

Chapitre 1 : Introduction et notions de base

1.1 Importance économique de la corrosion

La corrosion touche tous les domaines de l'économie, de circuit intégré au pont en béton armé. On évalue le coût de la corrosion à 4% environ du produit national brut. Même pour un petit pays comme la Suisse, cela représente plusieurs milliards d'ECES par an [1]. Ces chiffres prennent en compte :

- Les pertes directes ; remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion ;
- Les pertes indirectes ; réparations, pertes de production ;
- Les mesures de protection ; utilisation de matériaux plus chers résistant à la corrosion, de revêtements et de protection cathodique ;
- Les mesures de prévention ; surdimensionnement des structures porteuses, inspections, entretiens.

L'étude concerne le coût de la corrosion aux Etats-Unis ; elle révèle que le totale du coût direct de la corrosion atteint 279 milliards de dollars par an, ce qui représente 3,2 % de produit intérieur brut des USA. L'étude montre notamment le coût de la corrosion par secteur économique (Figure 1.1) [2].

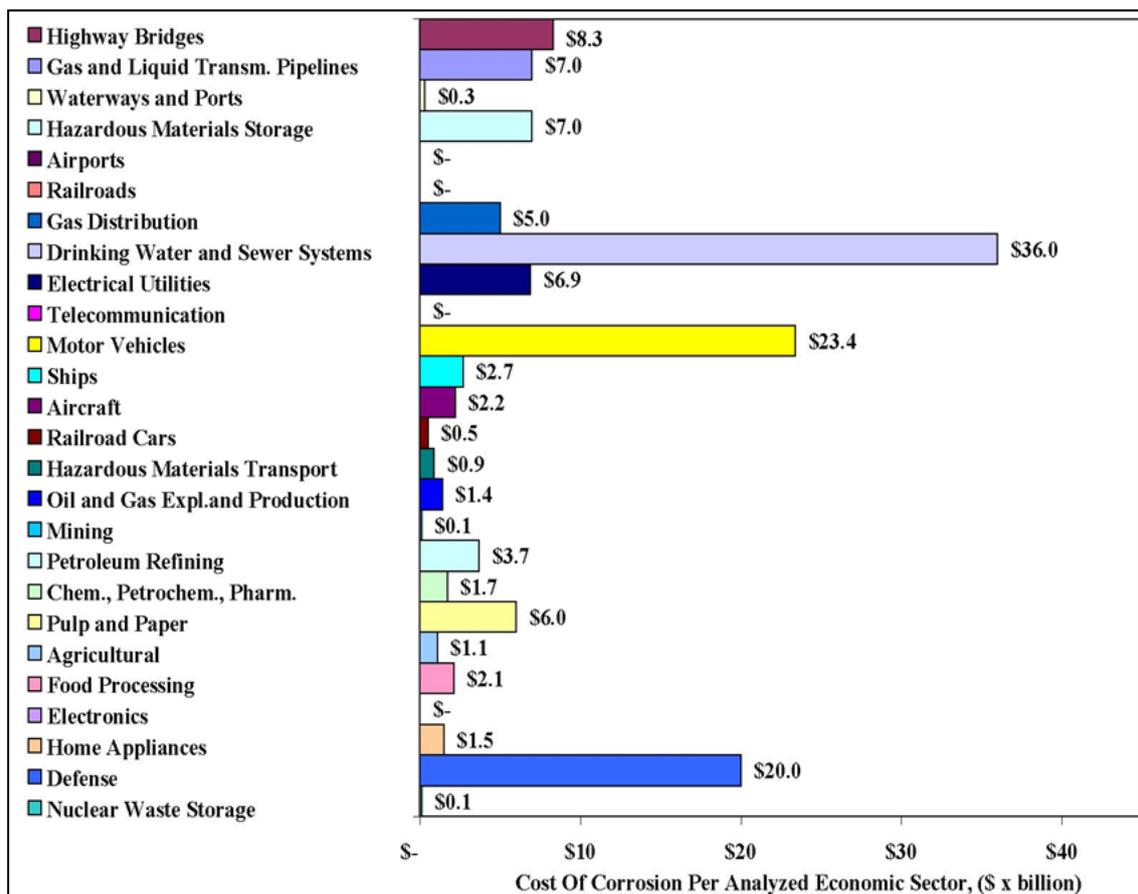


Figure 1-1: coût de la corrosion aux Etats-Unis par secteur économique [2]

