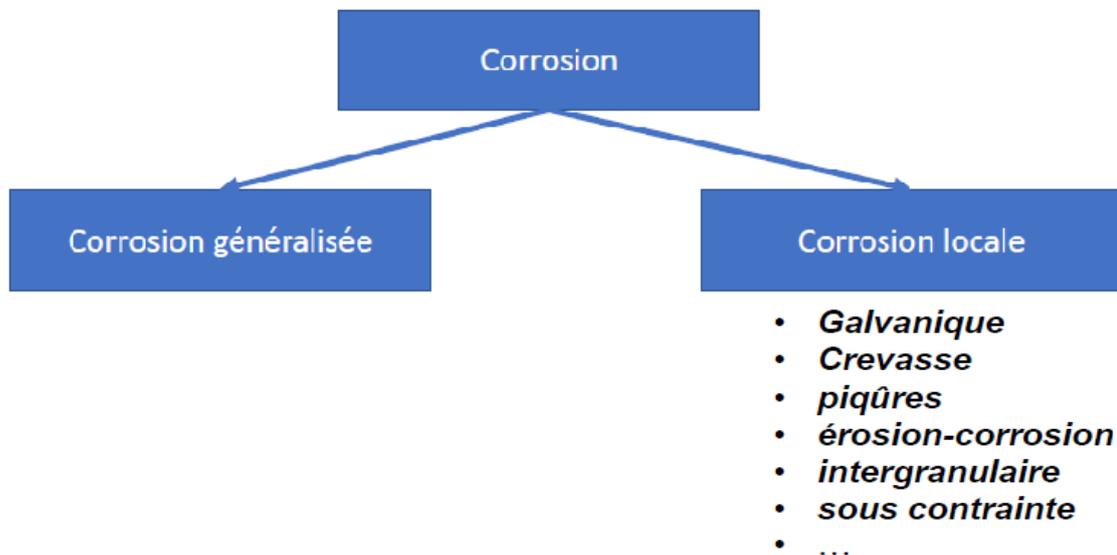


## Chapitre 4

### Morphologie de la corrosion

Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre **visuel** : On constate le phénomène par sa localisation ou par la modification de l'aspect extérieur de l'objet qu'il affecte. Aussi, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre ont souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent. Selon la nature de l'attaque, la corrosion peut présenter des aspects très divers regroupés en deux grandes familles:

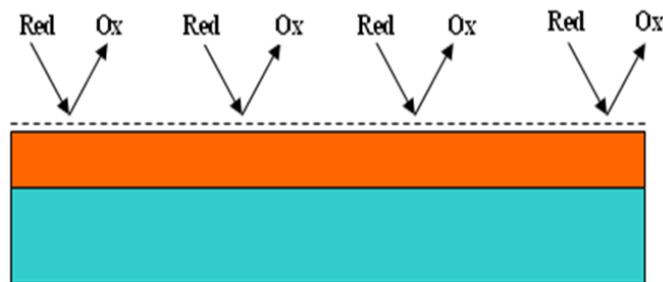
- la corrosion uniforme ou généralisée.
- La corrosion localisée.



### ▪ Corrosion uniforme ou généralisée

C'est la forme la plus classique de corrosion, mais pas toujours la plus importante en termes économiques ou sécuritaires. Cette dernière, se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée. Elle se traduit en diminution de l'épaisseur par unité de temps (ou en perte de poids par unité de surface, et par unité de temps), si les produits de corrosion sont solubles, ou par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas.

Ce type de corrosion peut être détecté longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de l'équipement ou de la structure métallique.



**Figure.** Corrosion uniforme.

En conséquence, la vitesse de corrosion est en général exprimée en termes de perte de masse par unité de surface et par unité de temps, ou par l'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps (la formule a été donnée dans le chapitre précédent).

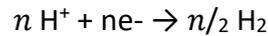
Pour les aciers on a sensiblement  $1 \text{ g.dm}^{-2} \cdot \text{an}^{-1} = 12 \text{ }\mu\text{m.an}^{-1}$ .

Généralement la corrosion uniforme résultant de l'existence simultanée de deux réactions électrochimiques uniformément réparties sur la surface du matériau :

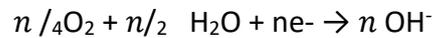
- Une réaction anodique, qui correspond à l'oxydation du métal (formation d'un oxyde, passage en solution)



- Une réaction cathodique qui correspond à la réduction de l'oxydant présent dans le milieu ( $H^+$ ,  $O_2$  dissous...).



