que la composition chimique du matériau, les conditions environnementales (pH, température, etc.) et la pureté de la surface du métal.

I.6.3 – Corrosion des alliages passivables

Malgré leur capacité à former une couche protectrice, les alliages passivables peuvent subir une corrosion si cette couche est endommagée ou altérée. Des facteurs tels que des dommages mécaniques, une exposition à des produits chimiques agressifs ou des variations extrêmes de l'environnement peuvent compromettre cette protection, exposant ainsi le matériau à la corrosion.

Par exemple, lors de processus de nettoyage nécessaires pour éliminer les huiles et graisses, ou lors d'un décapage nécessaire à l'élimination des particules d'acier au carbone (non-inox) pouvant provenir des outils ayant servi à travailler de pièces en acier au carbone).

Pour prévenir cette détérioration et maintenir l'intégrité de la couche protectrice, différentes approches peuvent être adoptées. Cela inclut des pratiques de maintenance préventive, l'application de revêtements de protection, et la mise en place de contrôles environnementaux. Ces mesures visent à garantir la pérennité de la couche de protection, préservant ainsi la qualité et la durabilité du matériau.

La compréhension de ces processus revêt une importance capitale dans divers secteurs industriels. Elle permet non seulement de concevoir des matériaux plus résistants à la corrosion, mais aussi de développer des stratégies visant à préserver la durabilité et la



fiabilité des structures et équipements métalliques et à maintenir des normes élevées en termes de performance et de sécurité.

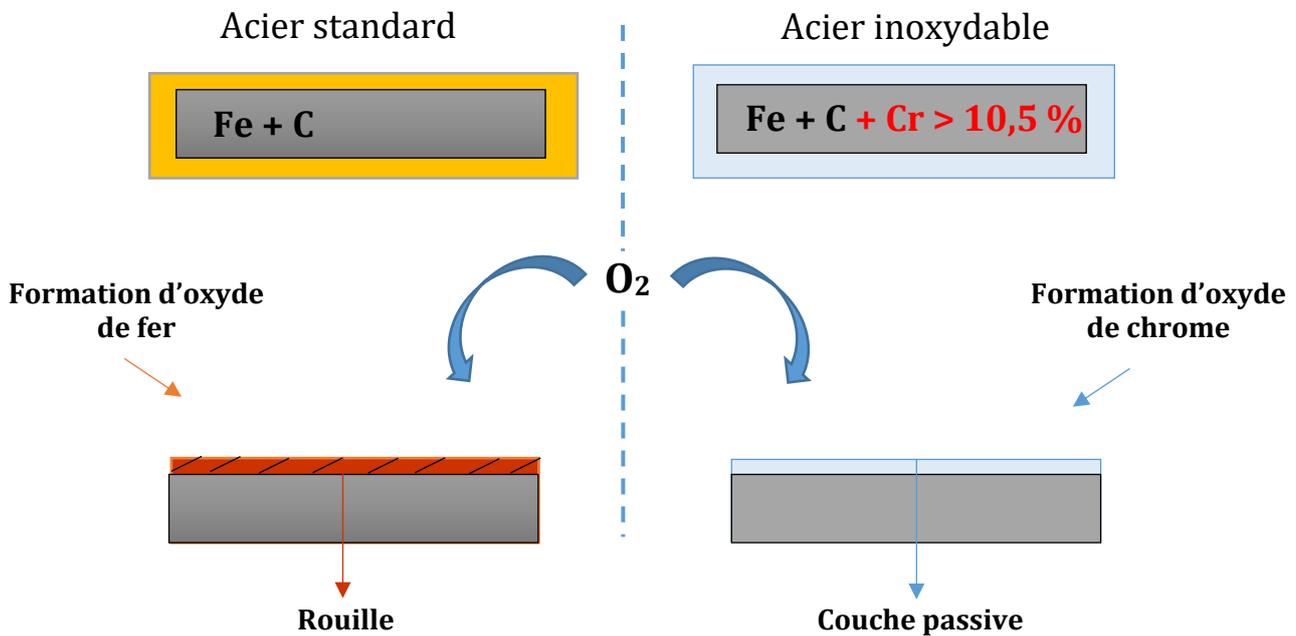


Figure I.11 – Processus de passivation.

I.7 – Conclusion

L'étude de la corrosion des métaux en milieu aqueux offre un aperçu approfondi des processus complexes qui affectent la durabilité des matériaux métalliques. En comprenant les mécanismes fondamentaux tels que la réaction électrochimique, les potentiels d'équilibre et les cinétiques de corrosion, nous sommes en mesure de mieux appréhender la formation, la stabilité et la détérioration des couches protectrices.

La passivation, notamment la formation de couches telles que l'oxyde de chrome sur l'acier inoxydable, se révèle essentielle pour la préservation des matériaux métalliques.

La passivation, en particulier, émerge comme un aspect crucial. Ce phénomène de formation de couches protectrices, telles que l'oxyde de chrome sur l'acier inoxydable, représente un point essentiel dans la préservation des matériaux métalliques.

Malgré cette protection, la corrosion des alliages passivables demeure un défi. Des phénomènes comme la polarisation d'activation, la polarisation de diffusion ou les



altérations de la couche protectrice peuvent compromettre la résistance des métaux à la corrosion.

En combinant ces connaissances sur les processus de formation de couches protectrices et sur les modes de détérioration, nous sommes en mesure de concevoir des stratégies efficaces pour prolonger la durabilité des matériaux métalliques. Des techniques telles que la passivation contrôlée, les revêtements protecteurs et une surveillance préventive permettent d'assurer la durabilité des matériaux, préservant ainsi leur performance et leur sécurité dans divers domaines industriels.





CHAPITRE II
MODES DE CORROSION





II.1 – Mode de corrosion

Les modes de corrosion font référence aux différentes formes sous lesquelles la corrosion peut se manifester dans un matériau. La corrosion est un processus électrochimique qui implique la détérioration des matériaux métalliques en raison de réactions avec leur environnement. Voici un aperçu des principaux modes de corrosion.

II.1.1 – Corrosion généralisée (uniforme)

La corrosion uniforme est le type le plus courant de détérioration des matériaux métalliques. Elle se caractérise par une usure homogène de la surface du matériau due à des réactions chimiques avec son environnement (figure II.1). Ce processus entraîne une perte de matière uniforme sur toute la surface métallique. La rouille sur le fer, due à l'oxydation exposée à l'humidité et à l'air, est un exemple classique de corrosion uniforme.



Figure II.1 – Corrosion uniforme d'une porte en acier inoxydable ferritique dans une atmosphère soufrée.

II.1.2 – Corrosion galvanique

La corrosion galvanique est un type de détérioration des métaux résultant de l'interaction entre deux métaux différents en présence d'un électrolyte. Le métal moins noble, appelé l'anode, se corrode, tandis que le métal plus noble, appelé la cathode, reste préservé. Ce phénomène est couramment observé dans des situations où des métaux différents sont en contact, comme un clou en fer attaché à une plaque de zinc.



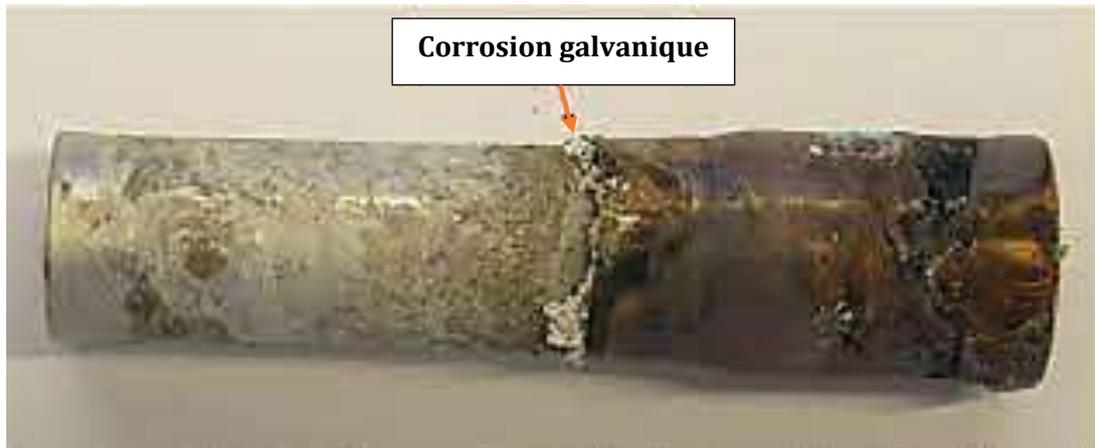


Figure II.2 – Corrosion galvanique de l'aluminium assemblé au cuivre.

II.1.3 – Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est un type de détérioration locale des métaux caractérisé par la formation de petites cavités sur la surface du matériau. Ces piqûres résultent de zones spécifiques où la concentration d'agents corrosifs est élevée. Un exemple fréquent est la corrosion de l'aluminium en présence de chlorures.



Figure II.3 – Corrosion par piqure.

II.1.4 – Corrosion filiforme

La corrosion filiforme est une détérioration spécifique des surfaces métalliques, se manifestant par la formation de fils ou de traînées sous des revêtements protecteurs tels que la peinture. Ce phénomène survient lorsque l'humidité se glisse sous le revêtement, créant des zones corrosives qui se propagent sous forme de fils, souvent le long des limites





du revêtement. Un exemple courant est la corrosion filiforme sur les carrosseries de véhicules.



Figure II.4 – Corrosion filiforme.

II.1.5 – Corrosion sous contrainte (CSC)

La corrosion sous contrainte est un type de dégradation des matériaux métalliques qui résulte de la combinaison de contraintes mécaniques et d'une atmosphère corrosive. Ce phénomène se distingue par le fait que la corrosion se produit de manière préférentielle dans des zones spécifiques du matériau qui sont soumises à des contraintes, telles que des fissures ou des zones déformées.

Lorsqu'un matériau est soumis à des contraintes mécaniques, telles que des contraintes de traction ou de flexion, et qu'il se trouve dans un environnement corrosif, la corrosion sous contrainte peut se produire. Les contraintes mécaniques créent des zones locales de déformation dans le matériau, favorisant ainsi la susceptibilité à la corrosion. Les fissures, microfissures ou autres imperfections dans la structure du matériau deviennent des sites préférentiels pour l'initiation de la corrosion.

Ce phénomène peut être particulièrement problématique car la corrosion sous contrainte peut progresser de manière discrètes et ne pas être facilement détectée à sa phase initiale. De plus, elle peut compromettre la résistance mécanique du matériau, pouvant éventuellement conduire à une défaillance structurale.





Figure II.5 – Corrosion sous contrainte (*Fissuration sous contrainte due à la corrosion dans une structure en acier allié soudée (contraintes induites par le soudage).*)

II.1.6 – Corrosion érosion /abrasion/cavitation

La corrosion par érosion est un phénomène où la détérioration d'un matériau résulte de l'action combinée de l'érosion mécanique et de la corrosion chimique. Elle se produit lorsque des particules en suspension dans un fluide (liquide ou gaz) en mouvement entraînent l'usure physique des surfaces métalliques, tout en favorisant des réactions chimiques corrosives. Les impacts répétés des particules peuvent éliminer les films protecteurs et accélérer le processus de corrosion, conduisant à une détérioration rapide des matériaux.

La corrosion par abrasion est une forme de détérioration causée par l'usure mécanique due à des particules solides, comme des grains de sable ou des particules abrasives, en contact avec une surface métallique. Ces particules en mouvement provoquent des frottements répétés, éliminant progressivement le matériau et pouvant également entraîner des réactions corrosives. Les surfaces affectées peuvent présenter des signes d'usure, de piqûres (pitting) et de microfissurations.

La corrosion par cavitation survient dans des environnements où des bulles de gaz se forment et implosent dans un liquide en mouvement. Lorsque ces bulles implosent près d'une surface métallique, elles créent des ondes de choc locales, générant des forces érosives. Cela peut entraîner une érosion mécanique de la surface métallique et favoriser



des réactions corrosives. Les zones affectées peuvent présenter des dégradations telles que des piqûres, des craquelures et des zones érodées.

Ces formes de corrosion, combinant des mécanismes d'usure mécanique et de corrosion chimique, sont souvent rencontrées dans des environnements industriels complexes, tels que ceux des équipements marins, des turbines, des pompes et des systèmes de transfert de fluides.



Figure II.6 – Corrosion-érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau.

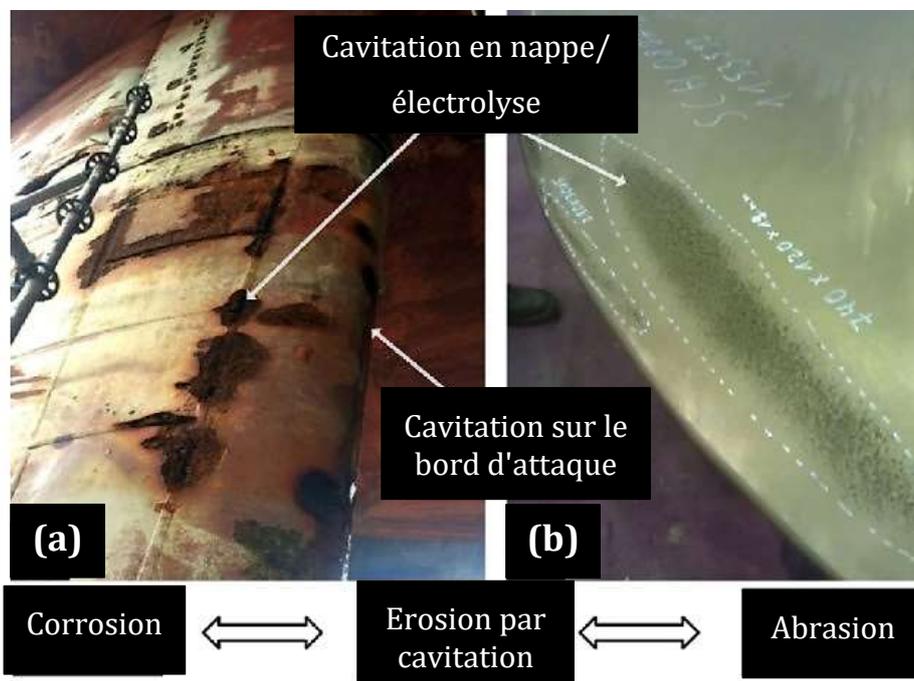


Figure II.7 – Corrosion par érosion : (a) dans la zone du gouvernail d'un porte-conteneurs et (b) sur la pale d'une hélice de navire.



II.1.7 – Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est une forme de détérioration des métaux se produisant le long des limites de grains du matériau. Ce type de corrosion est causé par des variations de composition chimique aux interfaces de grains. Un exemple courant est la corrosion des aciers inoxydables sensibles à l'intergranulaire. La prévention implique souvent le choix de matériaux résistants à ce type de corrosion et la mise en œuvre de traitements thermiques appropriés. La surveillance régulière est essentielle pour détecter les signes de corrosion intergranulaire et prendre des mesures préventives pour maintenir l'intégrité des matériaux métalliques.

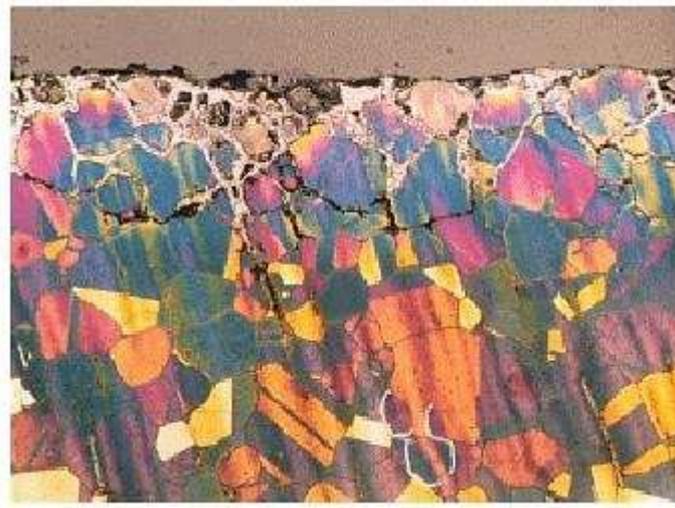


Figure II.8 – Corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable dans l'acide chlorhydrique.

II.1.8 – Corrosion microbiologique (biocorrosion)

La corrosion microbiologique, également connue sous le nom de biocorrosion, est un processus de détérioration des matériaux métalliques causé par l'action de micro-organismes. Les bactéries, en particulier, jouent un rôle crucial dans ce phénomène en produisant des substances corrosives qui accélèrent le processus de corrosion. Un exemple concret de biocorrosion est la détérioration d'équipements métalliques qui entrent en contact avec de l'eau contaminée.

Les micro-organismes, tels que les bactéries, les champignons ou les algues, peuvent coloniser la surface des métaux. Au cours de leur cycle de vie, ces micro-organismes produisent des métabolites, tels que des acides organiques, des sulfures, ou d'autres





composés organiques corrosifs. Ces substances agissent comme des agents corrosifs, accélérant la réaction chimique qui conduit à la détérioration du matériau métallique.