Chaque année, l'industrie pétrolière mondiale consacre plus de 150 milliards de dollars pour lutter contre la corrosion. Selon le département d'État aux transports des Etats-Unis, les pétroliers américains auraient à eux seuls dépensé en 2001 plus de 5 milliards de dollars pour lutter contre la corrosion de leurs installations [3]

Les pertes directes ne représentent donc qu'une partie des coûts de la corrosion. Elles sont souvent très inférieures aux pertes indirectes. Si l'on doit arrêter une centrale nucléaire, qui représente un investissement important en capital, pour réparer ou remplacer un échangeur de chaleur corrodé, le prix de ce dernier est dérisoire par rapport aux pertes du gain dues au manque de production. De même, pour remplacer un tuyau d'eau chaude corrodé, noyé dans le mur d'un immeuble, les frais de réparation dépassent largement le prix de tuyau. La diversité des coûts rend toute estimation difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants élevés. De plus, la corrosion des matériaux gaspille des matières premières et, indirectement de l'énergie [1].

1.2 Surface des matériaux-topographie

La corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système *Matériau / Surface / Milieu*. Dans ce système, la surface joue un rôle prépondérant, puisque c'est par elle que se font les échanges entre le matériau et le milieu. Les facteurs liés à la surface sont [4]:

- Orientation des grains
- Film superficiel
- Composition de la surface
- Précipités et inclusions émergeant en surface
- Rugosité
- Ségrégations intergranulaires

La topographie des surfaces métalliques comporte deux niveaux :

- microscopique,
- atomique,

1.2.1 Topographie à l'échelle microscopique

La topographie microscopique des surfaces métalliques dépend surtout des procédés de fabrication : usinage, polissage, laminage, moulage, attaque chimique, etc. L'usinage mécanique provoque, par exemple, une déformation du métal à froid, près de la surface. Ce phénomène se manifeste par une rugosité de quelques micromètres, selon les conditions de travail et les propriétés du matériau. De même, le polissage mécanique provoque une rugosité souvent supérieure au dixième de micromètre, associée à une déformation plastique dont la profondeur est environ dix fois plus élevée. Si le polissage chimique ou électrochimique permet en revanche d'éviter toute déformation, il crée, dans certains cas, une surface ondulée ou piquée.

Les inclusions influencent également la microstructure et la topographie des surfaces. Certaines attaques chimiques mettent en évidence ces inhomogénéités, dissolvent certaines inclusions et créent ainsi des piqûres. Par contre, les films d'oxyde, épais de quelques nanomètres seulement, ne modifient pas la topographie des surfaces métalliques à l'échelle microscopique.

Les surfaces lisses résistent généralement mieux à la corrosion, car les micropiles se forment plus difficilement et les produits de corrosion adhèrent moins bien. Une déformation plastique proche de la surface n'a par contre normalement pas d'influence significative sur les processus de corrosion [1].

1.2.2 Topographie à l'échelle atomique

A l'échelle atomique, la rugosité des surfaces métalliques dépend de l'orientation et des défauts cristallins. On distingue trois types de surfaces:

- les surfaces denses à bas indice,
- les surfaces faiblement désorientées,
- les surfaces complexes.

Les surfaces denses, dont l'orientation peut être décrite par des indices de Miller, se distinguent par un arrangement compact des atomes.