Ou



En consommant les électrons libérés par le métal. Le bilan de ces réactions s'écrit donc :

$M + n H_2O \rightarrow [M^{n+} + n OH^-] + n/2 H_2O$  ou  $M + n/2 H_2O + n/4 O_2 \rightarrow [M^{n+} + n OH^-]$  comme il est illustré sur la figure ci-dessous.

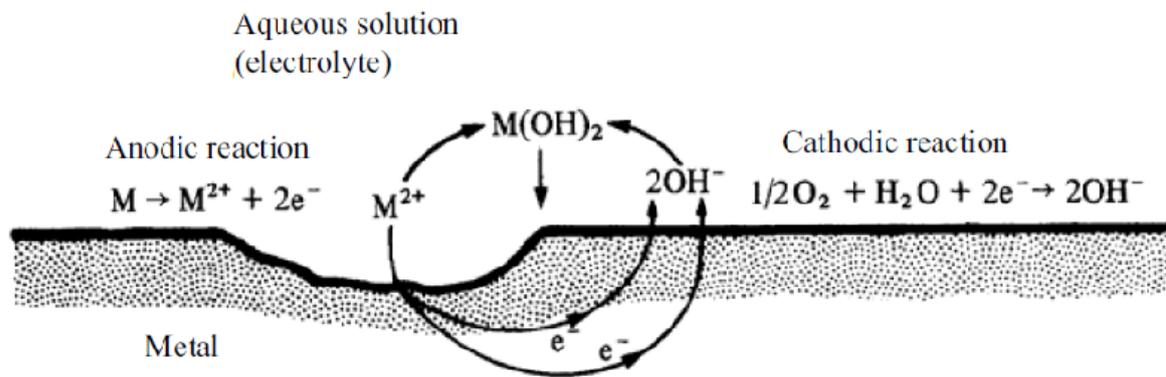


Figure : Corrosion par voie humide d'un métal divalent M dans un électrolyte contenant de l'oxygène.

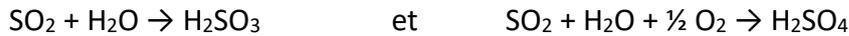
Le cas de corrosion générale le plus fréquemment rencontré reste toutefois le phénomène de **corrosion atmosphérique**.

Le phénomène de corrosion atmosphérique va donc dépendre étroitement des polluants présents dans l'air ambiant et de son degré d'humidité.

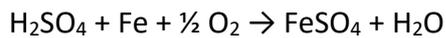
#### **Espèces polluantes contenues dans l'air ambiant**

Les principaux polluants contenus dans l'air ambiant sont le dioxyde de soufre  $SO_2$ , les différents oxydes d'azote  $NO_x$ , les chlorures  $Cl^-$  et les poussières. Du point de vue de la corrosion, les chlorures (surtout présents dans les régions maritimes) et le  $SO_2$  (provenant de la combustion du charbon et du pétrole) sont les espèces les plus importantes. Le  $SO_2$  est responsable des pluies acides car il forme, en réagissant avec l'eau, l'acide sulfureux  $H_2SO_3$

ou, avec l'eau et l'oxygène et en présence de catalyseurs comme les ions ferreux ou ferriques, l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  selon les réactions suivantes :



Par réaction de l'acide sulfurique avec le fer on obtient le sulfate ferreux :



Les oxydes d'azote  $NO_x$ , qui se forment lors d'une combustion à haute température (dans les moteurs d'automobiles par exemple), ont une influence moins marquée.

### ➤ Humidité de l'air ambiant

On distingue l'humidité absolue ( $g \cdot m^{-3}$ ) qui indique la masse d'eau contenue dans un mètre cube d'air et l'humidité relative qui est exprimé le plus souvent en pourcentage c.a.d le rapport de la pression partielle de vapeur d'eau réellement présente dans l'air considéré à la pression de saturation.

La Figure ci -dessous par exemple, montre l'évolution de la corrosion d'un acier en fonction de l'humidité relative pour une atmosphère polluée par 0,01% de  $SO_2$ . On constate ici que la corrosion devient importante dès que l'humidité relative atteint 60%.

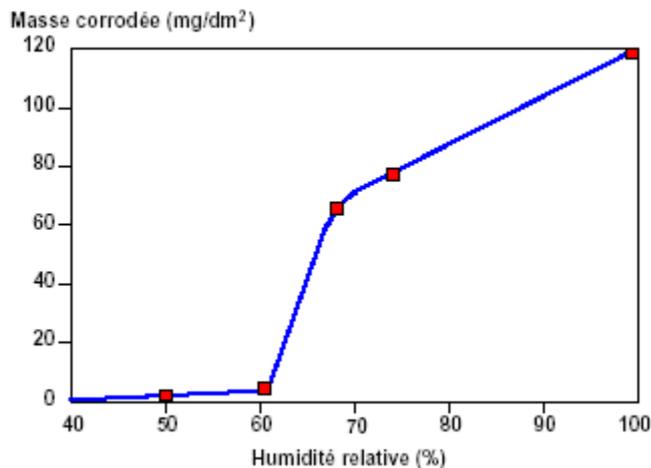


Figure : Masse d'acier corrodée en fonction de l'humidité relative  
Essais de 55 jours en présence de 0,01%  $SO_2$ .