Un exemple pratique de biocorrosion est la corrosion des équipements métalliques en contact avec de l'eau contaminée par des micro-organismes. Cela peut se produire dans divers contextes, tels que les systèmes d'eau industriels, les réseaux de distribution d'eau potable, ou même les équipements immergés dans des environnements aquatiques naturels. La biocorrosion peut entraîner une diminution significative de l'intégrité des matériaux métalliques, compromettant ainsi la durabilité et la fonctionnalité des équipements.



Figure II.9 – Prolifération d'algues dans la tour de refroidissement.

II.1.9 – Corrosion par crevasses (caverneuse)

La corrosion par crevasses, également appelée corrosion caverneuse, est une forme localisée de corrosion qui se produit spécifiquement à l'intérieur de fissures, crevasses, joints ou soudures entre surfaces métalliques. Bien que parfois difficile à détecter visuellement, elle peut avoir des conséquences graves sur la structure métallique au fil du temps, affaiblissant les matériaux et potentiellement conduisant à des défaillances structurales, compromettant ainsi la durabilité des installations métalliques.

La corrosion par crevasses se déclenche généralement dans des environnements où l'oxygène et d'autres agents corrosifs peuvent s'accumuler de manière restreinte. Ces zones confinées favorisent la concentration de facteurs corrosifs, tels que l'humidité, les chlorures et d'autres substances agressives. Les conditions favorables à l'initiation de ce





type de corrosion incluent souvent la présence de milieux corrosifs, qui peuvent altérer la couche protectrice naturelle du métal.

La corrosion par crevasse et la corrosion par piqûres présentent des similitudes dans leur processus de développement, mais diffèrent dans la manière dont elles endommagent les surfaces métalliques. Contrairement à la corrosion par piqûres, qui crée des trous, ou piqûres, en profondeur, la corrosion par crevasse s'étend en largeur à la surface, se produisant souvent dans des espaces confinés tels que des fissures ou des joints. Cette corrosion se caractérise par une attaque étendue sur la surface affectée.

Un exemple courant de corrosion caverneuse se trouve dans les environnements marins où des structures métalliques, telles que des poteaux ou des supports métalliques immergés, sont sujettes à ce type de dégradation. Supposons qu'une fissure se forme dans la couche de revêtement protecteur d'un poteau en acier immergé dans l'eau de mer. Cette fissure crée une petite cavité où l'eau salée peut s'accumuler de manière concentrée. En raison de la concentration d'agents corrosifs dans cette cavité, la corrosion caverneuse peut se développer à un rythme accéléré à l'intérieur de la fissure, entraînant une détérioration significative du métal à cet endroit précis. Ce processus peut se poursuivre de manière insidieuse, avec la corrosion progressant à l'intérieur de la crevasse, souvent sans être facilement visible de l'extérieur, jusqu'à ce que des dommages structuraux importants soient constatés.



Figure II.10 – Corrosion caverneuse (sous joint) sur une bride en acier inoxydable exposée à un milieu riche en chlorures.





II.1.10 – Corrosion sélective

La corrosion sélective, parfois appelée corrosion préférentielle, est un phénomène où certains composants d'un alliage métallique sont plus susceptibles d'être attaqués par des agents corrosifs que d'autres, en raison de la composition hétérogène de l'alliage. En d'autres termes, dans un alliage donné, certains éléments peuvent réagir plus fortement avec l'environnement corrosif, conduisant à une détérioration préférentielle de certaines parties du matériau.

Un exemple concret de corrosion sélective se trouve dans les alliages d'aluminium. Ces alliages peuvent contenir des impuretés ou des inhomogénéités, créant ainsi des zones plus électrochimiquement actives. Ces zones deviennent alors plus vulnérables à la corrosion, conduisant éventuellement à la formation de piqûres ou à une détérioration plus rapide.



Figure II.11 – Corrosion sélective.

II.1.11 – Fatigue-Corrosion

La fatigue-corrosion se produit lorsque des matériaux métalliques sont exposés à la fois à des contraintes cycliques (fatigue) et à des environnements corrosifs. Ce phénomène survient lorsqu'un matériau subit des charges répétées, et que des processus corrosifs contribuent à la formation de fissures, accélérant ainsi la détérioration du matériau.

Cette situation est fréquente dans des contextes tels que les applications marines, où les structures métalliques sont constamment soumises à des charges mécaniques





changeantes et à des agents corrosifs comme l'eau salée. L'association de la fatigue et de la corrosion peut entraîner une détérioration accélérée, compromettant la résistance et la durabilité du matériau. Les fissures induites par la fatigue peuvent être amplifiées par l'effet corrosif, pouvant potentiellement conduire à des défaillances prématurées.

Il est important de noter que la fatigue-corrosion se distingue de la corrosion sous contrainte (CSC) par le fait qu'elle résulte de l'interaction combinée de contraintes cycliques et d'un environnement corrosif. À l'inverse, la corrosion sous contrainte découle généralement de contraintes statiques constantes dans un environnement corrosif, provoquant la fissuration du matériau. Bien que ces deux phénomènes aient des effets néfastes similaires sur les matériaux métalliques, leurs mécanismes de dégradation diffèrent.



Figure II.12 – Fissure résultant de la fatigue-corrosion.

II.1.12 – Fragilisation par l'hydrogène

La présence d'hydrogène au sein d'un réseau métallique peut causer d'importantes dégradations du matériau, entraînant une chute catastrophique de ses propriétés mécaniques. Ces atomes d'hydrogène proviennent de différentes sources, notamment l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique.





Une fois que l'hydrogène a pénétré dans le réseau métallique, il peut engendrer divers types de dommages. Certains métaux très réactifs, tels que le titane, peuvent connaître une précipitation d'hydrures. La recombinaison sous forme d'hydrogène moléculaire peut se produire lorsque le métal présente des défauts macroscopiques ou microscopiques, entraînant des pressions considérables qui conduisent à des cloques, des boursouflures, des cohésions en "marches d'escalier" voire à des éclatements, un phénomène connu sous le nom de "hydrogen blistering".

Un autre effet néfaste est la fragilisation par l'hydrogène, aussi appelée "hydrogen embrittlement". Ce processus se produit lorsque les atomes d'hydrogène interagissent avec les dislocations du réseau métallique, entraînant une diminution significative de la capacité de déformation plastique du matériau, le rendant fragile. Un exemple classique de cette fragilisation est la rupture différée des aciers.



Figure II.13 - Fragilisation par l'hydrogène des matériaux métalliques.

La compréhension de ces différents types de corrosion est essentielle pour choisir des méthodes de prévention appropriées et assurer la durabilité des matériaux métalliques dans divers environnements.



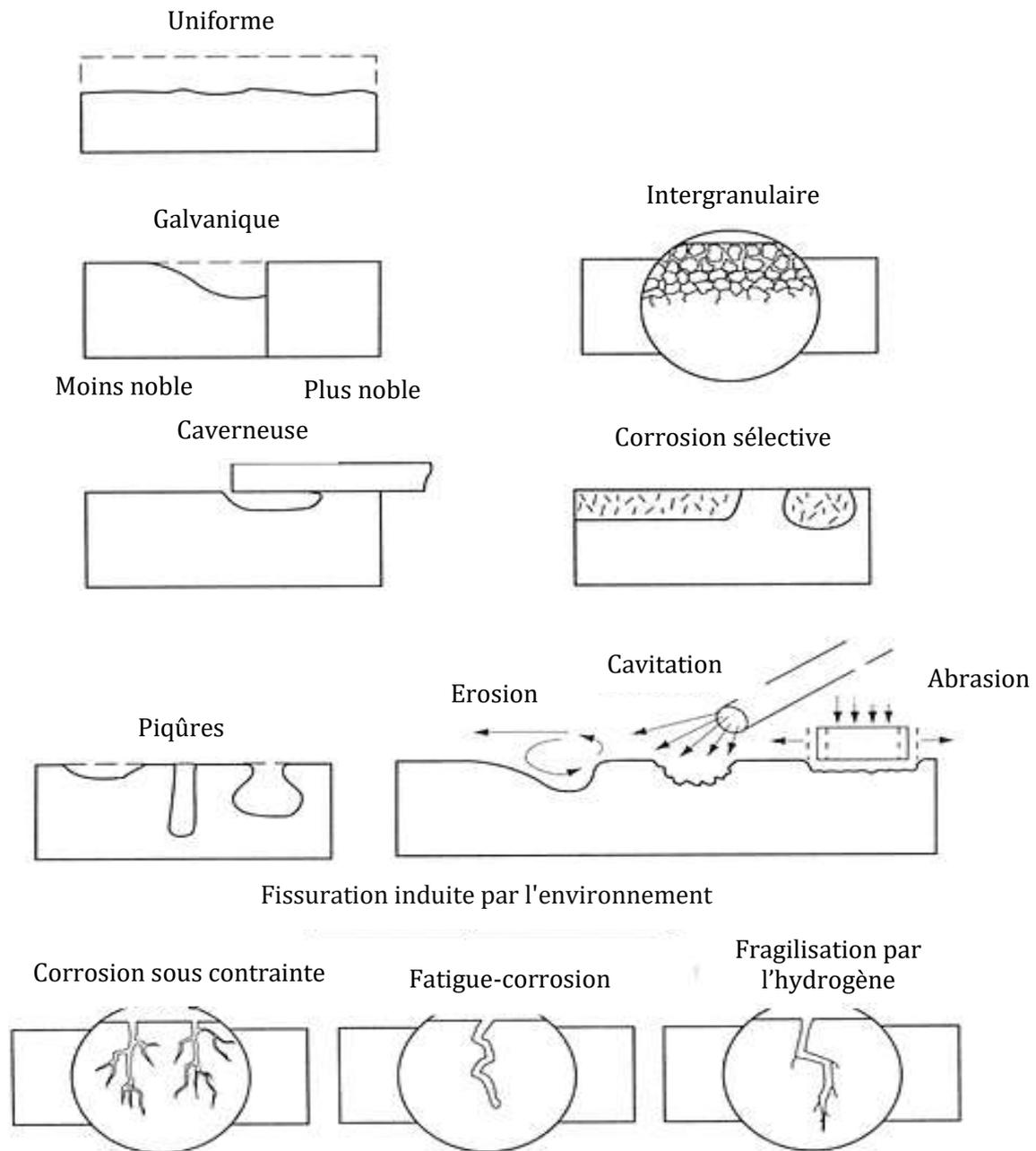


Figure II.14 – Schéma récapitulatif des différents modes de corrosion.

II.2 – Facteurs métallurgiques et facteurs de mise en œuvre

II.2.1 – Métaux purs et alliages monophasés

Les métaux purs ont des propriétés intrinsèques qui les rendent sujets à des types spécifiques de corrosion. De même, les alliages monophasés (composés d'une seule



phase) présentent des caractéristiques propres de corrosion en fonction de leur composition chimique et de leur structure cristalline.

II.2.2 – Alliages polyphasés

Les alliages polyphasés, composés de plusieurs phases, peuvent présenter des défis supplémentaires en raison des interactions complexes entre ces phases. La corrosion peut varier selon la distribution et la nature des phases présentes.

II.2.3 – Ségrégation

La ségrégation des éléments au sein d'un matériau peut créer des zones avec des compositions chimiques différentes. Ces zones peuvent réagir de manière distincte face à des environnements corrosifs, influençant ainsi la résistance globale du matériau à la corrosion.

II.2.4 – Effet de l'érouissage et des contraintes

L'érouissage, une déformation plastique à froid, peut modifier la structure cristalline du matériau. Les contraintes mécaniques, internes ou externes, peuvent également altérer la structure du métal, impactant sa résistance à la corrosion.

II.3 – Effet du milieu de corrosion

II.3.1 – Corrosion par les eaux

Les eaux, selon leur composition chimique (pH, présence d'ions) et leur température, peuvent influencer le type de corrosion observé. La corrosion par l'eau peut varier entre la corrosion uniforme et des formes plus localisées, comme la corrosion par piqûres.

II.3.2 – Corrosion atmosphérique

Les conditions atmosphériques, y compris la pollution, les variations de température et l'humidité, jouent un rôle majeur dans la corrosion des matériaux exposés à l'air. Des





réactions chimiques complexes peuvent entraîner des formes de corrosion telles que la rouille sur les métaux ferreux.

II.3.3 – Corrosion par les sols

Les sols peuvent contenir des substances corrosives et varier en termes d'humidité, d'aération et de composition chimique. Ces facteurs peuvent influencer la corrosion des matériaux enterrés ou en contact avec le sol.

II.4 – Conditions d'utilisation

II.4.1 – Fatigue-corrosion

La fatigue-corrosion survient lorsqu'une contrainte cyclique, telle que celle induite par des vibrations ou des charges répétées, est combinée à un environnement corrosif. Cela peut accélérer le processus de corrosion.

II.4.2 – Corrosion par frottement

Les surfaces métalliques en contact peuvent subir une usure mécanique par frottement, ce qui expose souvent de nouvelles zones aux processus de corrosion, accélérant la détérioration.

II.4.3 – Gradient de température

Les variations de température peuvent influencer la cinétique des réactions de corrosion. Les variations thermiques peuvent induire des contraintes mécaniques susceptibles d'augmenter la sensibilité à la corrosion.

II.4.4 – Courants vagabonds

Les courants électriques induits par des phénomènes externes peuvent provoquer des réactions électrochimiques contribuant à des formes particulières de corrosion, notamment la corrosion par piqûres.





CHAPITRE III
LUTTE CONTRE LA CORROSION





III.1 – Protection électrochimique

La protection électrochimique joue un rôle essentiel dans la prévention de la corrosion en agissant sur les réactions électrochimiques à la surface d'un matériau. On peut diviser cette approche en deux grandes catégories : la protection cathodique et la protection anodique.

III.1.1 – Protection cathodique

La protection cathodique est une technique qui vise à protéger un matériau en le rendant la « cathode » d'une cellule électrochimique. Cela peut être réalisé de deux manières principales : par l'utilisation d'anodes sacrificielles et par l'imposition de courants.

a. Anodes Sacrificielles

Les anodes sacrificielles sont un peu comme des héros qui se sacrifient. Ce sont des métaux plus réactifs électrochimiquement que le matériau principal. Ces anodes, généralement en zinc, aluminium ou magnésium, sont placées à proximité du matériau à protéger. En raison de leur plus grande réactivité, elles se corroderont à la place du matériau principal, agissant ainsi comme un "sacrifice" pour prévenir la corrosion de la structure principale.

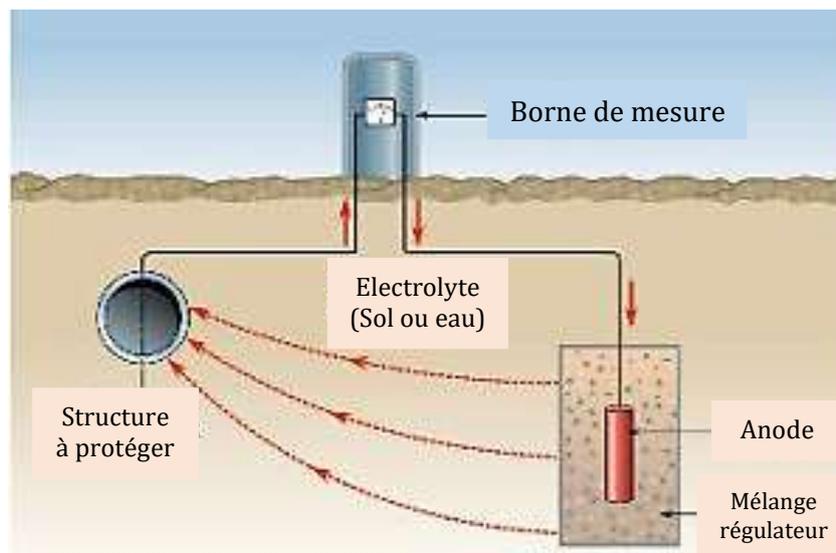


Figure III.1 – Protection par anode sacrificielle (isolation des connexions facultative (acier ou cuivre plus noble que l'anode)).



b. Courants Imposés

Dans cette approche, un courant électrique est imposé au matériau à protéger, inversant ainsi la réaction cathodique normale de la corrosion. Cette méthode est souvent utilisée dans les structures enterrées, telles que les pipelines. Elle nécessite des sources d'alimentation continue pour maintenir le courant.

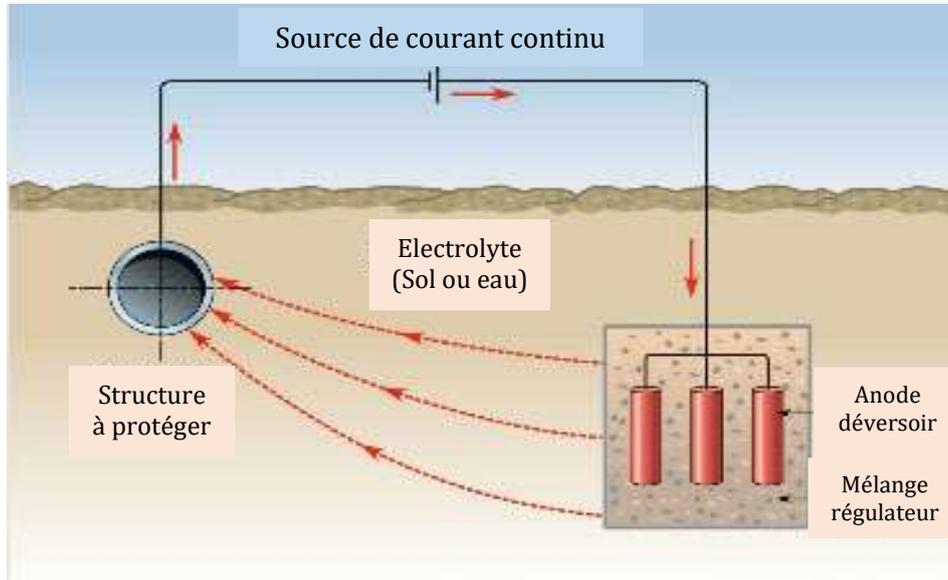


Figure III.2 – Protection par courant imposé (isolation des connexions indisponible (sinon sortie de courant donc corrosion)).