Les surfaces faiblement désorientées possèdent une orientation cristalline légèrement différente de celle des plans compacts. On les décrit par le *modèle TLK*, un nom issu des expressions anglaises *terrace*, *ledge*, *kink*, signifiant respectivement gradin, marche atomique et décrochement (site de demi-cristal).

Les surfaces complexes diffèrent nettement des plans compacts par leur orientation. La grande proximité des marches atomiques ne permet plus d'utiliser le modèle *TIK*.

Chapitre 1 : Introduction et notions de base

L'absence de séquence géométrique empêche toute description générale simple des surfaces complexes.

Les métaux possèdent normalement une structure polycristalline. En plus des dislocations et des défauts ponctuels, les surfaces sont alors intersectées par des joints de grains délimitant les cristaux de différentes orientations. La faible stabilité de ces sites, caractérisés par une énergie plus élevée, favorise une attaque chimique locale, un phénomène utilisé en métallographie pour mettre en évidence les joints de grains. De même, la dissolution anodique dans certains cas fait ressortir la microstructure de la surface d'un métal polycristallin [1].

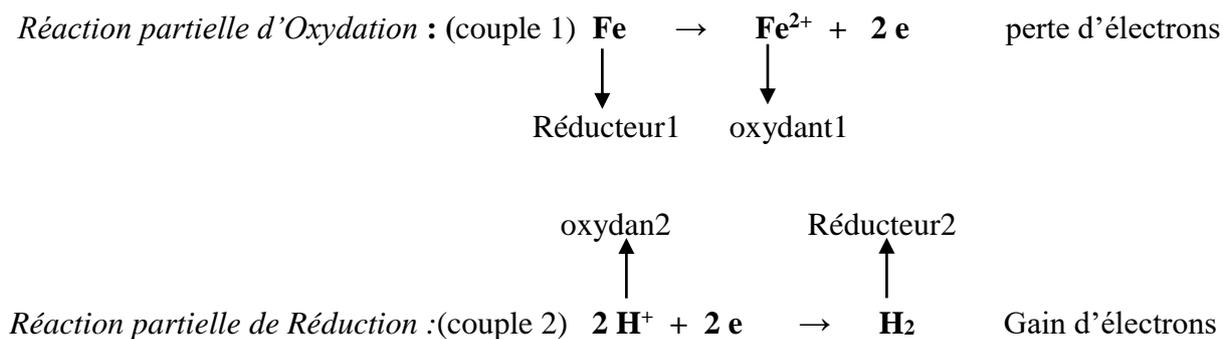
1.3 Réaction de corrosion (oxydo-réduction)

La corrosion est une réaction d'oxydoréduction qui est caractérisée par un transfert d'électrons (e^-) entre un *oxydant* et un *réducteur*. Une transformation d'oxydoréduction a lieu entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.

1.3.1 Oxydant et Réducteur

Un oxydant est une espèce chimique qui fixe des électrons. Un Réducteur est une espèce chimique qui cède des électrons.

Lorsqu'un oxydant fixe des électrons il est réduit. Inversement lorsqu'un réducteur cède des électrons, il est oxydé.



1.3.2 Vocabulaire

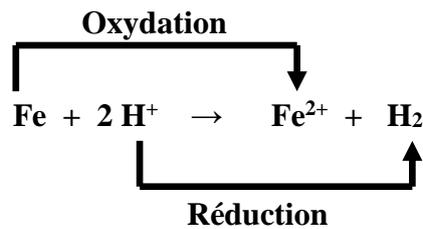
- Une espèce chimique qui perd des électrons est oxydée. (ici : Fe)
- Une espèce chimique qui gagne des électrons est réduite. (ici : H^+)
- Une espèce chimique qui cède des électrons est un réducteur. (ici : Fe)
- Une espèce chimique qui capte des électrons est un oxydant. (ici : H^+)

Chapitre 1 : Introduction et notions de base

- Une espèce chimique qui donne des électrons à une autre espèce réduit cette espèce.
(ici : Fe réduit H^+)
- Une espèce chimique qui prend des électrons d'une autre espèce oxyde cette espèce.
(ici : H^+ oxyde Fe)

La réaction d'oxydation et réduction sont appelés systèmes partiels d'oxydo-réduction.
(équations de demi-réaction redox)

Les Couples (Fe^{2+}/Fe) et (H^+/H_2) sont dits couples rédox ou oxRed.



