

AFFABULATIONS ET MALENTENDUS CONCERNANT: LA CORROSION PAR PIQÛRES ET LA CORROSION CAVERNEUSE



La corrosion par piqûre (pitting) apparaît sur les métaux et alliages qui peuvent être passivés comme l'acier inox. Surtout en cas d'exposition à l'eau contenant du chlore. Les environs de la piqûre font office de cathode où l'oxygène subit une réduction. La piqûre même est l'anode dans laquelle le métal est oxydé par corrosion galvanique avec un courant de grande densité. L'oxygène dissous dans l'eau reste donc à l'extérieur du métal. L'eau dans la piqûre contient relativement beaucoup de chlorure suite à la migration vers l'intérieur. Cela empêche une repassivation dans la piqûre qui progresse rapidement en profondeur.

Comme chacun sait, la corrosion est une attaque des matériaux par des agents extérieurs et en particulier des métaux sous l'effet de réactions électrochimiques. Les attaques d'origine purement mécanique, comme des éraflures ou un bris après un choc ou une chute ne sont pas considérés comme de la corrosion. La corrosion la plus connue est l'attaque des surfaces métalliques par l'oxygène et l'eau dans l'air, comme la rouille du fer et le cuivre qui devient vert. Néanmoins, la corrosion peut aussi survenir en milieu aqueux et à haute température et elle peut aussi s'attaquer aux matériaux en céramique et en plastique. On peut distinguer différents types de corrosion faisant intervenir différentes réactions chimiques.

La principale réaction de corrosion se produit quand l'oxygène de l'atmosphère se combine avec l'eau ou l'humidité de l'air pour réagir avec le fer ou un autre métal et le ramener à l'état oxydé dans laquelle il se trouvait à l'origine dans le sol.

La corrosion entraîne des risques de sécurité (défaillance des constructions portantes) et de grands frais. Dans le monde, la corrosion entraîne la "perte" de près de 5 tonnes d'acier par seconde!

Les sortes de corrosion

Outre la distinction entre la corrosion humide et la corrosion sèche, on peut



La corrosion par piqûres (en anglais pitting corrosion) est une attaque très localisée du matériau résultant de conditions de corrosion locales spécifiques.

répartir les sortes de corrosion selon l'uniformité avec laquelle elle s'attaque à une surface. Si l'attaque est homogène, on parle de corrosion uniforme. Il peut s'agir d'une attaque directe de certains métaux par un gaz chloré ou d'une attaque électrochimique. Dans les deux cas, la corrosion entraîne une réduction progressive de l'épaisseur des parois. Le choix d'un autre matériau est parfois suffisant pour prévenir une corrosion uniforme. Les formes de corrosion entraînant une attaque non uniforme de la surface sont par exemple la corrosion par piqûres et caverneuse. Il existe de nombreuses autres formes de corrosion, mais nous ne parlerons ici que des deux dernières.

Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres (en anglais pitting corrosion) est une attaque très

localisée du matériau résultant de conditions de corrosion locales spécifiques. À cet endroit se crée ainsi une anode et le reste de la surface fait office de cathode. La petite surface de l'anode et la grande surface de la cathode provoque un courant de forte intensité du côté anode et ainsi une vitesse de corrosion élevée. L'appellation corrosion par piqûres fait référence au fait que la corrosion se manifeste surtout en profondeur dans le matériau et que sa profondeur est bien plus grande que son diamètre. Cette profondeur ainsi que le nombre de piqûres est très variable mais cette attaque est une des formes les plus graves de corrosion. Elle peut s'avérer très rapidement dommageable pour la robustesse du matériau. En outre, la corrosion par piqûres peut-être difficile à détecter car ces petits trous peuvent être masqués par des dépôts de corrosion. La corrosion par piqûres peut avoir de nombreuses causes comme les courants vagabonds, une corrosion bactériologique, des concentrations d'oxygène ; même des défauts de matière peuvent accentuer le problème. Dans l'industrie pétrochimique, nous constatons régulièrement que des produits contenant du soufre peuvent induire une corrosion par piqûres.

La forme la plus connue de corrosion par piqûres est l'attaque de l'acier inoxydable austénitique par les chlorures. Les ions de chlore sont les déclencheurs de la corrosion par piqûres. Ils

se substituent aux groupes -OH de la couche passive constituée d'un réseau de CrO(OH). Ils endommagent cette couche protectrice et démarrent la corrosion par piqûres. Des températures ou des taux d'acidité plus élevés accentuent la corrosion par piqûres. Le mécanisme précis de la corrosion par piqûres est mal connu mais des essais ont montré que le phénomène se manifeste plutôt avec des fluides stagnants qu'avec des fluides en mouvement. L'ajout de molybdène à l'acier comme élément d'alliage améliore la résistance à la corrosion par piqûres. Des matériaux comme le laiton et le Monel sont moins sensibles à la corrosion par piqûres.