III.1.2 – Protection anodique

Le concept de protection anodique se distingue de celui de la protection cathodique par le fait que nous cherchons à élever le potentiel de corrosion de manière à le positionner dans la zone de passivation. Cette approche est applicable exclusivement aux métaux déjà passivés. Le film d'oxyde qui se forme naturellement à la surface métallique est mince et offre une protection. L'anodisation, telle que celle utilisée pour l'aluminium ou le titane, permet d'augmenter l'épaisseur de ce film. Ce procédé repose sur l'électrolyse, impliquant l'application d'un courant de passivation anodique dans une solution d'acide sulfurique diluée à 15 %. Le résultat est un film robuste, résistant à l'usure et à la corrosion.

La protection anodique, une innovation plus récente, repose sur la capacité du matériau à se passiver dans son environnement corrosif lorsque son potentiel est maintenu à un niveau approprié. Le film passif ainsi créé est un conducteur électronique d'une épaisseur

d'environ 10 nm. Sa formation nécessite une quantité d'électricité minimale, ne dépassant pas 10^{-2} C.cm², et il doit être relativement insoluble dans les acides.

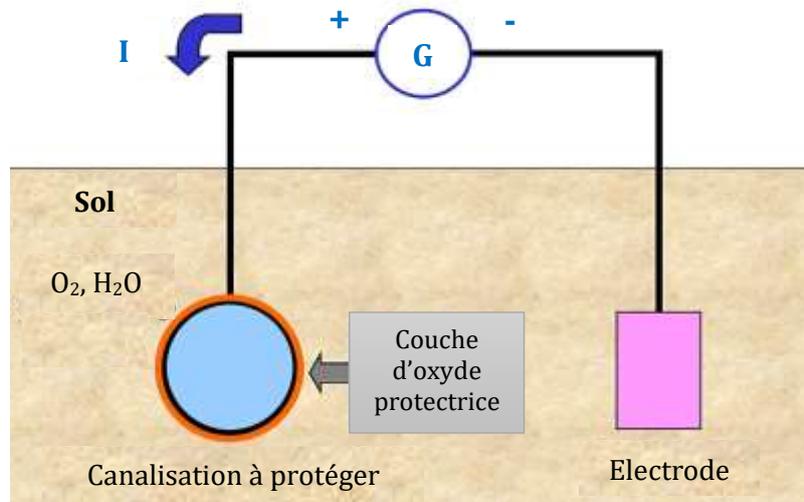


Figure III.3 - Principe de protection anodique.

III.2 - Protection par revêtements et traitements des surfaces

La préservation des matériaux contre la corrosion repose sur des stratégies astucieuses, notamment l'application de revêtements et de traitements spécifiques des surfaces. Plongeons dans cette exploration en mettant en lumière les revêtements non métalliques, les revêtements métalliques et les traitements chimiques des surfaces.



Figure III.4 - Protection par revêtements.



III.2.1 – Revêtements non métalliques

Les revêtements non métalliques, tels que les peintures anticorrosion, les revêtements polymères et les revêtements organiques, représentent des gardiens invisibles essentiels pour la préservation de nos matériaux contre la corrosion. Leur application méthodique, souvent réalisée par pulvérisation pour une couverture uniforme ou par trempage pour les pièces complexes, crée une barrière protectrice entre le matériau et les agressions de l'environnement. Pour évaluer leur performance, des tests en conditions variées, incluant l'exposition aux températures extrêmes et aux produits chimiques, sont essentiels. L'adhérence solide, vérifiée par des tests de pelage, assure une fixation robuste sur la surface, tandis que l'analyse de la durabilité à long terme garantit une protection continue contre les influences extérieures. En comprenant les nuances de chaque type de revêtement et en appliquant ces méthodes avec précision, nous maximisons leur efficacité, conférant à nos structures métalliques une défense invisible mais puissante contre la corrosion, prolongeant ainsi leur durée de vie.

III.2.2 – Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont essentiellement des couches protectrices qui agissent comme des armures pour nos matériaux, les préservant des effets corrosifs. Un exemple courant est la galvanisation, où une couche de zinc est méticuleusement appliquée, créant une barrière physique qui protège le métal de base des agressions environnementales, telles que l'humidité, les produits chimiques ou l'oxygène.

L'application de ces revêtements métalliques implique souvent des techniques d'électrodéposition. Ce processus électrochimique assure une répartition uniforme du métal protecteur, assurant une couverture complète de la surface à protéger. L'électrodéposition peut être comparée à une sorte de "peinture métallique" précise et contrôlée, ajoutant une nouvelle couche à la structure de base.

Ces revêtements métalliques servent de boucliers, mais ils ont aussi leurs nuances. Le choix entre la galvanisation, le chromage ou d'autres méthodes dépend souvent du type de métal de base, de l'environnement dans lequel la structure sera exposée, et des propriétés spécifiques requises.





III.2.3 – Traitements des surfaces par voie chimique

Les traitements de surfaces par voie chimique sont des méthodes spécifiques visant à modifier les propriétés d'une surface métallique afin d'améliorer sa résistance à la corrosion, sa dureté, son adhérence aux revêtements, et d'autres caractéristiques. Ces traitements peuvent englober des procédés tels que le dégraissage, la phosphatation, la passivation, ainsi que d'autres techniques chimiques.

Cependant, l'application de ces traitements chimiques nécessite une compréhension approfondie des propriétés des métaux, des produits chimiques utilisés et des conditions de traitement. Ces techniques jouent un rôle crucial dans la préservation des matériaux métalliques en améliorant leurs performances et en prolongeant leur durée de vie dans divers environnements.

a. Dégraissage

Il s'agit d'éliminer les contaminants gras de la surface métallique. Des solvants ou des détergents spécifiques sont utilisés pour éliminer les huiles, les graisses, et d'autres résidus organiques.

b. Phosphatation

Ce traitement implique l'application d'une couche de phosphate sur la surface métallique. Cette couche peut servir de base pour les revêtements ultérieurs, améliorant ainsi l'adhérence des peintures ou des revêtements.

c. Passivation

La passivation a pour objectif d'améliorer la résistance à la corrosion en créant une couche protectrice à la surface du métal. Cette opération est généralement réalisée en exposant le métal à des agents chimiques qui favorisent la formation d'une couche d'oxyde protectrice.





d. Conversion chimique

Certains traitements chimiques ont la capacité de transformer la couche superficielle du métal en une autre substance, comme c'est le cas avec la conversion de l'aluminium en alumine. Cette transformation contribue de manière significative à renforcer la résistance à la corrosion du métal concerné. En effectuant ce type de conversion, on crée une barrière protectrice, dans ce cas, une couche d'alumine, qui agit comme un bouclier contre les effets nocifs des agents corrosifs environnementaux.

Ce processus de conversion offre une solution efficace pour prévenir la détérioration du métal tout en améliorant ses propriétés de résistance à la corrosion. En résulte une surface métallique qui, grâce à cette transformation chimique, bénéficie d'une protection accrue tout en conservant des propriétés mécaniques et esthétiques satisfaisantes.

e. Anodisation

L'anodisation, particulièrement appliquée aux métaux tels que l'aluminium, est un procédé visant à former délibérément une couche d'oxyde d'aluminium à la surface du matériau. Cette couche, en plus d'améliorer de manière significative la résistance à la corrosion, confère également des propriétés esthétiques, ce qui en fait une technique prisée dans diverses applications.

f. Chromatation

Utilisation de composés chimiques contenant du chrome pour former une couche de conversion sur la surface métallique constitue une méthode astucieuse pour accroître sa résistance à la corrosion. En réagissant avec le métal, le chrome forme une barrière protectrice qui limite son exposition aux agents corrosifs. Cette approche offre non seulement une protection durable, mais elle confère également une esthétique lisse et brillante aux surfaces traitées, améliorant ainsi la durabilité globale des produits métalliques. En somme, cette technique représente une solution attrayante et efficace pour préserver les surfaces métalliques dans des environnements susceptibles de provoquer la corrosion.





II.3 – Action sur le milieu de corrosion

Dans le vaste champ de la lutte contre la corrosion, l'action sur le milieu de corrosion est une approche stratégique visant à influencer l'environnement dans lequel les métaux interagissent. Explorer les sous-catégories de cette approche offre des clés pour comprendre comment nous pouvons moduler l'électrolyte pour prévenir ou ralentir le processus de corrosion.

III.3.1 – Diminution du pouvoir oxydant de l'électrolyte

C'est une stratégie intelligente dans la lutte contre la corrosion, où l'objectif est de réduire l'aptitude de l'électrolyte à favoriser l'oxydation des métaux. Cela peut être accompli de différentes manières, modifiant ainsi l'environnement chimique dans lequel les métaux interagissent. Voici une explication détaillée :

a. Ajustement du pH

Le pH, qui mesure l'acidité ou la basicité d'une solution, joue un rôle crucial. En diminuant le pH (rendant la solution plus acide) ou en l'augmentant (rendant la solution plus basique), on peut altérer les conditions d'oxydation. Un pH moins acide peut rendre l'électrolyte moins agressif envers les métaux.

b. Agents réducteurs

L'introduction d'agents réducteurs dans l'électrolyte est une autre méthode. Ces substances ont la capacité de réduire les espèces oxydantes présentes dans la solution, neutralisant ainsi leur pouvoir d'oxydation. Cela revient à introduire des « pacificateurs » qui apaisent les agressions chimiques.

c. Modification de la composition chimique

Changer la composition chimique de l'électrolyte peut également diminuer son pouvoir oxydant. Par exemple, l'ajout de substances spécifiques peut réagir avec les composants





agressifs de l'électrolyte, les neutralisant ou les transformant en des formes moins réactives.

En réduisant le pouvoir oxydant de l'électrolyte, on crée un environnement moins propice à l'oxydation des métaux, prolongeant ainsi leur durée de vie et préservant leur intégrité. C'est un peu comme ajuster les conditions de la bataille chimique pour assurer la victoire des métaux contre la corrosion.

III.3.2 – Addition d'inhibiteurs

L'addition d'inhibiteurs représente une stratégie avancée et efficace dans la prévention de la corrosion. Ces inhibiteurs, souvent appelés « agents secrets », sont des composés chimiques spéciaux ajoutés à l'électrolyte. Leur rôle principal est de ralentir le processus de corrosion en formant une couche protectrice sur la surface des métaux exposés.

Lorsque ces inhibiteurs sont introduits dans l'électrolyte, ils interagissent avec la surface du métal, créant une barrière protectrice. Cette couche agit comme une sorte de bouclier, empêchant les réactions électrochimiques entre le métal et l'électrolyte qui conduisent à la corrosion. En d'autres termes, les inhibiteurs créent une espèce d'armure invisible qui protège les métaux contre les attaques corrosives.

Il est important de choisir les inhibiteurs en fonction des conditions spécifiques de l'environnement, car différents inhibiteurs sont efficaces dans des contextes différents. Certains inhibiteurs agissent en adsorbant sur la surface métallique, formant une couche protectrice, tandis que d'autres agissent en modifiant les réactions électrochimiques à la surface du métal. Cette démarche permet une personnalisation en fonction des caractéristiques uniques de chaque environnement, assurant une protection optimale contre la corrosion pour les métaux exposés.

III.3.3 – Addition de passivateurs

L'ajout de passivateurs représente une autre stratégie significative dans la protection contre la corrosion. Les passivateurs sont des composés chimiques spéciaux qui interagissent avec la surface des métaux, favorisant la formation d'une couche de





passivation. Cette couche, généralement composée d'oxydes ou de composés métalliques, agit comme un bouclier protecteur en inhibant les réactions électrochimiques responsables de la corrosion. L'application des passivateurs sur la surface métallique renforce ainsi sa résistance à la corrosion.

Le processus de passivation fonctionne en réagissant avec la couche superficielle du métal, souvent une fine couche d'oxyde. Cette réaction crée une barrière physique et chimique qui retarde la progression de la corrosion, offrant une protection efficace, notamment dans des environnements agressifs.

Les passivateurs trouvent fréquemment leur utilisation sur des métaux tels que l'acier inoxydable, l'aluminium et le titane, où ils améliorent considérablement la durabilité en formant des couches protectrices. Le choix du passivateur est crucial, car il dépend du type de métal à protéger et des conditions environnementales spécifiques. Une sélection appropriée garantit une protection optimale contre la corrosion.

Bien que la couche de passivation soit durable, elle peut subir une érosion avec le temps. Par conséquent, un entretien régulier, tel que le nettoyage périodique, est recommandé pour prolonger l'efficacité de la protection. En résumé, l'utilisation de passivateurs représente une approche essentielle pour préserver l'intégrité des métaux exposés, offrant une solution ciblée et durable dans divers secteurs tels que l'industrie chimique, l'aérospatiale et la production d'équipements médicaux.

III.4 – Choix des matériaux

Le processus de choix des matériaux dans la conception des structures revêt une importance critique, particulièrement lorsqu'il s'agit de garantir la résistance à la corrosion.

III.4.1 – Evaluation de l'environnement

Avant toute chose, une analyse minutieuse de l'environnement auquel la structure sera exposée est indispensable. Les variables telles que la présence d'agents corrosifs, le niveau d'humidité, la salinité de l'air, et les fluctuations de température sont des éléments





clés à prendre en compte. Cette évaluation guide les choix ultérieurs de matériaux et de méthodes de protection.

III.4.2 – Résistance à la Corrosion

La résistance intrinsèque à la corrosion constitue un critère fondamental. Certains matériaux, tels que l'acier inoxydable, l'aluminium, et des alliages spécifiques, présentent une résistance naturelle à la corrosion, réduisant ainsi la nécessité de recourir à des stratégies de protection supplémentaires.

III.4.3 – Coût et Durabilité

L'aspect financier ne peut être négligé. L'évaluation des coûts initiaux des matériaux et des méthodes de protection doit être équilibrée par rapport à leur durabilité à long terme. Dans certains cas, des investissements initiaux plus élevés peuvent se justifier par des économies significatives sur les coûts d'entretien et de remplacement au fil du temps.

III.4.4 – Compatibilité

Il est essentiel de prêter une attention particulière à la compatibilité entre les divers matériaux intégrés dans la structure. Les interactions entre ces matériaux peuvent parfois déclencher des réactions corrosives, mettant en lumière l'importance cruciale d'une cohérence entre les différents composants utilisés. Cela garantit non seulement la durabilité de la structure, mais aussi une performance optimale à long terme.

III.4.5 – Maintenance et Réparations

La prise en compte de la maintenance et des réparations revêt une importance cruciale dans divers domaines, que ce soit pour des projets immobiliers, industriels, automobiles, ou d'autres secteurs. Lors de la planification, il est essentiel de choisir des matériaux nécessitant un entretien minimal et résistant aux dommages. Des revêtements de sol faciles à nettoyer, des peintures durables, et des matériaux de construction robustes contribuent à la réduction des besoins d'entretien. De plus, l'accessibilité aux composants clés doit être assurée, favorisant des réparations rapides. La fourniture d'une





documentation technique complète et la formation adéquate du personnel sont des aspects complémentaires, facilitant la réalisation d'opérations d'entretien. La compatibilité des pièces de rechange et l'intégration de systèmes de surveillance à distance simplifient également les réparations. Un plan de maintenance préventive et une gestion réfléchie des déchets complètent ces efforts, assurant ainsi des environnements durables, fonctionnels, et facilement entretenables. En intégrant ces considérations dès la conception, on favorise la pérennité des structures et des équipements.

III.4.6 – Considérations environnementales

Enfin, les implications environnementales jouent un rôle croissant dans le choix des matériaux. La recyclabilité, l'impact écologique tout au long du cycle de vie, et la conformité aux normes environnementales sont des aspects clés à considérer.

Les considérations environnementales occupent désormais une place prépondérante dans le processus de sélection des matériaux, témoignant d'une sensibilisation grandissante à la durabilité. L'un des critères majeurs à prendre en compte est la recyclabilité des matériaux choisis. Opter pour des matériaux qui peuvent être récupérés et réutilisés à la fin de leur cycle de vie contribue significativement à la réduction des déchets et à la préservation des ressources naturelles.

L'impact écologique tout au long du cycle de vie d'un matériau constitue un autre volet essentiel à évaluer. Cela englobe l'extraction des matières premières, la fabrication, la distribution, l'utilisation et enfin, l'élimination. Privilégier des matériaux dont la production génère une empreinte carbone réduite, et dont l'utilisation minimiserait la consommation d'énergie, s'inscrit dans une perspective holistique de préservation de l'environnement.