En générale, on peut résumer les réactions de corrosion d'un métal (M) comme suit :

Le métal perd des électrons, c'est la réaction d'oxydation.



Où n et M^{n+} sont le nombre de charges et l'ion métallique respectivement.

La réaction de réduction dépend du milieu. On peut distinguer deux cas :

- Milieu acide

Sans O_2 dissout :



Avec O_2 dissout :



- Milieu neutre ou basique

Avec O_2 dissout :



1.3.3 Degré d'Oxydation

L'état d'oxydation, donné par le nombre d'oxydation (n.o.) ou le degré d'oxydation (d.o.) caractérise l'état électronique d'une espèce chimique : molécule, ions ou radical.

Règles d'attribution des numéros d'oxydation :

- Dans une espèce chimique hétéropolyatomique (composée d'atomes de nature différente), l'atome ayant le plus d'affinité pour les électrons, c'est-à-dire le plus électronégatif, est considéré comme recevant les électrons.
- Dans une espèce chimique homopolyatomique neutre (composée d'atomes de même nature), le n.o. de chaque atome est nul. Ex : O₂ (dioxygène) ; O₃ (ozone) ; N₂ (diazote).
- Les métaux groupe 1 (Li, Na, K, Rb, and Cs), dans leurs composés, toujours ont un état d'oxydation égale à +1. Ex : NaCl (Na⁺¹, Cl⁻¹)
- Les métaux groupe 2 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn and Cd), dans leurs composés, toujours ont un état d'oxydation égale à +2.
- Le fluor dans ses composés, est toujours a un état d'oxydation égale à -1.
- L'hydrogène dans ses composés a un état d'oxydation égale à +1.

Exception, Les hydrures (nous avons déjà attribué le group 1, donc H doit être -1)

NaH (Na⁺¹, H⁻¹)

- L'oxygène dans ses composés a un état d'oxydation égale à -2.

Exception : Peroxyde H₂O₂ (H⁺¹, O⁻¹). Difluorure d'oxygène OF₂ (O⁺², F⁻¹)

- Dans une espèce chimique neutre (molécule ou radical), la somme des n.o. des atomes constitutifs est nulle. En revanche si le composé est ionique, cette somme est égale à la charge de l'ion. Exemple : SO₄²⁻ (ion sulfate) correspond à S⁺⁶.

1.3.4 Méthode pour équilibrer des systèmes partiels d'oxydo-réduction (équations de demi-réaction redox)

- *Systèmes en milieu acide :*
 - Équilibrer par rapport à l'ion central, Exemple. :



- Chercher la variation des n.o. de l'ion central.

$$\Delta n.o = 6-12 = -6$$

- En déduire le nombre d'électrons échangés :



- Équilibrer avec H^+ et H_2O :



- *Systèmes en milieu basique :*
 - Équilibrer en milieu acide.
 - Neutraliser les ions H^+ par des ions OH^- en ajoutant la quantité d'ions OH^- appropriée des deux côtés de la flèche.
 - Simplifier.

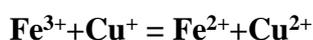
1.3.5 Comment équilibrer une réaction d'oxydo-réduction

- Ecrire les équations de demi-réaction redox mises en jeu pour chaque élément.
- Calculer le Degré d'Oxydation (DO) de l'oxydant et du réducteur et déterminer le nombre d'électrons échangés.
- Équilibrer le nombre d'électrons échangés
- Écrire la réaction globale.
- Équilibrer avec H_2O , H^+ en milieu acide et OH^- en milieu basique.