La sensibilité à la corrosion par piqûres est déterminée en définissant la Critical Pitting Temperature, CPT en abrégé. Comme cette forme de corrosion dépend aussi d'éléments comme le chrome, le molybdène et l'azote, une formule mathématique appelée Pitting Resistance Equivalent Number (PREN) a aussi été mise au point:

PREN =

$$\%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N.$$

Il est intéressant d'utiliser cette formule parallèlement à la méthode avec les températures CPT. Ajoutons néanmoins que l'état de la surface a une grande influence sur les valeurs obtenues.

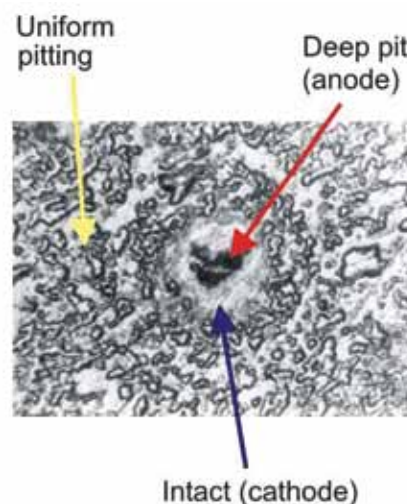
Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse s'apparente à la corrosion par piqûres, elle apparaît dans les crevasses. Avec les vannes, la corrosion caverneuse démarre habituellement entre les écrous et les rondelles. Il y est plus difficile pour l'oxygène de diffuser dans ces fentes. Ce déficit en oxygène entraîne une acidification suite à quoi le métal le moins rare devient anodique et est dissous. L'élément d'alliage titane réduit la sensibilité à la corrosion par piqûre et caverneuse.

Ce type de corrosion se forme comme la corrosion par piqûres, mais présente un autre aspect. Quand deux surfaces d'incolore dans un liquide sont suffisamment proches, ou quand un objet non métallique recouvre entièrement ou partiellement l'acier, il se produit une fissure dans laquelle le liquide a peu d'échange avec le liquide à l'extérieur. Dans de telles circonstances, on constate souvent une importante corrosion. On la trouve notamment dans les joints entre les brides, là où le liquide peut s'infiltrer entre le joint et le métal. Les autres

exemples de corrosion caverneuse sont les soudures d'angle, les raccords entre un tube et une tôle et les serpentins de refroidissement et de chauffage.

Cela s'explique par le fait que la concentration en oxygène dans la fente est plus faible qu'à l'extérieur, ce qui augmente le taux d'acidité qui a pour effet de dissoudre l'acier dans la fente. Il s'agit donc d'un point auquel il faut faire attention dans la conception de raccords d'une construction. Ceci vaut également pour les assemblages soudés. Il faut éviter autant que possible les fentes ou les garder les plus grandes possible. Obtenir les fentes par une soudure est aussi un moyen de prévenir les risques de corrosion caverneuse. Une petite fente étroite donne toujours lieu à des problèmes, ce qui est moins le cas



avec une fente large. L'utilisation de types d'acier non stabilisés au molybdène réduit les risques de corrosion caverneuse, comme pour la corrosion par piqûres.

Acier inoxydable

Contrairement à ce qu'on croit généralement, l'incolore n'est pas insensible à la corrosion. Beaucoup pensent qu'il résiste à tout, mais c'est faux. Chaque matériau a un domaine d'application et son utilisation présente certaines limites. L'incolore peut en effet se corroder. Il arrive souvent que les systèmes de refroidissement à l'eau, souvent réalisés en incolore type 304 ou type 316, soient endommagés par la corrosion. Cela vient souvent de la qualité de l'eau et de la présence éventuelle de bactéries. L'eau peut aussi contenir des chlorures. Avec un incolore 304 ou 316, cela peut conduire très rapidement à la corrosion, en combinaison

avec une température plus élevée.

On obtient l'incolore de qualité 304 et 316 en ajoutant au minimum 12% de chrome libre à la matrice. En cas d'oxydation à haute température et en présence de suffisamment d'oxygène, une couche d'oxydation thermique poreuse se forme comme avec la plupart des autres métaux. Cependant, en cas d'oxydation à basse température et en présence de suffisamment d'oxygène, le RVS se couvre d'une très fine couche d'oxyde de chrome « incolore » (Cr₂O₃), appelée aussi couche de passivation. Le matériau a un comportement passif, avec les applications courantes. Si cette couche de passivation est endommagée, elle se répare naturellement (autopassivation) avec l'incolore qui retrouve ainsi sa résistance d'origine à la corrosion. Dans des cas spécifiques, il faut stimuler la formation de cette couche de protection. Les processus de mordantage et le passivation créent la couche d'oxydation passive par voie électrochimique.