Par ailleurs, la conformité aux normes environnementales constitue une exigence incontournable. S'assurer que les matériaux sélectionnés respectent les réglementations en vigueur concernant les émissions, la toxicité, et d'autres critères environnementaux garantit une démarche responsable et en accord avec les objectifs de durabilité globale.

En résumé, les considérations environnementales dans le choix des matériaux sont devenues incontournables. La recyclabilité, l'impact écologique sur l'ensemble du cycle





de vie, et la conformité aux normes environnementales sont autant d'éléments cruciaux pour créer des structures durables et respectueuses de l'environnement. En intégrant ces facteurs dans le processus de décision, on contribue activement à la préservation de notre planète et à la promotion d'une approche plus responsable dans le domaine de la construction et de l'industrie.

III.5 - Conception et tracé des assemblages : Les Fondements d'une Structure Robuste

La conception et le tracé des assemblages constituent des éléments cruciaux garantissant la solidité d'une structure, et cela requiert une approche méthodique et réfléchie. En effet, cette phase du processus de construction revêt une importance particulière, car elle influence directement la résistance et la durabilité de l'ensemble. Une méthodologie précise et une réflexion approfondie sont nécessaires pour s'assurer que les différentes parties de la structure sont correctement assemblées de manière à résister aux contraintes auxquelles elles seront soumises tout au long de leur vie opérationnelle. Cela inclut l'évaluation des contraintes anticipées, la sélection appropriée des méthodes d'assemblage, le choix des matériaux les mieux adaptés, et une attention minutieuse aux détails lors du tracé pour garantir un alignement précis des éléments. Ainsi, cette phase joue un rôle essentiel dans la création d'une structure robuste et fiable.

III.5.1 - Analyse des Contraintes

Tout débute par une analyse minutieuse des contraintes auxquelles la structure sera soumise. Forces, pressions et variations de température sont évaluées pour définir les besoins spécifiques de l'assemblage.

III.5.2 - Choix des méthodes d'assemblage

En fonction des contraintes identifiées, les méthodes d'assemblage sont choisies avec soin. Soudure, boulonnage, rivetage ou collage sont sélectionnés en tenant compte des caractéristiques mécaniques des matériaux et des exigences opérationnelles.





III.5.3 - Sélection des matériaux d'assemblage

Le choix des matériaux d'assemblage est critique. Boulons, rivets et éléments de fixation sont sélectionnés en fonction de leur résistance à la corrosion, de leur compatibilité et de leur capacité à supporter les charges prévues.

III.5.4 - Prévention de la Corrosion

La prévention de la corrosion est intégrée dès la conception. L'utilisation de matériaux résistants, de revêtements protecteurs, et d'autres stratégies anticorrosion est planifiée pour assurer la durabilité des assemblages.

III.5.5 - Précision du tracé

Un tracé précis garantit l'alignement correct des pièces assemblées. Tolérances, ajustements et spécifications de tracé sont définis rigoureusement pour éviter des problèmes d'assemblage préjudiciables à la structure. En assurant une conformité stricte à ces paramètres, on garantit non seulement la justesse des alignements, mais également la solidité et la fiabilité de l'ensemble. Cette rigueur dans le tracé joue ainsi un rôle essentiel dans la qualité et la durabilité globale du projet, en minimisant les risques de dysfonctionnement liés à des erreurs d'assemblage.

III.5.6 - Souplesse structurelle

La souplesse structurelle constitue un élément fondamental dans la conception des assemblages, visant à permettre une adaptation fluide aux divers mouvements, déformations et variations dimensionnelles induits par les charges environnementales et thermiques. Cette approche implique une planification méticuleuse des liaisons et des éléments structurels, intégrant une flexibilité calculée pour accommoder les contraintes changeantes.

Concrètement, cela signifie que les connexions entre les éléments structuraux sont conçues de manière à permettre des ajustements en réponse aux forces extérieures, aux variations de température, et à d'autres facteurs environnementaux. Par exemple, des





jointes articulées ou des dispositifs d'expansion peuvent être incorporés pour absorber les déformations sans compromettre l'intégrité globale de la structure.

Cette souplesse structurelle offre une résilience essentielle, assurant que la structure puisse absorber et redistribuer les contraintes de manière efficace. En conséquence, elle prévient la détérioration prématurée, les défaillances potentielles, et contribue à la durabilité à long terme de l'ensemble du système. Ainsi, en considérant attentivement cette souplesse dans la conception des assemblages, on garantit une meilleure adaptabilité face aux conditions changeantes, renforçant ainsi la robustesse de la structure.

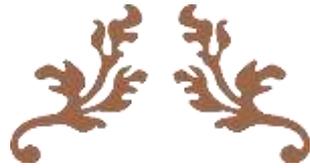
III.6 – Conclusion

Dans notre exploration du domaine complexe de la lutte contre la corrosion, nous avons découvert des stratégies ingénieuses pour préserver l'intégrité des métaux dans des environnements parfois hostiles. La protection électrochimique, avec ses facettes de protection cathodique et anodique, agit comme des gardiens invisibles contre l'implacable attaque de la corrosion. En examinant les revêtements et traitements de surface, des peintures anticorrosion aux techniques de galvanisation, nous avons dévoilé des défenses puissantes mais invisibles contre les éléments corrosifs.

Dans l'arène de l'action sur le milieu de corrosion, des tactiques intelligentes, telles que la diminution du pouvoir oxydant de l'électrolyte, ont été déployées pour ajuster les conditions de la bataille chimique et assurer la victoire des métaux contre la corrosion. Le choix des matériaux, où la résistance à la corrosion, le coût, la compatibilité et l'impact environnemental convergent, est crucial pour garantir la solidité des structures métalliques.

En explorant la conception des assemblages, chaque boulon et chaque soudure jouent un rôle crucial pour bâtir une structure solide et durable. Cette plongée dans l'art du tracé transforme la lutte contre la corrosion en une épopée moderne, où des héros invisibles tels que les inhibiteurs, les revêtements, les ajustements de pH et les choix de matériaux agissent comme des gardiens vigilants, préservant l'intégrité des structures métalliques. C'est une histoire de défis relevés, de stratégies intelligentes déployées, et de métaux triomphants face à l'épreuve du temps.





CHAPITRE IV
CORROSION SECHE





IV.1 – Généralités sur la Corrosion Chimique ou Corrosion Sèche

La corrosion chimique, également appelée corrosion sèche, est une réaction entre un métal (phase solide) et un gaz à haute température. Ce phénomène, souvent favorisé par l'oxygène gazeux à des températures élevées, entraîne une dégradation visible du métal, marquée par la formation de couches de corrosion en surface.

La corrosion sèche se distingue de la corrosion humide par l'absence d'électrolyte aqueux. La corrosion humide survient généralement à basse température avec la présence d'un électrolyte liquide (comme l'eau ou l'humidité), tandis que la corrosion sèche se manifeste lorsque le métal est exposé à des gaz oxydants, tels que l'oxygène, à des températures élevées (généralement au-delà de 300 °C).

Par ailleurs, il est important de différencier la corrosion sèche de l'oxydation et de la corrosion atmosphérique. A basse température, lorsqu'un métal est exposé à l'air, une mince couche d'oxyde stable peut se former, mais sans entraîner de dégradation notable en raison de la faible diffusion des espèces dans cette couche. Ce phénomène est désigné comme oxydation à basse température. Dans le cas de la corrosion atmosphérique, la présence de contaminants ou d'humidité en surface agit comme un électrolyte et entraîne la dégradation du métal, même à température ambiante. En revanche, la corrosion sèche à haute température provoque une dégradation plus rapide du métal, car la diffusion accrue des ions dans les couches d'oxyde, facilitée par la température élevée, accélère le processus de corrosion. Dans ces conditions, l'épaisseur de la couche d'oxyde peut atteindre plusieurs micromètres.

La corrosion sèche est fréquente dans des environnements technologiques avancés, où les défaillances peuvent causer des conséquences financières, environnementales ou humaines significatives. On la rencontre notamment dans les machines thermiques de transport (terrestre, maritime et aérien), la transformation d'énergie, l'industrie nucléaire, l'industrie chimique (organique et minérale), ainsi que la métallurgie.

Plusieurs agents oxydants sont responsables de la corrosion sèche, notamment l'oxygène gazeux, la vapeur d'eau, les composés soufrés (comme SO_2 et H_2S), le dioxyde de carbone (CO_2) et l'hydrogène. Bien que cette corrosion soit souvent uniforme, elle peut se manifester sous d'autres formes selon le matériau, le milieu, et les conditions spécifiques.





On peut ainsi observer des configurations plus localisées, comme la corrosion intergranulaire ou la fragilisation par hydrogène.

En résumé, la compréhension de la corrosion sèche et des mécanismes qui l'influencent, selon les températures et le milieu, est essentielle pour prévenir et limiter les risques dans les applications industrielles critiques.

IV.2 – Aspects thermodynamique de l'oxydation à haute température

Lors des réactions de corrosion à haute température, des oxydes se forment sur la surface des métaux, influençant directement la vitesse des réactions successives. La stœchiométrie de ces réactions peut varier selon le type de métal et la quantité d'oxygène disponible. Par exemple, pour une mole d'oxyde formée, la réaction peut être exprimée ainsi :



ou encore, pour une mole de métal représentative des phénomènes de corrosion :



Avec M le métal considéré, O l'oxyde formé, ν_M et ν_0 les coefficients stœchiométriques des espèces métalliques et oxydés respectivement et ν' coefficient stœchiométrique correspondant au rapport de ν_0 sur ν_M .

Ces équations sont essentielles pour les « diagrammes d'Ellingham », des outils thermodynamiques utilisés pour prédire les conditions (température et pression) auxquelles un métal réagit avec l'oxygène pour former un oxyde. Créé en 1944, le diagramme d'Ellingham permet de déterminer les oxydes susceptibles de se former selon la température et de classer les espèces formées en fonction de leur stabilité thermodynamique. Il est couramment utilisé pour comparer la stabilité d'oxydes de métaux comme l'aluminium, le calcium, le cuivre et le fer (figure IV.1). Les valeurs d'enthalpie et d'enthalpie libre de ces réactions permettent de classer ces oxydes, du plus stable au moins stable.





Certains métaux, tels que le nickel, le chrome, le cobalt et le fer, possèdent une bonne résistance à la corrosion sèche à haute température. La couche d'oxyde qu'ils forment croît de façon parabolique, signifiant que la vitesse d'oxydation diminue progressivement à mesure que la couche s'épaissit, limitant ainsi la diffusion des ions nécessaires à la poursuite de la réaction. La loi de croissance parabolique est exprimée par la formule suivante :

$$m_{ox} = \sqrt{2k_p t} \quad (IV.3)$$

où m_{ox} est la masse d'oxyde formée, k_p la constante de vitesse d'oxydation parabolique, et t le temps. Cette relation illustre comment la formation d'une couche d'oxyde ralentit la corrosion, en protégeant partiellement le métal contre une dégradation rapide.

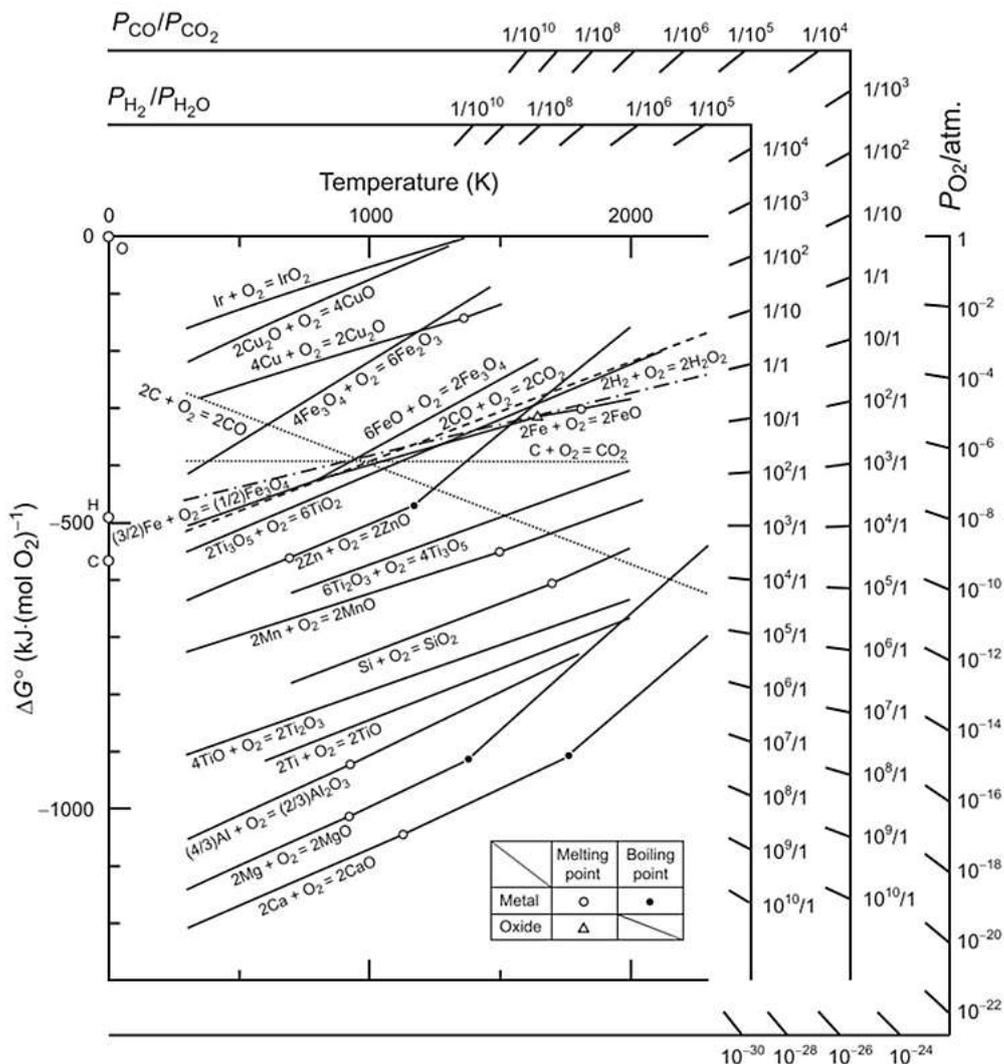


Figure IV.1 - Diagramme d'Ellingham des plusieurs oxydes : Al, Cu, Ca, Fe, Ir, Si, Mn, Ti, Zn, Mg.





IV.2 – Processus de formation de la couche d'oxyde

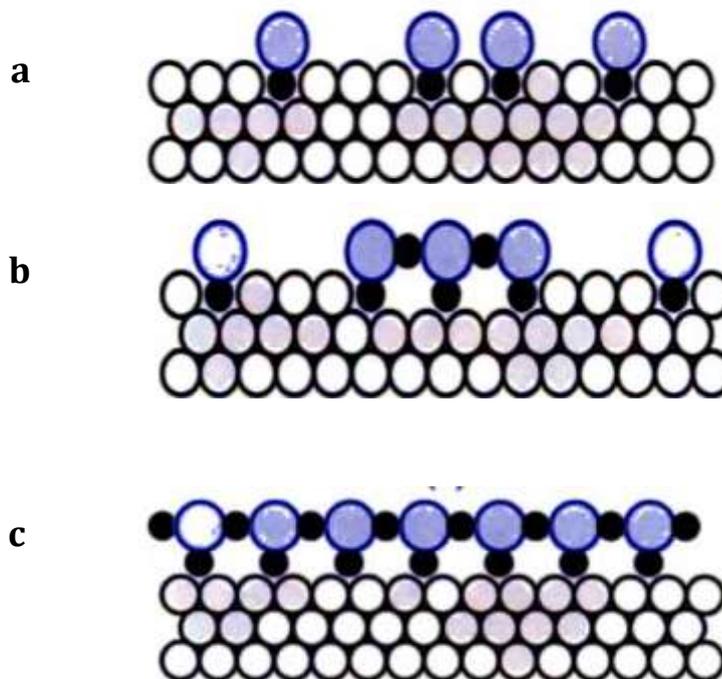
La formation de la couche d'oxyde sur le métal se déroule en quatre étapes principales, illustrées dans la figure IV.2.

1. Adsorption chimique de l'oxygène : Dans un premier temps, l'oxygène se fixe à la surface du métal par adsorption chimique. Les atomes métalliques de surface, dont les liaisons sont insaturées, sont particulièrement réactifs, favorisant la création de liaisons avec les atomes d'oxygène, souvent de nature ionique (figure IV.2a).

2. Germination de l'oxyde : Après une phase initiale, des sites de nucléation apparaissent, où les premiers oxydes commencent à se former en surface (figure IV.2b). Cette étape marque le début de la formation de la couche d'oxyde.

3. Croissance latérale : Les germes d'oxyde croissent latéralement, se rejoignant pour recouvrir toute la surface du métal et former un film d'oxyde homogène (figure IV.2c). Cette couche initiale joue un rôle protecteur contre la poursuite de la réaction.