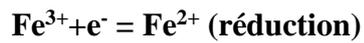
1.4 Piles électrochimiques

Une pile est un dispositif chimique susceptible de fournir de l'énergie électrique à l'aide de réactions d'oxydo-réduction. Elle est constituée de deux cellules distinctes, la continuité électrique est réalisée par un pont salin. Chaque cellule est appelée demi pile et contient les deux espèces chimiques d'un couple redox. Une pile est formée de deux électrodes. L'électrode où a lieu la réaction d'oxydation est l'anode, l'électrode où a lieu la réaction de réduction est la cathode. Dans une demi-réaction, qui se déroule dans chaque cellule, on trouve un donneur d'électrons et sa forme conjuguée accepteur d'électrons.

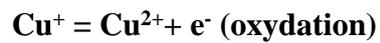
Par exemple, dans la réaction



Equ 1-5



Equ 1-6



Equ 1-7

Cu^+ , est l'agent réducteur, est oxydé en Cu^{2+} tandis que Fe^{3+} , l'agent oxydant, est réduit en Fe^{2+} .

Cu^+ est le donneur d'électrons et Cu^{2+} est sa forme conjuguée accepteur d'électrons.

Ensemble, ils constituent un couple redox conjugué (Figure 1-2) [5].

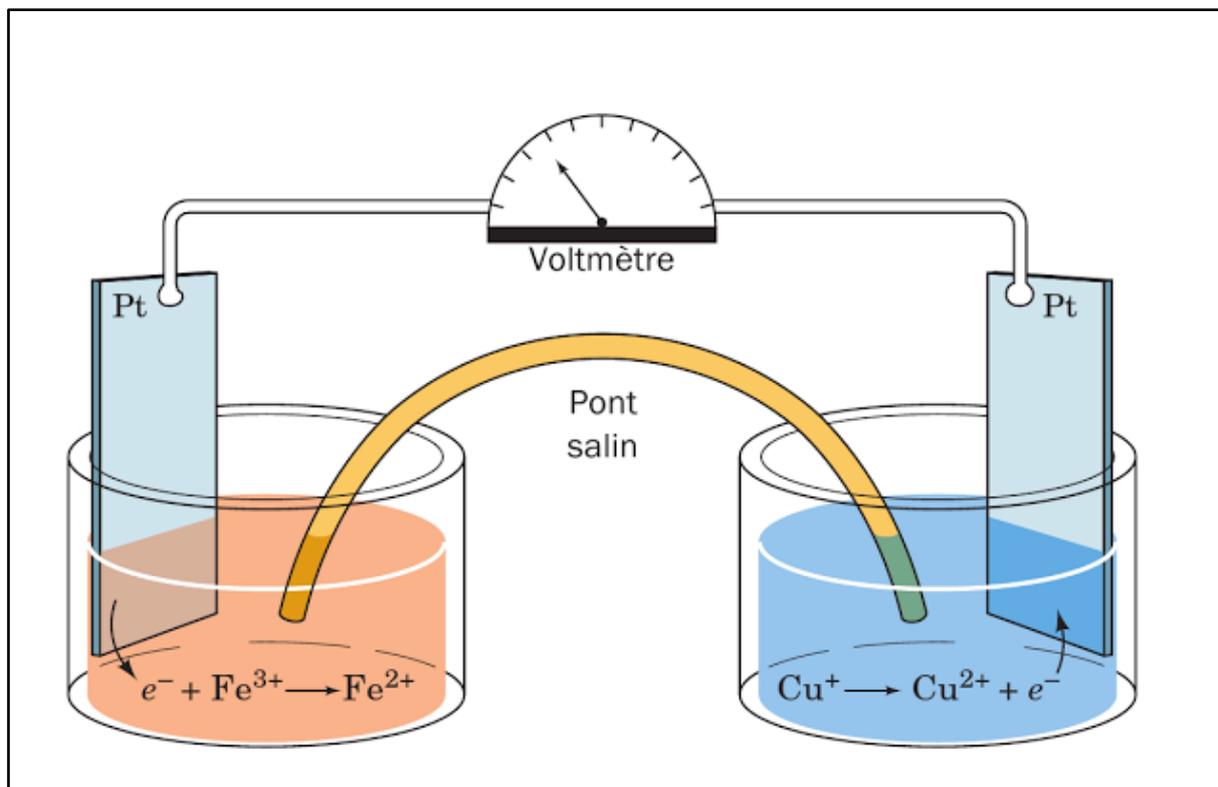


Figure 1-2 : exemple de pile électrochimique [5]