### Caractérisation de la corrosion atmosphérique

Les normes ISO 9223 et 9226 définissent des critères permettant respectivement de caractériser une atmosphère et de définir son degré de corrosivité déterminé à partir de la vitesse de corrosion de métaux étalons.

Trois paramètres sont retenus pour la classification de l'atmosphère :

- **La durée d'exposition à l'humidité** (time of wetness)  $\tau$  : durée pendant laquelle l'humidité relative est supérieure à 80% et la température supérieure à 0° C. 5 catégories sont répertoriées, allant de  $\tau_1$  ( $< 10 \text{ h.an}^{-1}$ ) à  $\tau_5$  ( $> 5500 \text{ h.an}^{-1}$ ).
- **La teneur P en dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$**  : exprimée soit directement en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , soit en fonction de sa vitesse de dépôt en  $\text{mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . 4 catégories sont répertoriées, allant de P0 ( $P < 12 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) à P3 ( $90 < P < 250 \mu\text{g.m}^{-3}$ ). Une atmosphère rurale non polluée présente une valeur de P inférieure à  $10 \mu\text{g.m}^{-3}$  alors qu'une valeur de P égale à  $350 \mu\text{g.m}^{-3}$  a été relevée pour l'atmosphère Londonienne en 1960;
- **La teneur S en ions chlorures  $\text{Cl}^-$**  : exprimée en fonction de leur vitesse de dépôt en  $\text{mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ . On distingue de même 4 catégories différentes allant de S0 ( $S < 3 \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) à S3 ( $300 < S < 1500 \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ). Une atmosphère marine très sévère peut correspondre à une valeur de S supérieure à  $1500 \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ .

La Figure ci-dessous montre l'évolution de la corrosion observée sur des échantillons d'acier ordinaire exposés pendant plusieurs années à différents types d'atmosphères. Pour chacune des courbes, on observe que la vitesse de corrosion (pente des courbes) atteint une valeur quasi stationnaire après une phase initiale de décroissance.

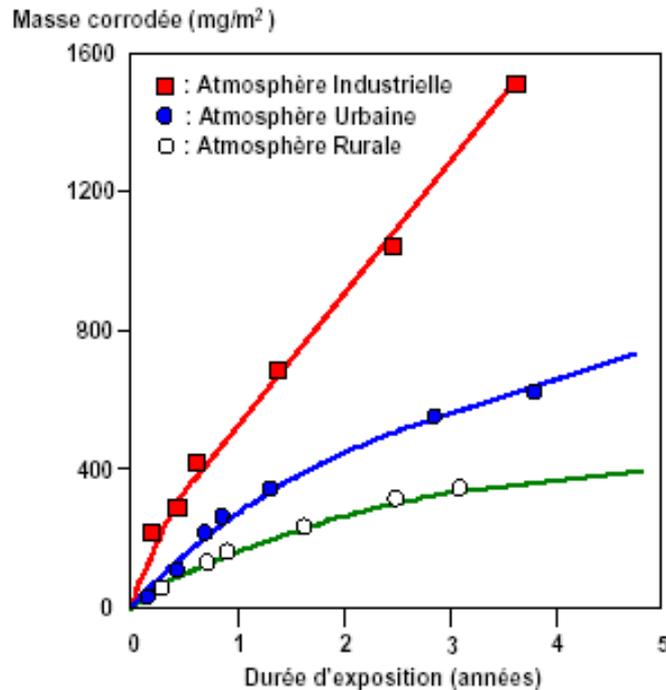
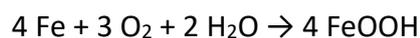


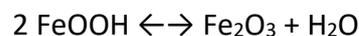
Figure : Corrosion de l'acier sous différentes atmosphères .

### Mécanisme de la corrosion atmosphérique de l'acier

La corrosion atmosphérique de l'acier peut être schématiquement décrite par la réaction suivante :



Le composé FeOOH, qui peut être considéré comme de l'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydratée selon la réaction :



Qui désigne globalement la **rouille**, qui est en fait un mélange complexe de différentes phases cristallines et amorphes d'oxydes et d'hydroxydes de fer et dont la stoechiométrie ne correspond qu'approximativement à la formule globale du FeOOH. Les trois composants principaux de la rouille sont respectivement :

- La **lépidocrocite**  $\gamma$ -FeOOH de structure rhomboédrique;
- La **goethite**  $\alpha$ -FeOOH de structure rhomboédrique;

- La **magnétite**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de structure cubique.