4. Croissance uniforme : Enfin, l'oxyde se développe dans une direction perpendiculaire à la surface du métal, épaississant progressivement la couche d'oxyde (figure IV.2d). Cette dernière étape détermine la vitesse d'oxydation, car elle impose la diffusion des ions nécessaires au processus, augmentant ainsi l'épaisseur de la couche d'oxyde tout en consommant la matière métallique sous-jacente.



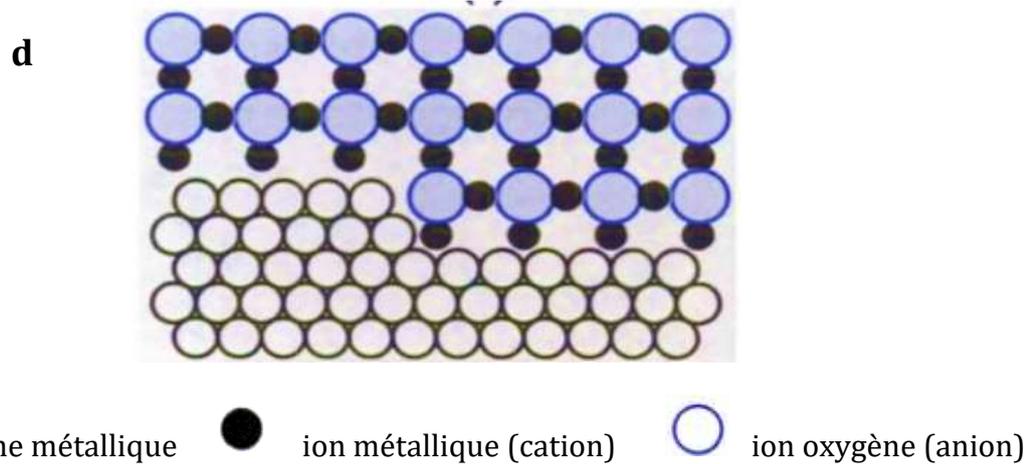


Figure IV.2 – Formation d'une couche d'oxyde à la surface d'un métal : **a)** adsorption chimique de l'oxygène ; **b)** germination de l'oxyde ; **c)** croissance latérale des germes et saturation de la surface; **d)** croissance uniforme de l'oxyde.

La figure IV.3 illustre les mouvements nécessaires des ions et des électrons à l'intérieur de la couche d'oxyde pour que celle-ci puisse se développer de manière uniforme. Pour que la couche d'oxyde s'épaississe, il est indispensable que les ions (cations ou anions) et les électrons puissent diffuser à travers cette couche. Cela exige donc que l'oxyde soit un conducteur, à la fois d'ions et d'électrons, pour permettre cette mobilité.

Cependant, les oxydes et les sulfures étant généralement des composés ioniques, leur conductivité électrique reste très limitée. Cette conductivité peut toutefois être assurée dans certains cas grâce à différents types de défauts dans leur structure, qui dépendent de la stœchiométrie du composé.

Le rapport de stœchiométrie, R , d'un composé représenté de manière générale par la formule chimique M_xO_y , permet de décrire cette relation entre les éléments du composé.

$$R = \frac{\sum \text{anions}}{\sum \text{cations}} = \frac{y}{x} \quad (\text{IV.4})$$

Où x et y sont des entiers pour une stœchiométrie parfaite.



Ce rapport R est essentiel pour comprendre comment des déséquilibres dans la composition peuvent créer des défauts dans la structure cristalline de l'oxyde, facilitant ainsi la diffusion ionique et électronique nécessaire à la croissance de la couche d'oxyde.

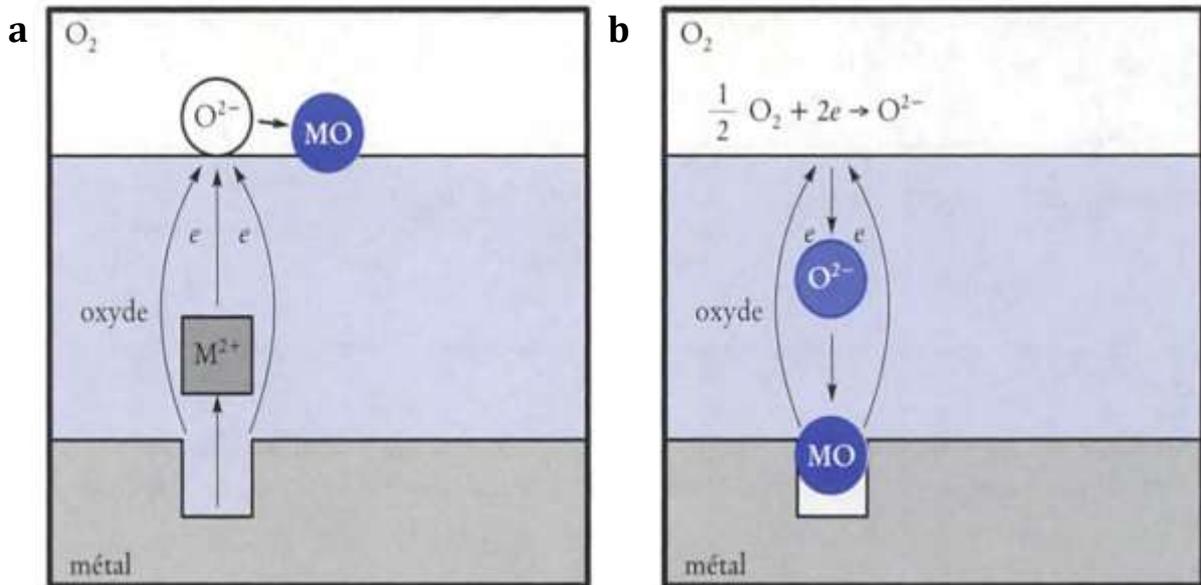


Figure IV.3 – Mécanismes de croissance de la couche d'oxyde. **a)** Diffusion des ions métalliques (cations) et des électrons vers l'interface oxyde-gaz. **b)** Diffusion des ions oxygène (anions) vers l'interface métal-oxyde.

Les composés stœchiométriques présentent des défauts cristallins, tels que les défauts de Frenkel ou de Schottky, qui leur confèrent une faible conductivité électrique. Cela signifie qu'ils ont des propriétés de conduction limitées. Cependant, lorsque la stœchiométrie n'est pas respectée, ces cristaux ioniques peuvent adopter des comportements différents. Ils peuvent se comporter comme des semi-conducteurs de type n , lorsqu'il y a un excès d'ions métalliques M^{n+} en position interstitielle, ce qui se traduit par un rapport stœchiométrique R inférieur à $\frac{y}{x}$. À l'inverse, ils peuvent agir comme des semi-conducteurs de type p en raison de la présence de lacunes cationiques causées par un manque de cations, ce qui se manifeste par un rapport R supérieur à $\frac{y}{x}$. La figure IV.4 illustre ces deux types d'écarts à la stœchiométrie.

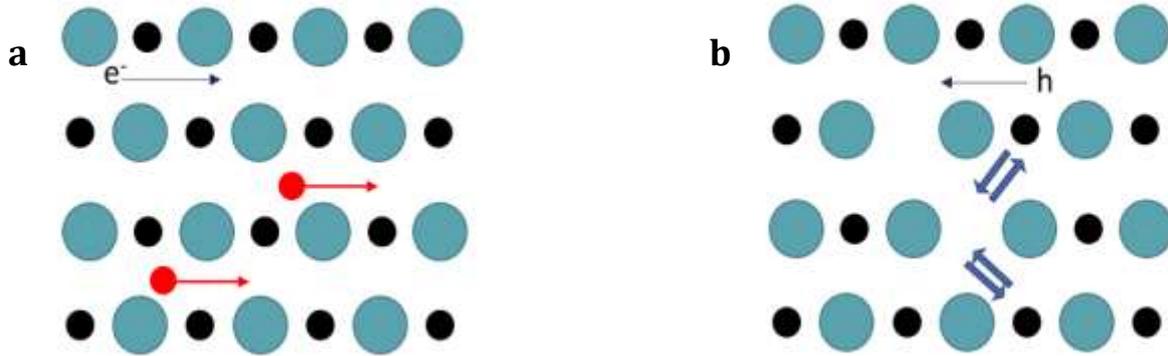


Figure IV.4 – Types de défauts dans les réseaux cristallins des composés ioniques non stœchiométriques. **a)** Solution solide de cations interstitiels : semi-conducteur de type n (par exemple, ZnO, Fe₂O₃, TiO₂). **b)** Lacunes cationiques : semi-conducteur de type p (par exemple, FeO, Cu₂O, NiO, FeS).

IV.3 – Cinétique de l'oxydation

La cinétique de l'oxydation peut être décrite par une loi générale qui relie la masse d'oxyde formée par unité de surface m_{ox} à un certain temps t . Cette relation s'exprime par une constante de vitesse k , qui est essentielle pour comprendre la vitesse à laquelle l'oxydation se produit.

$$m_{ox} = k f(t) \quad (IV.5)$$

Un facteur clé influençant cette cinétique est la température à laquelle l'oxydation a lieu. En effet, la constante de vitesse k est directement dépendante de la température T selon la loi d'Arrhénius, qui stipule que la vitesse de réaction augmente généralement avec une élévation de la température. Cette loi est formulée comme suit :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (IV.6)$$

où k_0 est le facteur de fréquence, E_a est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits, et T est la température en Kelvin. Cette relation souligne l'importance de la température dans le processus d'oxydation, car une température plus élevée favorise une oxydation plus rapide en augmentant la valeur de k .





La cinétique de l'oxydation est également influencée par le rapport Δ , connu sous le nom de rapport de Pilling-Bedworth. Ce rapport représente la relation entre le volume équivalent de l'oxyde formé et celui du métal oxydé. Il est calculé à partir de la formule suivante :

$$\Delta = \frac{(m_a)_{ox} \rho_M}{(m_a)_M \rho_{ox}} \quad (IV.7)$$

où $(m_a)_{ox}$ et $(m_a)_M$ représentent respectivement les masses molaires de l'oxyde et du métal, tandis que ρ_{ox} et ρ_M désignent leurs masses volumiques. Le tableau IV.1 présente les valeurs du rapport Δ pour quelques métaux.

Tableau IV.1 – Masse volumique et rapport Δ (rapport de Pilling-Bedworth), pour quelques métaux.

Métal	Oxyde formé	ρ_M (g/cm ³)	ρ_{ox} (g/cm ³)	Δ
Al	Al ₂ O ₃	2,70	3,7	1,38
Ca	CaO	1,55	3,4	0,64
Cr	Cr ₂ O ₃	7,14	5,2	2,00
Cu	Cu ₂ O	8,92	6,0	1,67
Fe	FeO	7,88	5,99	1,69
	Fe ₂ O ₃	7,88	5,24	2,15
	Fe ₃ O ₄	7,88	5,18	2,10
Mg	MgO	1,74	3,50	0,82
	MgSO ₄	1,74	2,66	3,24
Ni	NiO	8,93	6,80	1,67
Ti	TiO ₂	4,50	4,00	1,88
Zr	ZrO ₂	6,53	5,70	1,54

Lorsque le rapport Δ est inférieur à 1, la couche d'oxyde formée sur la surface du métal n'est pas suffisamment épaisse pour assurer une couverture complète. En conséquence, il n'y a pas de barrière efficace pour empêcher l'oxygène de diffuser vers le métal. Dans de telles conditions, l'oxydation du métal se poursuit de manière continue, et la cinétique de cette réaction peut être décrite par une loi linéaire, exprimée comme suit :





$$m_{ox} = k_1 t \quad (IV.8)$$

Ce phénomène est typique des métaux alcalins et alcalino-terreux, comme l'indiquent les données du tableau IV.1. De plus, pour les métaux dont les oxydes sont volatils à haute température, tels que le molybdène (Mo), le vanadium (V) et le tungstène (W), l'accès de l'oxygène à la surface métallique demeure constant, ce qui entraîne également une cinétique d'oxydation linéaire (voir figure IV.5a).

A l'autre extrême, lorsque le rapport Δ est élevé, dépassant environ 2,4, la cinétique de l'oxydation est aussi caractérisée par une loi linéaire. Cela se produit pour des métaux comme le tantale et le niobium, où la grande quantité d'oxyde formée entraîne un gonflement qui crée des fissures, permettant ainsi à l'oxygène d'atteindre la surface métallique.

En revanche, lorsque le rapport Δ se situe entre 1 et 2,4, une couche d'oxyde protectrice et continue se forme. Dans ce cas, l'oxydation progresse par la diffusion d'ions et d'électrons au sein de la couche d'oxyde, et la cinétique dépendra des propriétés physiques de cet oxyde ainsi que de sa stœchiométrie. Pour les composés non stœchiométriques, un gradient de concentration des ions se développe entre les interfaces métal-oxyde et oxyde-gaz, favorisant ainsi l'établissement d'un courant de diffusion. La cinétique de l'oxydation est alors décrite par une loi parabolique de la forme (figure IV.5b) :

$$m_{ox}^2 = k_2 t \quad (IV.9)$$

Dans le contexte de la cinétique d'oxydation, il est important de noter que l'épaisseur de la couche d'oxyde joue un rôle crucial. En effet, plus cette couche est épaisse, plus le temps requis pour que les ions la traversent augmente, ce qui est décrit par la théorie de Wagner. Ce mécanisme s'applique à la formation de films d'oxyde épais sur des métaux tels que le cuivre, le fer ou le nickel lorsqu'ils sont soumis à des températures élevées.

Cependant, il faut également prendre en compte que la conductivité électrique des composés stœchiométriques est généralement très faible. Par exemple, à température ambiante, la concentration des défauts cristallins de type Frenkel ou Schottky dans ces matériaux est d'environ $10^{-15}/\text{cm}^3$. Dans de telles conditions, la cinétique de l'oxydation





est alors décrite par une loi logarithmique, comme le montre la figure IV.5c, et s'exprime sous la forme suivante :

$$m_{ox} = k_1 \log(a t + t_0) \quad (\text{IV.10})$$

La formation de minces films d'oxyde se produit sur des métaux comme le fer, le cuivre ou l'argent à température ambiante. Dans le cas de l'aluminium, du chrome et du silicium, la cinétique de leur oxydation suit également une loi logarithmique au départ. Cependant, il est important de noter que la masse d'oxyde formée m_{ox} atteint rapidement une valeur asymptotique. Les oxydes formés par ces métaux sont stœchiométriques, ce qui leur confère la capacité de générer des films protecteurs très efficaces. Cette efficacité résulte de l'absence de gradient de concentration des ions à l'intérieur de la couche d'oxyde, ainsi que de leur conductibilité électrique extrêmement faible. Ces propriétés permettent de minimiser la diffusion des ions, rendant ainsi le film d'oxyde particulièrement résistant et protecteur contre la corrosion.

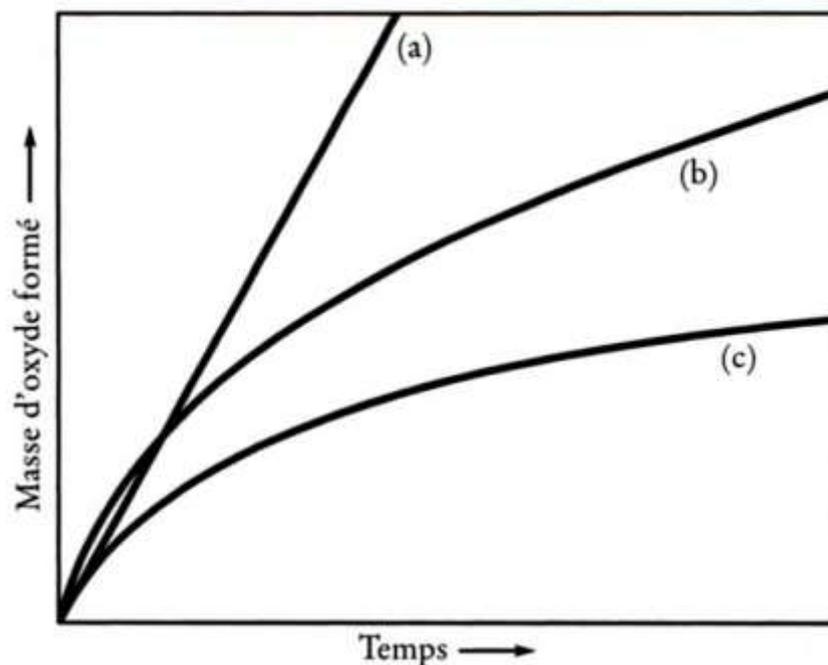


Figure IV.5 – Cinétiques d'oxydation des métaux : **a)** loi linéaire (Na, Mg, Li, Nb); **b)** loi parabolique (Fe, Cu à haute température); **c)** loi logarithmique (Fe, Al, Cu à température ambiante; Cr, Si à haute température).





IV.4 – Protection contre la corrosion sèche

IV.4.1 – Alliages réfractaires

La corrosion sèche, qui se produit principalement à des températures élevées, nécessite que les métaux non seulement résistent à l'oxydation, mais qu'ils maintiennent également de bonnes propriétés mécaniques dans les conditions d'utilisation. Les alliages réfractaires sont conçus pour conserver des caractéristiques mécaniques acceptables à haute température. Ces matériaux présentent une faible sensibilité au fluage et une excellente résistance à la corrosion sèche dans leurs environnements d'utilisation.