1.5 Loi de Faraday

Selon la loi de Faraday, lorsque n_i moles d'une substance quelconque réagissent, une charge électrique proportionnelle, Q , passe à travers l'interface électrode-électrolyte :

$$Q = n F n_i$$

Equ 1-8

Ici, F désigne une constante universelle, appelée la constante de faraday : $F = 96485\text{C/mol}$.

Chapitre 1 : Introduction et notions de base

Le nombre de charges n , adimensionnel, exprime le coefficient stœchiométrique des électrons dans l'équation de la réaction d'électrode.

Exemple : l'électrolyse d'une solution aqueuse de Cu^{2+} . Le passage d'un courant électrique dans une solution à l'aide d'un générateur de courant permet d'effectuer des réactions qui n'auraient pas lieu spontanément.

L'électrode où s'effectue la réduction est connectée au pôle (-) du générateur. Le schéma ci-dessous (Figure 1-9) montre l'électrolyse d'une solution aqueuse de Cu^{2+} .

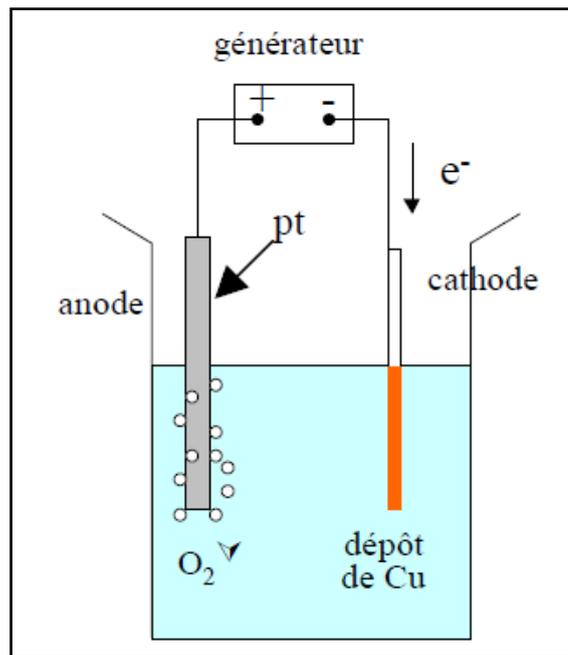


Figure 1-3 : l'électrolyse d'une solution aqueuse de Cu^{2+}

Cathode (-): $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$

Anode (+): $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$

En théorie, la quantité de matière obtenue par électrolyse ne dépend que de l'intensité du courant $i(\text{A})$ et du temps d'électrolyse $t(\text{s})$; c'est la loi de Faraday :

$$Q = i \times t$$

Equ 1-9

La masse m de produit est donnée par :

$$m = \frac{i \times t}{nF} \times M$$

Equ 1-10

Chapitre 1 : Introduction et notions de base

avec n le nombre de moles d'électrons nécessaires pour former 1 mole de produit de masse molaire M .

Exemple : masse de cuivre obtenue par électrolyse d'une solution de Cu^{2+} pour $i=0,85\text{A}$ et $t=20$ mn.

$$m(\text{Cu}) = \frac{0,85 \times 20 \times 60}{2 \times 96485} \times 63,55 = 336\text{g}$$

L'électrolyse est utilisée pour déposer des métaux (galvanoplastie) : Ag (argenture), Au (dorure), Ni (nickelage).....