La composition de la rouille varie en fonction des conditions climatiques et de la durée d'exposition. Elle varie de plus entre l'intérieur et l'extérieur de la couche : La partie extérieure est le plus souvent poreuse et principalement constituée de **goethite** et de **lépidocrocite**. La partie intérieure, adjacente au métal, est en général relativement dense et formée de **magnétite** et de phases amorphes de **FeOOH**.

Lorsque l'on expose une surface d'acier humide à l'atmosphère, elle se recouvre rapidement d'un film mince de produits de corrosion. Cette réaction de formation de la rouille est d'autant plus rapide que la surface est contaminée par des polluants comme les ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Les différentes étapes du mécanisme sont représentées à la Figure ci-dessous.

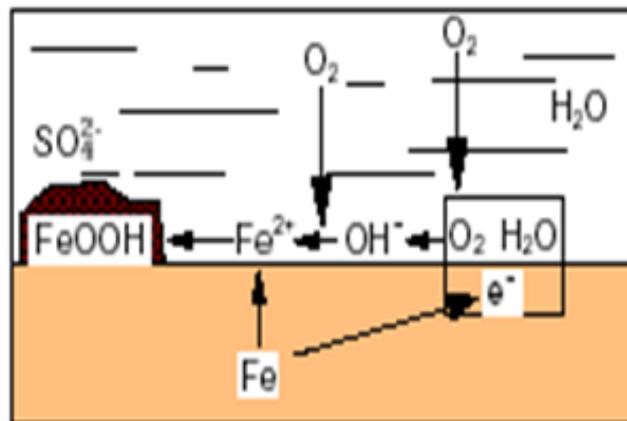
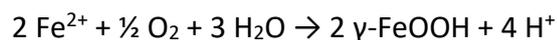


Figure .a

Dans un premier temps (Figure .a), l'oxygène de l'air diffuse à travers le film liquide et se réduit en ions  $\text{OH}^-$  à la surface du métal tandis que le fer s'oxyde en ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  qui passent en solution dans l'électrolyte. Les ions ferreux en solution réagissent ensuite avec l'oxygène dissous pour former la lépidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$  selon la réaction :



Plus la couche de  $\gamma\text{-FeOOH}$  devient importante et plus la réaction se ralentit car d'une part la surface de fer "active" diminue et d'autre part la diffusion de l'oxygène est limitée par la

Présence de la couche de  $\gamma$ -FeOOH (Figure. b.).

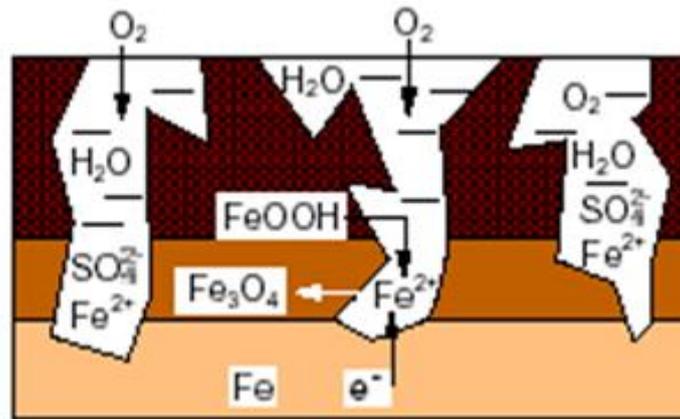
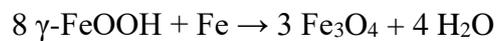


Figure. b.

Lorsque la concentration en oxygène est devenue suffisamment faible, la lépidocrocite réagit à son tour avec les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en phase aqueuse pour donner la couche de magnétite selon la réaction :



soit globalement :



La "rouille"  $\gamma$ -FeOOH se comporte donc comme un oxydant vis à vis du fer de la même manière que l'oxygène selon la dernière réaction, et elle devrait s'arrêter lorsqu'elle consomme toute la rouille, mais en fait la réduction du  $\gamma$ -FeOOH ne se produit qu'en phase aqueuse faiblement concentrée en  $\text{O}^{2-}$ .

On assiste donc à un phénomène cyclique entre les phases "humides" et "sèches" conduisant à une transformation de lépidocrocite  $\gamma$ -FeOOH en magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et réciproquement, avec consommation de métal durant la phase "humide".