En général, la cinétique de l'oxydation des alliages réfractaires suit une loi logarithmique ou parabolique. La couche d'oxyde formée est à la fois compacte et adhérente, offrant ainsi une protection efficace. La figure IV.6 illustre comment la température maximale d'utilisation des alliages fer-chrome varie en fonction de leur teneur en chrome, tandis que la figure IV.7 présente les températures maximales d'utilisation pour différents alliages réfractaires. Il est à noter que ces températures correspondent à des vitesses d'oxydation des alliages dans l'air qui restent inférieures à $30 \text{ mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$. Cependant, les caractéristiques de fluage peuvent nécessiter de réduire ces températures d'utilisation à des niveaux plus bas.

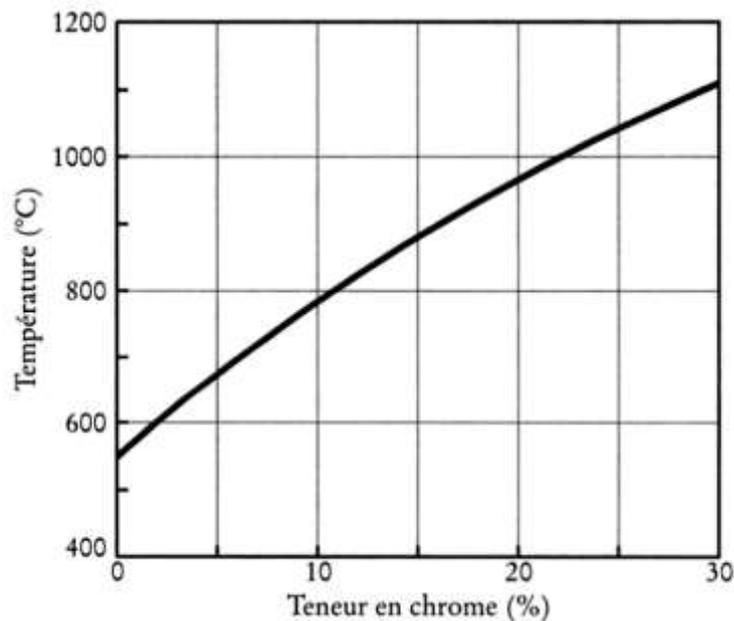


Figure IV.6 – Température maximale d'utilisation dans l'air des alliages Fe-Cr.





Pour les applications à très haute température, on observe une tendance croissante à utiliser des céramiques. Ces matériaux, qui sont déjà oxydés, ne souffrent pas de corrosion sèche. Par exemple, dans les moteurs à turbine, des aubes en céramique, fabriquées à partir de Si_3N_4 ou de SiC , peuvent être utilisées à des températures allant jusqu'à 1300 °C.

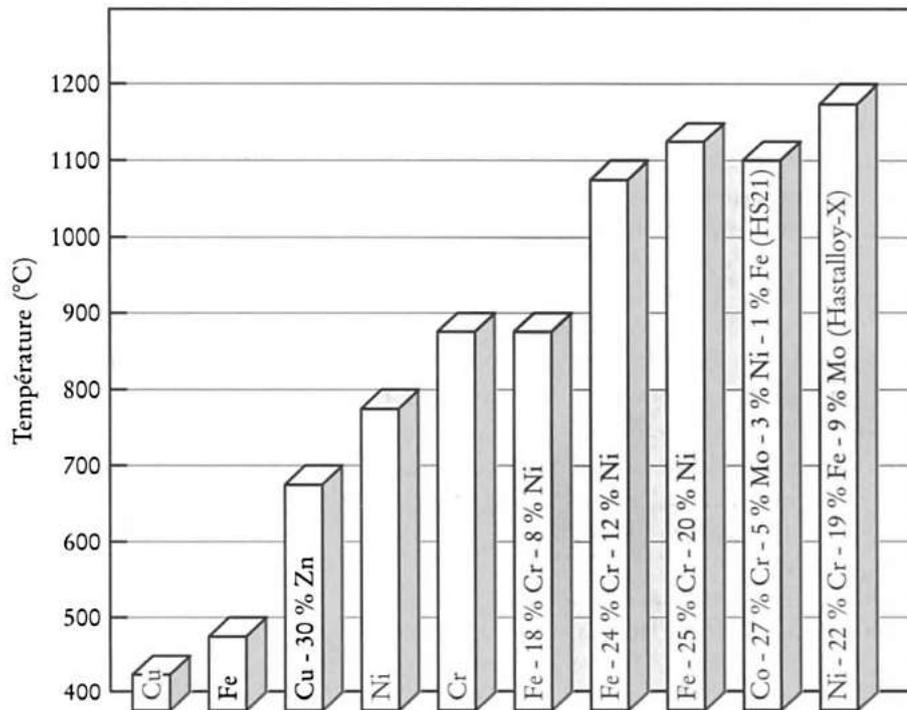


Figure IV.7 – Température maximale d'utilisation dans l'air de divers alliages réfractaires.

IV.4.2 – Revêtements protecteurs

Les revêtements protecteurs jouent un rôle essentiel en protégeant les métaux et alliages des effets corrosifs de l'environnement. Pour qu'un revêtement soit efficace, il doit être inerte ou, à tout le moins, très peu réactif vis-à-vis des gaz environnants. De plus, il est crucial que le revêtement adhère solidement au substrat métallique tout en évitant la formation de composés fragiles à l'interface métal-revêtement en raison de la diffusion à haute température. Il est également important que le coefficient de dilatation du revêtement soit compatible avec celui du métal, afin d'assurer une réponse uniforme du système face aux variations de température.





Dans le cas des aciers, des dépôts de chrome et de nickel, suivis d'un traitement de diffusion, offrent de bons résultats en matière de protection. Cependant, il y a une tendance croissante à utiliser des revêtements en céramique, tels que des oxydes, des nitrures ou des carbures. Ces revêtements sont souvent appliqués par projection thermique à l'aide d'une torche au plasma, et ils s'avèrent particulièrement efficaces pour lutter contre l'oxydation à très haute température.

IV.4 – Conclusion

Ce chapitre a mis en lumière les mécanismes complexes qui régissent la formation de couches d'oxyde sur les métaux et alliages, ainsi que leur influence sur la cinétique d'oxydation. Nous avons observé que la formation de ces couches se déroule en plusieurs étapes, à partir de l'adsorption d'oxygène sur la surface métallique jusqu'à la croissance de l'oxyde, qui peut être régie par différentes lois en fonction de la nature du métal et des conditions environnementales.

La compréhension des rapports de stœchiométrie, ainsi que des types de défauts présents dans les réseaux cristallins, est essentielle pour prédire la conductivité électrique des oxydes formés et leur capacité à protéger le métal sous-jacent. Nous avons également abordé l'importance de la température et des propriétés mécaniques des matériaux, notamment pour les alliages réfractaires, qui doivent résister à des conditions extrêmes tout en maintenant une bonne performance en termes d'oxydation.

Enfin, l'utilisation de revêtements protecteurs apparaît comme une stratégie clé pour améliorer la résistance à l'oxydation des métaux, surtout à haute température. Les avancées technologiques dans les méthodes de dépôt, telles que la projection thermique, ouvrent de nouvelles perspectives pour la conception de matériaux plus durables et performants. Ce chapitre jette ainsi les bases pour une exploration plus approfondie des interactions entre les matériaux et leur environnement, ainsi que des stratégies d'optimisation de leur résistance à la corrosion.





CHAPITRE V
DEGRADATION DES MATIERES PLASTIQUES





V.1 - Introduction

Au fil du temps et en fonction des conditions d'utilisation, les matières plastiques sont sujettes à une dégradation de leurs propriétés. Ce vieillissement, qui est généralement irréversible, se manifeste par une altération progressive des caractéristiques physiques, chimiques et électriques des polymères.

Le vieillissement des matériaux est le résultat de divers processus chimiques et physiques irréversibles influencés par des facteurs extérieurs tels que la température, les agents chimiques et les radiations UV. Ces contraintes sont particulièrement présentes lors de la mise en forme des polymères et de leur utilisation quotidienne.

Cette dégradation soulève la question de la « durée de vie » d'un matériau, qui se réfère au temps nécessaire pour qu'une propriété atteigne un seuil critique, au-dessous duquel le matériau ne peut plus remplir sa fonction. Par conséquent, il est crucial de comprendre et d'anticiper ces changements pour garantir la fiabilité et la durabilité des produits en plastique.

V.2 - Principaux types de vieillissement

V.2.1 - Vieillissement physique

Le terme « vieillissement physique » fait référence à l'ensemble des processus entraînant une altération irréversible des propriétés d'utilisation d'un matériau, sans modifier chimiquement la structure des macromolécules qui le constituent. Ce type de vieillissement peut être causé par divers facteurs, tels que la migration de plastifiants et l'action de solvants. De plus, sous contraintes mécaniques, ces phénomènes peuvent entraîner l'apparition de fissures.

V.2.1.1 - Migration des plastifiants

Les plastifiants jouent un rôle crucial en abaissant la température de transition vitreuse des matières plastiques, un phénomène particulièrement notable dans le polychlorure de vinyle (PVC). Cependant, au fil du temps, ces adjuvants peuvent migrer ou s'évaporer, entraînant des modifications des propriétés du matériau. Par exemple, les housses de





sièges d'automobile peuvent perdre leur souplesse et se fissurer en raison de cette migration.

La rapidité de migration des plastifiants est généralement proportionnelle à leur poids moléculaire : plus ce dernier est faible, plus les petites molécules sont mobiles et susceptibles de migrer rapidement. Ce processus d'élimination des plastifiants peut se faire par évaporation ou par extraction par un solvant. Dans le cas de l'extraction, des problèmes d'utilisation peuvent survenir, notamment dans l'industrie alimentaire, si un plastifiant est extrait par de l'eau, entraînant ainsi une contamination.

V.1.1.2 – Action des solvants

Les solvants, y compris l'eau, sont des petites molécules capables de s'introduire entre les chaînes moléculaires du polymère. En agissant de la sorte, ils fonctionnent comme des plastifiants, augmentant la distance entre ces chaînes. Cela entraîne une diminution du module d'élasticité du matériau. La pénétration des solvants provoque également le gonflement du polymère, ce qui se traduit par une plastification et modifie le comportement mécanique du matériau.

V.1.1.3 – Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif

En milieu tensioactif, lorsqu'un matériau subit des contraintes mécaniques, des fissures peuvent se former, en particulier dans le polyéthylène. Par exemple, la figure V.1 illustre un tuyau en polyéthylène connecté à un embout en PVC. Pour faciliter l'assemblage, un savon liquide, agissant comme agent tensioactif, a été utilisé. Toutefois, ce choix a conduit à l'apparition de fissures qui se sont rapidement propagées en quelques jours.

Ce phénomène de fissuration est encore mal compris, mais il est généralement associé à deux facteurs : la tension de surface du liquide et la masse moléculaire du polyéthylène. Il est intéressant de noter qu'un polyéthylène ayant une masse moléculaire élevée présente une plus grande résistance à ce type de fissuration, ce qui suggère que la structure moléculaire du matériau joue un rôle crucial dans sa durabilité lorsqu'il est soumis à des contraintes dans des milieux tensioactifs.





Figure V.1 – Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif d'un tuyau de polyéthylène.

V.2.2 – Vieillessement et dégradation chimiques

Le vieillissement chimique se distingue du vieillissement physique par le fait qu'il implique des mécanismes entraînant des modifications au niveau des chaînes moléculaires des matériaux. Ces altérations peuvent être causées par plusieurs facteurs, notamment l'oxydation, l'exposition aux radiations ultraviolettes (photodégradation) et l'effet de la chaleur. Ces processus chimiques peuvent avoir des conséquences significatives sur les propriétés et la durabilité des polymères, rendant leur compréhension essentielle pour évaluer la longévité des produits en plastique.

V.2.2.1 – Oxydation

L'oxydation des polymères se produit lorsque l'oxygène se fixe à des radicaux libres générés par la rupture des liaisons au sein des chaînes moléculaires. La susceptibilité d'un polymère à l'oxydation dépend largement de la présence de liaisons fragiles, dont la rupture amorce la réaction. Au départ, la réaction d'oxydation passe par une phase d'incubation, durant laquelle des radicaux libres se forment. Par la suite, cette réaction se développe en chaîne, entraînant la formation de peroxydes et d'hydroperoxydes. Ce processus oxydatif entraîne une dégradation significative des propriétés mécaniques et





électriques du polymère, notamment une diminution de ses caractéristiques diélectriques.

Parmi les polymères les plus sensibles à l'oxydation, on trouve le polypropylène, le polybutadiène, le polystyrène et les polyamides. A l'inverse, les polymères fluorés montrent une grande résistance à ce phénomène.

L'ozone (O_3), en tant qu'oxydant plus puissant que l'oxygène, représente un défi dans l'utilisation des polymères pour des applications électriques, car il peut rapidement provoquer des fissures à la surface des pièces, en particulier celles en caoutchouc. Pour atténuer les effets néfastes de l'oxygène, il est courant d'incorporer des agents antioxydants dans les formulations des polymères. Parmi ces adjuvants figurent le noir de carbone, dont la concentration peut atteindre 5 %, ainsi que des amines et des phénols. Ces antioxydants jouent un rôle crucial en réduisant le nombre de ruptures de chaînes, ce qui prolonge la période d'incubation avant que l'oxydation ne commence à nuire aux propriétés du matériau.

V.2.2.2 – Photodégradation

La dégradation des matières plastiques sous l'effet des rayonnements ultraviolets (UV) peut entraîner une réduction de leur résistance à la rupture ainsi que des modifications de leur coloration. Cette irradiation peut également favoriser l'oxydation en agissant de manière synergique avec l'oxygène ambiant, un phénomène souvent désigné sous le terme de vieillissement « climatique ».

Lorsque les plastiques sont exposés à des photons UV dont les longueurs d'onde varient entre 200 et 400 nm, certains groupes chimiques au sein des matériaux peuvent être excités, entraînant ainsi la rupture des chaînes moléculaires. Par exemple, l'énergie d'un photon ayant une longueur d'onde de 300 nm est de 4 eV, ce qui signifie que les liaisons ayant une énergie de dissociation inférieure à cette valeur peuvent se rompre sous cette irradiation.

Pour protéger les plastiques des effets nocifs des UV, des adjuvants appelés « stabilisants UV » sont souvent incorporés. Ces stabilisants se classifient en plusieurs catégories : certains, comme le noir de carbone ou le dioxyde de titane (TiO_2), agissent comme





pigments qui forment un écran contre la pénétration des radiations. D'autres sont des absorbeurs d'UV qui absorbent les radiations dans la plage de 300 à 350 nm, souvent tout en restant transparents dans le spectre visible. Enfin, il existe des extincteurs qui désactivent les états excités du polymère, contribuant ainsi à sa protection.

V.2.2.3 – Dégradation thermique

L'augmentation de la température, que ce soit lors de l'utilisation d'un matériau ou au cours de son processus de fabrication, peut entraîner une dégradation thermique des matières plastiques. Cette dégradation est due à des modifications dans la structure des chaînes macromoléculaires. En fonction de la nature du polymère, cette dégradation peut se manifester de plusieurs façons :

a. Rupture des chaînes : Dans certains cas, comme avec le polyéthylène, l'élévation de température peut entraîner la rupture des chaînes moléculaires.

b. Dépolymérisation : Dans d'autres situations, par exemple avec le polymétacrylate de méthyle, une dépolymérisation peut se produire, réduisant ainsi la longueur des chaînes.

c. Réactions avec les groupes latéraux : Certaines réactions peuvent également avoir lieu au niveau des groupes latéraux, comme la formation d'acide chlorhydrique (HCl) lors de la pyrolyse du PVC.

Pour garantir une certaine stabilité thermique à court terme à des températures supérieures à 300 °C, il est important que le matériau contienne des liaisons fortes, telles que les liaisons carbone-fluor (C-F) ou des cycles aromatiques dans la chaîne polymère.

Dans des cas extrêmes, la dégradation thermique peut aboutir à une combustion, un processus qui est fortement exothermique. La combustion peut se propager rapidement dans le cas de matériaux inflammables, ou, au contraire, rester contenue dans le cas de matériaux dits auto-extinguibles. Pour rendre les polymères moins inflammables, des ignifugeants sont souvent ajoutés. Ces agents peuvent intervenir soit au moment de l'amorce de la combustion, soit pendant la propagation de celle-ci.





V.3 – Conclusion

Ce chapitre a permis d'explorer les différentes facettes du vieillissement et de la dégradation des matières plastiques, en mettant en lumière les mécanismes complexes qui affectent leurs propriétés au fil du temps. Le vieillissement peut être classé en deux catégories principales : le vieillissement physique et le vieillissement chimique.

Le vieillissement physique, bien que n'entraînant pas de modifications chimiques des macromolécules, résulte de phénomènes tels que la migration de plastifiants et l'action de solvants, pouvant mener à des fissurations sous contrainte. En revanche, le vieillissement chimique, provoqué par des facteurs tels que l'oxydation, l'irradiation aux UV et la dégradation thermique, implique des transformations dans la structure moléculaire des polymères, affectant ainsi leurs propriétés mécaniques et électriques.

Il est crucial de comprendre ces processus pour anticiper la durée de vie et la fiabilité des produits en plastique. La mise en œuvre d'adjuvants et de stabilisants, tels que les antioxydants et les ignifugeants, représente une stratégie essentielle pour améliorer la durabilité des matériaux.





CHAPITRE VI
DEGRADATION DES CERAMIQUES ET DU BETON





VI.1 – Matériaux céramiques

VI.1.1 – Introduction

La corrosion est un phénomène de dégradation des matériaux provoqué par des interactions physico-chimiques avec l'environnement, entraînant une perte progressive de leurs propriétés jusqu'à ce que leur remplacement devienne nécessaire. Contrairement à l'usure, qui résulte de contraintes mécaniques, et au vieillissement naturel, qui survient sans facteurs externes, la corrosion résulte de facteurs environnementaux comme l'oxygène et l'eau, avec un effet particulièrement prononcé en milieu salin, par exemple dans les environnements marins.

Sur le plan économique, la corrosion représente une charge lourde, estimée à plus de 2 % du produit mondial brut, soit plus de 1 000 milliards d'euros par an. La majorité de ces pertes est due à la corrosion aqueuse qui affecte les métaux et les alliages, impactant une large gamme de secteurs industriels. Bien que les céramiques soient en général peu sensibles à la corrosion en milieu aqueux, elles peuvent subir des dégradations importantes lorsqu'elles sont exposées à des températures élevées dans des environnements agressifs, notamment en présence de gaz chauds (comme l'oxygène) ou de liquides corrosifs tels que les métaux fondus et les oxydes.

La gestion de la corrosion des céramiques constitue donc un défi majeur pour les ingénieurs cherchant à optimiser la durabilité des équipements et à réduire les coûts d'investissement. En industrie, la durée de vie des céramiques peut varier largement : de quelques minutes pour des composants comme les tuyères de fusées, jusqu'à plusieurs décennies pour des réfractaires utilisés dans des domaines comme la verrerie et la sidérurgie.

Ainsi, sélectionner des céramiques faiblement sensibles à la corrosion est crucial pour les industries cherchant à minimiser les coûts d'entretien tout en prolongeant la durée de vie de leurs équipements.

VI.1.2 – Définitions

Les « céramiques » sont des matériaux inorganiques constitués principalement d'oxydes, de carbures, de nitrures et de borures. Ces matériaux possèdent des liaisons chimiques





solides (ioniques ou covalentes), qui leur confèrent une haute résistance. Contrairement aux verres, les céramiques se composent de deux phases distinctes : une phase vitreuse désordonnée servant de matrice, et une phase cristalline, ordonnée et dispersée dans la matrice.

Ces matériaux se distinguent par leur solidité, leur capacité d'isolation et leur résistance thermique, ce qui les rend polyvalents et essentiels dans de nombreux secteurs, aussi bien dans les industries de pointe (aéronautique, spatial, médical, électronique, défense) que dans des domaines plus traditionnels comme l'énergie, le transport, et même le luxe.

Les « céramiques techniques » constituent une sous-catégorie développée spécialement pour des applications industrielles avancées. Contrairement aux céramiques artisanales (poterie) et aux céramiques artistiques (porcelaine), les céramiques techniques sont formulées pour répondre aux besoins spécifiques des industries modernes. Elles optimisent des propriétés physiques diversifiées : mécaniques, électriques, magnétiques, optiques, piézoélectriques, ferroélectriques et même supraconductrices.

Afin d'assurer leur fiabilité et leurs performances, les céramiques techniques nécessitent des contrôles et des analyses rigoureuses pour vérifier leurs propriétés. Cette évaluation approfondie est indispensable pour anticiper les mécanismes de défaillance potentiels et garantir une durabilité optimale. Une expertise poussée dans ce domaine est donc essentielle, particulièrement pour les applications critiques, où les exigences en termes de longévité et de fiabilité sont prioritaires.

VI.1.3 – Propriétés des céramiques

Les céramiques sont des matériaux qui se caractérisent par des propriétés spécifiques, principalement dues à la nature de leurs liaisons interatomiques et à leur structure cristalline. Voici les propriétés essentielles des céramiques :

Mauvaise conductivité thermique : Les céramiques sont de faibles conducteurs de chaleur, ce qui en fait d'excellents isolants thermiques.

- **Mauvaise conductivité électrique :** En l'absence d'électrons libres, elles sont généralement des isolants électriques, idéales pour des applications comme diélectriques.





- **Température de fusion élevée** : Les céramiques possèdent une température de fusion élevée, ce qui les rend particulièrement adaptées aux applications nécessitant une haute résistance thermique, d'où leur classification parmi les matériaux réfractaires.
- **Rigidité élevée** : Elles sont très rigides et possèdent une forte résistance à la compression.
- **Fragilité** : Bien que rigides, les céramiques ont une faible résistance en tension, ce qui les rend cassantes sous une force de traction.
- **Haute résistance à la corrosion** : Grâce à leur inertie chimique, les céramiques résistent très bien à la corrosion, même dans des environnements agressifs.

Les propriétés physiques, thermiques et chimiques des céramiques sont largement influencées par la nature des liaisons interatomiques, qui sont majoritairement des liaisons iono-covalentes, caractérisées par leur force et stabilité. Par conséquent, ces matériaux n'ont pas d'électrons libres, limitant ainsi leur conductivité thermique et électrique. Dans certains types de céramiques, comme les silicates et le graphite, on observe aussi des liaisons de type van der Waals, qui sont plus faibles mais influencent certaines propriétés spécifiques de ces matériaux.

La microstructure joue également un rôle crucial dans les propriétés mécaniques des céramiques, car la disposition des grains et des phases influence directement leur comportement sous contrainte.

Grâce à leurs liaisons fortes et stables, les céramiques sont extrêmement résistantes aux hautes températures et aux réactions chimiques. Cette grande inertie chimique et stabilité thermique les rendent adaptées à des environnements extrêmes, ce qui explique leur utilisation dans les applications industrielles nécessitant une grande durabilité et résistance à la corrosion.

VI.1.4 – Applications des céramiques

Les céramiques remplissent un ensemble de fonctions qui déterminent leurs multiples applications industrielles, leur permettant de répondre aux besoins variés de nombreux secteurs. Ces fonctions comprennent :





- **Fonctions électriques et magnétiques** : Utilisées pour leurs propriétés isolantes et conductrices spécifiques, les céramiques sont idéales dans les applications nécessitant des propriétés électriques ou magnétiques uniques.
- **Fonctions optiques** : Les céramiques aux propriétés optiques spécifiques sont appliquées dans les lasers, capteurs et autres équipements optiques de haute précision.
- **Fonctions chimiques et électrochimiques** : En raison de leur grande résistance chimique, elles sont souvent employées comme matériaux pour la protection contre la corrosion et dans des applications électrochimiques.
- **Fonctions thermiques et thermomécaniques** : Grâce à leur stabilité thermique, les céramiques sont largement utilisées dans des environnements à haute température et dans les équipements de gestion thermique.
- **Fonctions nucléaires et militaires** : Leur résistance aux radiations et aux températures extrêmes les rend indispensables dans les industries nucléaires et militaires.
- **Fonctions biomédicales** : Les biocéramiques, comme celles utilisées en chirurgie réparatrice et dans les implants dentaires, se distinguent par leur biocompatibilité.

Les céramiques se déclinent en une large gamme de matériaux adaptés à différents domaines :

a. Habitat et design : Les céramiques traditionnelles incluent la vaisselle, les carreaux de sol et de mur, ainsi que les matériaux de construction comme les briques et les tuiles. Elles sont également présentes dans les sanitaires et autres éléments de bâtiment.

b. Industrie et métallurgie : Dans les industries nécessitant des températures extrêmes, les matériaux réfractaires céramiques sont employés pour des équipements tels que les hauts fourneaux et les poches de coulée, où des températures jusqu'à 2000 °C sont fréquentes.

c. Énergie et transport : Les céramiques sont essentielles dans les éléments chauffants pour fours haute température, les bougies d'allumage et de préchauffage, les filtres à particules, ainsi que les supports de catalyseurs pour le traitement des émissions.





d. Aéronautique et spatial : Les céramiques jouent un rôle crucial dans les composites à matrice céramique, utilisés dans les volets de tuyères, chambres de combustion, nez et bords d'attaque, ainsi que les boucliers thermiques des navettes spatiales.

e. Médical : Les biocéramiques sont couramment utilisées en chirurgie réparatrice et dans le domaine dentaire pour leur biocompatibilité et leur durabilité.

f. Électrotechnique et électronique : Dans l'électronique, les céramiques servent comme substrats, composants piézoélectriques, thermistances et céramiques magnétiques, répondant aux exigences de précision et de stabilité électrique.

g. Revêtements céramiques : Les dépôts de borures, carbures, nitrures, carbonitrures, carbone, et oxyde permettent de protéger et d'améliorer la résistance des surfaces, renforçant ainsi les matériaux dans des environnements abrasifs ou corrosifs.

IV.2 - Dégradation du béton

IV.2.1 - Introduction

Depuis le début du XXe siècle, le béton s'est imposé comme un matériau fondamental dans le Génie Civil, utilisé pour la construction de divers ouvrages tels que les ponts, les tunnels et les structures de soutènement, tant sur des sites terrestres que maritimes.

Initialement perçu comme un matériau inerte et résistant, le béton s'est révélé vulnérable à des phénomènes de dégradation, influencés par les conditions d'exposition des structures à leur environnement, ainsi que par la composition du béton et les méthodes de mise en œuvre. Bien qu'il soit robuste, sa durabilité peut être compromise par de nombreux facteurs.

Les ouvrages dégradés ont une durée de vie limitée, nécessitant souvent des réparations ou des reconstructions partielles. Ce besoin croissant de maintenance et de réhabilitation a conduit à un essor significatif du secteur de la réparation du béton dans le bâtiment et les travaux publics. L'identification des causes de dégradation est cruciale dans le processus de réparation, mais elle s'avère souvent complexe. En effet, il est généralement impossible de déterminer la pertinence d'une réparation ou de choisir les méthodes de réhabilitation appropriées sans avoir préalablement identifié l'origine de la détérioration.





IV.2.2 - Principaux facteurs de dégradation du béton

La dégradation du béton se définit par une perte de performance, qui peut se manifester par divers signes de détérioration, de déformation ou de changement de ses propriétés. Parmi ces manifestations, les fissures représentent souvent les premières indications d'un problème potentiel, tandis que des éclats ou des décolorations peuvent également apparaître, comme des taches de rouille (figure VI.1).

a. Altérations chimiques

Les réactions chimiques peuvent nuire à l'intégrité du béton de plusieurs manières, contribuant ainsi à sa dégradation et à celle des structures qu'il soutient. Parmi les principales réactions nuisibles figurent la corrosion des aciers d'armature, qui compromet la résistance nécessaire au maintien de l'intégrité des éléments en béton, ainsi que la dissolution de la matrice cimentaire, qui affaiblit la solidité globale. De plus, l'alcali-réaction peut provoquer des gonflements et des fissures, tandis que la réaction sulfatique interne affecte la durabilité du matériau, entraînant des dommages au fil du temps. La biodétérioration, causée par des organismes vivants tels que les algues et les bactéries, représente également un risque pour la stabilité du béton.

Les structures en béton sont souvent exposées à des environnements chimiquement agressifs, où des agents corrosifs et l'activité biologique peuvent accélérer la dégradation. Des pathologies telles que la carbonatation, qui abaisse le pH du béton et accroît le risque de corrosion des armatures, ainsi que la formation de gel ou de cristallisation d'étringite secondaire, peuvent également survenir.

La durabilité des armatures en acier dépend fortement des conditions chimiques environnantes. Par exemple, l'acidification du béton, influencée par la nature du ciment, le rapport eau/ciment, les conditions de cure, l'exposition aux intempéries et la porosité, augmente le risque de corrosion. De plus, la présence de chlorures, que ce soit dans des environnements marins ou en raison de sels de déverglaçage, souligne l'importance d'une gestion appropriée des conditions environnementales pour préserver l'intégrité des structures en béton.





b. Altérations mécaniques

Les dégradations du béton résultent de divers facteurs, notamment :

- Les surcharges, qui peuvent entraîner un affaissement ou une rupture de la structure.
- Les cycles de fatigue, responsables de l'usure progressive des matériaux au fil du temps.

En outre, le béton est vulnérable à des agressions mécaniques telles que l'abrasion, les chocs, les déplacements (comme les tassements de sol), les explosions et les vibrations. Ces facteurs peuvent compromettre l'intégrité et la performance des structures en béton.

c. Altérations physiques

Les impacts physiques sur le béton peuvent être causés par :

- Les chocs, qui peuvent créer des fissures.
- L'abrasion, qui use la surface du béton.
- Les cycles gel/dégel, qui provoquent des fissures en raison des variations de volume.





Figure VI.1 – Différents types de dégradations.

VI.2.3 – Phénomènes à l'origine de la corrosion des armatures

La corrosion des armatures dans le béton est un phénomène complexe résultant de processus électrochimiques, influencés par divers facteurs environnementaux et chimiques qui affectent directement la durabilité et l'intégrité des structures.

A la surface du métal, une réaction électrochimique se produit, impliquant une réaction anodique et une réaction cathodique. Cette interaction crée un équilibre d'échanges de matière (ions) et d'électrons. La vitesse de chaque réaction est proportionnelle à la quantité de matière produite ou à la charge électrique déplacée par unité de temps. Par ailleurs, le potentiel électrique de chaque réaction dépend de sa vitesse respective.

a. Réaction anodique

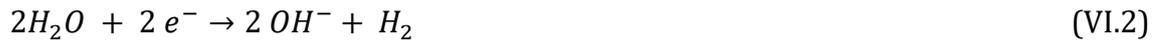
Cette réaction concerne l'oxydation du métal, où le fer se dissout pour former des ions ferreux, ce qui conduit à la corrosion du métal :



b. Réaction cathodique :

La réaction cathodique dans le processus de corrosion des armatures dans le béton implique la réduction d'un oxydant présent dans la solution électrolytique, tel que l'oxygène, les ions hydronium (H_3O^+) ou l'eau. Voici les différentes équations qui illustrent ces réactions :



**1. En l'absence d'oxygène (solution acide et désaérée) :****2. En présence d'oxygène (solution neutre aérée, typique du béton) :**

En équilibrant les réactions anodiques et cathodiques (équations VI.1 et VI.5), on obtient l'équation-bilan pour la formation de l'hydroxyde de fer :



La compréhension de ces réactions est essentielle pour analyser l'efficacité des inhibiteurs de corrosion. Ces inhibiteurs agissent en interférant avec l'une ou l'autre des réactions pour ralentir le processus de corrosion et protéger les armatures du béton.

L'interaction de ces réactions avec des facteurs tels que l'humidité, les chlorures, la carbonatation et les conditions environnementales joue un rôle déterminant dans le processus de corrosion. Pour préserver l'intégrité des armatures dans le béton, il est essentiel de comprendre ces phénomènes et de mettre en œuvre des stratégies efficaces pour en atténuer les effets.

Dans les structures en béton armé, la résistance des armatures, qu'elles soient passives ou précontraintes, face à la corrosion est un élément clé pour évaluer la durabilité des différents types d'ouvrages (bâtiments résidentiels, infrastructures industrielles, ponts, structures portuaires, ouvrages de génie civil, etc.). Les origines de la corrosion des armatures se classifient en deux catégories principales :

- La carbonatation du béton, qui engendre une corrosion uniforme ;
- L'attaque des ions chlorure sur la couche passive, entraînant une corrosion localisée, connue sous le nom de corrosion par piqûres.

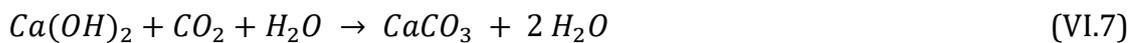




a. Carbonatation du béton

La carbonatation du béton, provoquée par le dioxyde de carbone (CO_2) présent dans l'air, est un phénomène naturel qui, bien que non nocif en soi, peut affecter la durabilité des structures en béton. Pendant le durcissement, les ciments réagissent avec l'eau pour former des produits hydratés basiques, notamment des hydroxydes de potassium, de sodium et de calcium (KOH , NaOH et Ca(OH)_2), qui maintiennent un pH élevé, généralement entre 12 et 13.

Lorsque le CO_2 pénètre dans le béton, il réagit avec ces hydroxydes, notamment le Ca(OH)_2 , entraînant la formation de carbonate de calcium (CaCO_3) et une diminution progressive du pH suivant la réaction :



Cette réduction de l'alcalinité, qui peut tomber à environ 9, compromet la protection des armatures en acier, entraînant leur dépassevation et rendant le métal plus susceptible à l'oxydation.

Le processus de carbonatation débute à la surface du béton, où le gaz carbonique est en contact avec l'air, puis progresse vers l'intérieur. Initialement, la propagation est ralentie par la formation de carbonates qui colmatent partiellement les pores. Cependant, avec le temps, cette carbonatation entraîne une neutralisation du milieu protecteur des armatures, augmentant le risque d'oxydation.

La vitesse de ce processus dépend de divers facteurs, notamment la concentration en CO_2 , la perméabilité et la porosité du béton, ainsi que des caractéristiques de sa composition, comme la nature et le dosage du ciment et le rapport eau/ciment. Un béton moins perméable et plus compact ralentit la diffusion du CO_2 et donc la progression de la carbonatation. Des études montrent qu'une réduction du rapport eau/ciment augmente la compacité du béton, diminuant ainsi sa porosité et sa capacité à laisser passer le dioxyde de carbone.

b. Pénétration des chlorures

Les ions chlorures sont particulièrement agressifs pour les armatures dans le béton. Une concentration élevée de chlorures (supérieure à 0,5 % de la masse de ciment) peut initier





la corrosion, surtout dans des environnements humides où l'oxygène et l'eau sont présents en quantité suffisante pour soutenir la réaction corrosive. Dans les bétons ayant subi une carbonatation, même de faibles concentrations en chlorures suffisent à provoquer la dépassivation des aciers, en modifiant la composition de la couche passive :

- par la formation des ions $FeCl_3^-$ ou $FeCl_2$, à partir des réactions :



- ensuite, les ions formés consomment les hydroxydes présents, selon les réactions :



Ces réactions acidifient la solution, entraînent une diminution du pH et une régénération des ions chlorures (figure VI.2).

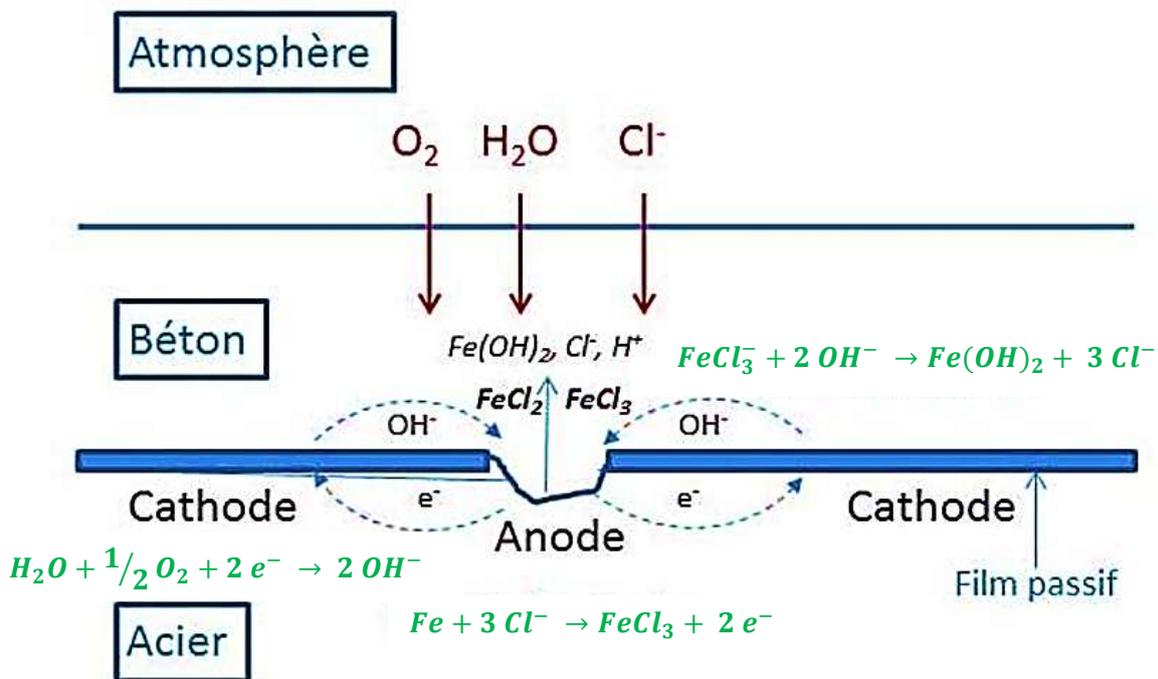


Figure VI.2 – Processus électrochimique de corrosion par les chlorures.





Les chlorures présents dans le béton peuvent provenir de deux sources principales :

- **Du béton lui-même** : Cela inclut les chlorures introduits par l'eau de gâchage, les adjuvants ou les granulats contenant des chlorures.

- **De l'environnement extérieur** : Les chlorures peuvent également provenir des embruns marins, des sels de déverglaçage ou d'autres produits chimiques qui pénètrent dans le béton par diffusion et/ou convection, en fonction du taux de saturation du matériau.

VI.2.4 – Dégradation climatique

Les cycles gel-dégel contribuent significativement à la dégradation du béton, provoquant des fissures et des écaillages, un phénomène accentué par l'usage de sels de déglçage. Ces fissurations facilitent ensuite la corrosion des armatures, établissant souvent un lien entre ces deux types de dégradation. Cette détérioration résulte du gel de l'eau libre présente dans le béton. Pour contrer ce phénomène, l'ajout d'un entraîneur d'air, qui génère de petites bulles d'air dans le béton, est recommandé. Ces bulles offrent un espace dans lequel l'eau peut se déplacer lors de son expansion due au gel, ce qui protège le béton des dommages liés au cycle gel-dégel.

La figure VI.2 présente une répartition en pourcentage des principales causes de dégradation affectant les structures en béton. Par le biais d'un diagramme, elle met en évidence la contribution relative de chaque facteur, comme la corrosion des armatures, les réactions chimiques, les contraintes mécaniques, etc. Ces données permettent d'identifier les causes les plus prépondérantes de dégradation, fournissant ainsi des indications précieuses pour orienter les actions de maintenance et de prévention.



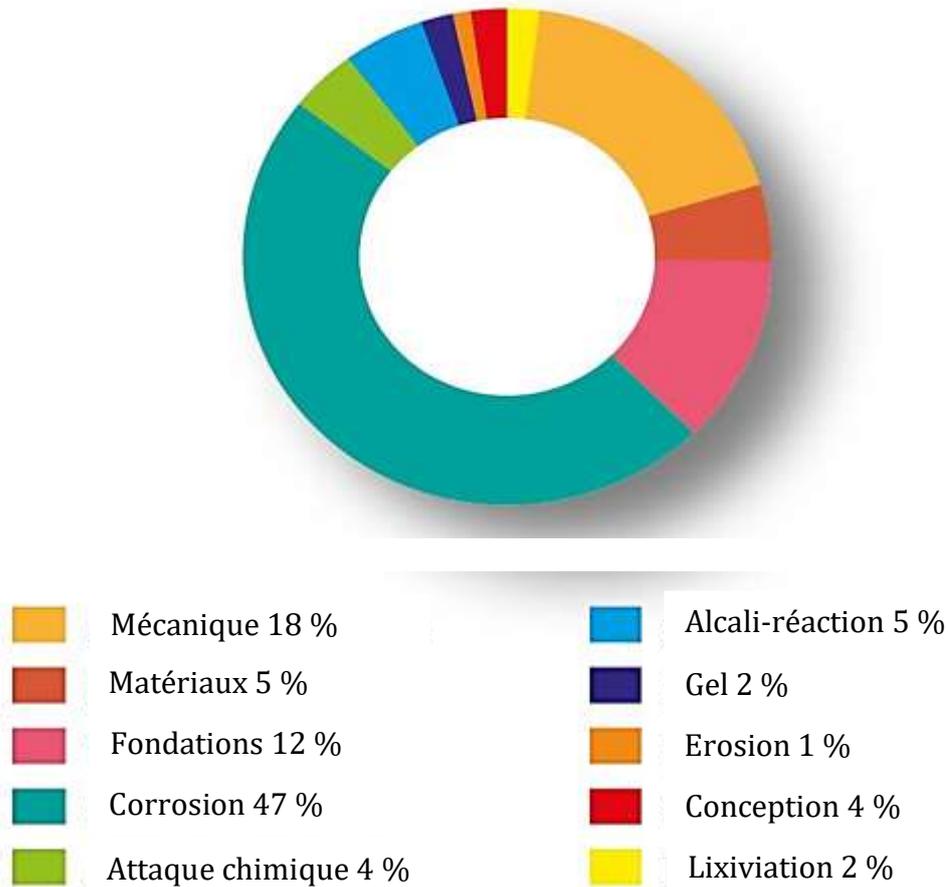


Figure VI.2 – Dégradations des structures en béton : les causes en %.

VI.2.5 – Traitement et protection des bétons

Dans un béton sain à pH basique, les armatures métalliques sont protégées naturellement par un phénomène de passivation. Cette passivation est assurée par le béton d'enrobage, qui forme une barrière autour des armatures. Cependant, au fil du temps, ce béton d'enrobage peut être soumis à des processus de dégradation, entraînant la corrosion des armatures dans deux cas principaux :

- lorsque le front de carbonatation progresse et atteint les armatures ;
- lorsque la concentration de chlorures dans l'enrobage dépasse un seuil critique.

La corrosion des armatures entraîne la formation de produits de corrosion volumineux, provoquant des fissurations dans le béton. Ces fissures peuvent s'aggraver, entraînant





l'éclatement du béton et exposant davantage les armatures, ce qui accentue la corrosion et réduit leur section, affaiblissant ainsi la structure.

Pour contrer cette dégradation, plusieurs techniques de réparation sont disponibles pour prolonger la durabilité des structures en béton armé. Le choix de la méthode de réparation dépend de l'origine de la corrosion (carbonatation, chlorures), de l'avancement de la dégradation, des propriétés du béton et des conditions environnementales. Pour garantir l'efficacité et la durabilité de ces réparations, il est essentiel d'assurer une mise en œuvre soignée et de planifier des contrôles réguliers de l'ouvrage. Les techniques de réparation se divisent en trois catégories principales :

a. Réparation traditionnelle

La méthode classique de réparation des structures en béton endommagées par la corrosion des armatures implique plusieurs étapes essentielles. Tout d'abord, il est nécessaire d'enlever le béton éclaté ainsi que tout le béton contaminé qui n'assure plus une protection adéquate. Les armatures exposées dans cette zone doivent être entièrement dégagées et nettoyées pour éliminer toute trace de corrosion. Dans les cas où la corrosion est avancée, des armatures supplémentaires de même type peuvent être ajoutées, soit par scellement, soit par soudure, afin de restaurer l'intégrité structurelle. Une fois ces travaux effectués, la surface est reconstituée à l'aide de mortiers spéciaux conçus pour compenser le retrait. Il est crucial de ne pas se limiter à réparer les zones dégradées sans enlever tout le béton contaminé, car cela pourrait accélérer le processus de corrosion autour des réparations, compromettant ainsi la durabilité de l'ensemble de l'ouvrage. Bien que cette méthode soit efficace, elle représente un coût important et nécessite une intervention lourde sur la structure.

b. Traitements électrochimiques

Les techniques électrochimiques sont des approches avancées et efficaces pour protéger les armatures en acier dans le béton contre la corrosion. Elles comprennent principalement la protection cathodique, la réalcalinisation et la déchloruration. La « protection cathodique » vise à empêcher la corrosion en transformant l'acier en « cathode » à l'aide d'un courant électrique, neutralisant ainsi le processus de corrosion.





Cette méthode peut utiliser une anode sacrificielle ou un courant imposé, particulièrement utile pour les structures en environnements agressifs comme le sel ou les zones côtières. La « réalcalinisation » corrige les effets de la carbonatation en augmentant le pH autour de l'armature, recréant ainsi une couche protectrice alcaline autour de l'acier. Enfin, la « déchloruration » est utilisée pour extraire les ions chlorure du béton, responsables d'une corrosion localisée, grâce à un courant électrique qui déplace les ions hors de la structure. Ensemble, ces techniques augmentent la durabilité des structures en béton armé, tout en nécessitant des contrôles réguliers pour garantir leur efficacité à long terme.

c. Utilisation d'inhibiteurs de corrosion

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion pour renforcer la durabilité des structures en béton a connu une augmentation notable ces dernières années. Cette méthode est de plus en plus adoptée, car elle offre un bon compromis entre efficacité et coût. Les inhibiteurs de corrosion peuvent être appliqués soit en prévention, soit en traitement curatif. En préventif, ils sont ajoutés lors du malaxage du béton frais, comme les nitrites, chromates, phosphates, amines et esters d'acides gras, qui protègent les armatures dès la mise en place. En mode curatif, des inhibiteurs migrateurs tels que les aminoalcools et le monofluorophosphate sont appliqués à la surface du béton durci pour pénétrer en profondeur et agir directement sur les armatures exposées à la corrosion. Par ailleurs, il est également possible de prétraiter les armatures avant leur intégration dans le béton pour augmenter leur résistance. Ce large éventail d'applications rend les inhibiteurs de corrosion une solution de choix pour prolonger la durée de vie des infrastructures en béton, particulièrement dans des environnements agressifs.

VI.3 - Conclusion

La dégradation des matériaux céramiques et des structures en béton représente un enjeu majeur dans le domaine de la construction et de l'ingénierie. Ces matériaux, bien que largement utilisés pour leur durabilité et leur résistance, sont soumis à divers mécanismes de dégradation qui compromettent leur intégrité au fil du temps. Les facteurs





environnementaux, tels que l'humidité, la présence de chlorures, le gel-dégel, et la pollution atmosphérique, jouent un rôle crucial dans l'accélération de ces processus.

Pour le béton, la corrosion des armatures due à la carbonatation et à l'infiltration de chlorures est particulièrement préoccupante, car elle peut entraîner des fissures et des effritements, affectant ainsi la durabilité des structures. De même, la dégradation des matériaux céramiques, souvent exacerbée par des conditions d'exposition agressives, peut entraîner une perte de fonctionnalité et d'esthétique.

Face à ces défis, plusieurs stratégies de prévention et de réparation ont été discutées. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion, les techniques électrochimiques et les méthodes traditionnelles de réparation jouent toutes un rôle essentiel dans la protection des armatures et dans la prolongation de la durée de vie des structures. Toutefois, la mise en œuvre de ces solutions nécessite une évaluation approfondie des conditions spécifiques de chaque ouvrage, ainsi qu'un suivi régulier pour garantir leur efficacité.





REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES





ADDAOU, Abdellah. "Cours de Corrosion et Protection des Matériaux." École Supérieure de Technologie.

AGARWAL, Anuja, TYAGI, Amit, AHUJA, Anshuman, KUMAR, Nishant, DE, Nayana, BHUTANI, Himanshu. "Corrosion aspect of dental implants—An overview and literature review." *Open Journal of Stomatology* 4 (2014) 56-60.

ANTONI, Laurent, GALERIE, Alain. "Corrosion sèche des métaux - Choix des alliages." *Technique de l'ingénieur* | Réf : M4228 v2, publié le 10 mars 2003.

BAÏLON, Jean-Paul, DORLOT, Jean-Marie. *Des matériaux*, 3e édition. Presses Internationales Polytechnique, Montréal, Canada, 2000.

BEN MANSOUR, Hela. Étude du comportement à la corrosion des armatures tendues dans le béton contaminé par des ions chlorure : effet anticorrosif d'un inhibiteur à base de phosphates. Thèse de doctorat, Université de Lyon; Faculté des Sciences de Tunis, 2018.

COURTIN, Jean-Pierre. *L'homme et les Lois de la Nature*. Édition Amazon, 2012.

CRC. *Handbook of Chemistry and Physics*, 89^e édition.

DIARD, Jean-Paul, LE GORREC, Bernard, MONTELLA, Claude. *Cinétique électrochimique*. Collection : Méthodes, Hermann, 1997.

DJEDID, Tarek. Étude de l'effet de la corrosion des armatures sur la durabilité des ouvrages en béton armé. Mémoire de Magister, Université de Biskra, 2012.

GUIRAUD, Patrick. *Prévention des phénomènes de corrosion des armatures en acier dans le béton*. 2018.

GUIRAUD, Patrick. *Réparation des ouvrages en béton armé dégradés par corrosion des armatures*. 2017.

KHIATI, Zoulikha, MRAH, Lahouari. "Cours Corrosion et protection des métaux." Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, 2022-2023.





LAAMARI, Moulay Rachid. "Cours d'électrochimie." Université Cadi Ayyad, Faculté Polydisciplinaire Safi, 2015.

LANDOLT, Dieter. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2003.

MAI-NHU, Jonathan. Corrosion des armatures : intérêt des inhibiteurs de corrosion et méthodologies pour le suivi durant la vie de l'ouvrage. Études et Recherches JMN/JRO DU005/Matériau, 2015.

MANSOURI, S. Élaboration et caractérisation des matériaux céramiques. Cours – Technique de soudage, L.M.D / M1 C.M., S.1, 2020-2021.

NORMAND, Bernand. Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique, 2004.

OLIVIER, M.-G. Électrochimie et applications. Faculté Polytechnique de Mons, Édition 2009.

PEDEFERRI, P. "General Principles of Corrosion." In: Corrosion Science and Engineering, Engineering Materials. Springer, Cham, 2018.

QUADRI, Taiwo W., AKPAN, Ekemini D., OLASUNKANMI, Lukman O., FAYEMI, Omolola E., EBSENO, Eno E. "Fundamentals of corrosion chemistry." In: Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors: Fundamentals and Industrial Applications (2022) 25-45.

SAAD, Alice. Influence du changement climatique et des conditions extrêmes sur les massifs fracturés : rôle des fluides (H₂O, CO₂) dans leur processus d'altération. Thèse de doctorat, Université Paris Est, 2011.