Le nettoyage de la surface est suivi par une oxydation du chrome présent en surface, qui donne une couche de protection mince mais solide apportant au matériau une protection maximale contre la corrosion.

Lors de la transformation de l'acier incolore RVS 304 et RVS 316, par exemple, pendant l'usinage ou le soudage, cette couche de passivation formée naturellement est éliminée. La présence de chrome fait naître spontanément une nouvelle couche de passivation. En attendant que la couche soit de nouveau intacte (cela peut prendre de quelques minutes à plusieurs jours), les processus de corrosion avec le matériau de base peuvent se produire. Une fois que ce processus de corrosion a démarré, la couche de passivation ne peut pas se former localement et la corrosion se poursuit librement. En effet, la passivation ne peut se produire que sur une surface métallique dénudée. La formation de la couche de passivation peut être gênée notamment par:

- la contamination de la surface par du fer,
- de la graisse ou de la saleté,
- une déformation de la surface,
- une décoloration due au soudage,
- la composition de l'atmosphère

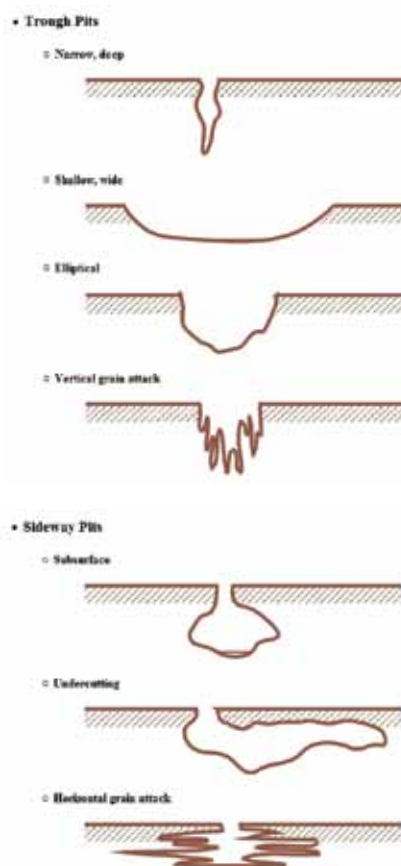
Il se forme ainsi une couche active au lieu d'une couche passive. La résistance à la corrosion du matériau est ainsi fortement réduite.

En cas de corrosion par piqûres, un traitement avec de puissants produits chimiques pour éliminer les taches de rouille peut même renforcer la corrosion par piqûres. Pour éliminer des salissures et des dépôts de corrosion tenaces, on peut meuler et poncer les surfaces en acier inox. Pour éliminer la corrosion par piqûres, le meulage est même la seule solution.

Pour l'acier inox, il est vital d'éliminer les produits de corrosion et surtout de traiter à temps les endroits atteints par une corrosion par piqûres. Dans l'industrie alimentaire, le polissage de surface doit répondre à des exigences élevées pour prévenir l'accrochage des bactéries. Si la surface devient rugueuse suite aux salissures et aux produits de corrosion, l'acier inoxydable peut devenir inutilisable pour l'application prévue. Ensuite, l'acier inoxydable est poncé et poli pour le rendre plus lisse et en améliorer l'aspect. Une surface plus lisse est moins sensible à la corrosion. On peut éventuellement forer les endroits atteints par la corrosion par piqûres pour éliminer localement les produits de corrosion et les saletés. Ensuite, on comble par un soudage TIG les trous forés, les petits trous et les zones endommagées. Après comblement, l'ensemble doit être poncé pour obtenir une surface lisse, en contrôlant constamment l'épaisseur des parois des cuves pour savoir si un meulage supplémentaire est possible.

Que faire?

L'étude de la corrosion électrochimique est rendue difficile par le caractère hétérogène de la corrosion par piqûres. Les résultats sont peu reproductibles. On a aussi pensé pendant des années qu'il avait un potentiel de corrosion



par piqûres critique au-delà duquel la corrosion par piqûres se produisait. On pensait pouvoir prévenir la corrosion par piqûres grâce p.ex. à un contrôle du potentiel de l'acier inox. Par analogie avec une protection cathodique. Mais cette piste n'a pas donné les résultats attendus. Cela s'explique par le fait que le processus initial, précédant la croissance des piqûres, ne pouvait pas être maîtrisé par le potentiel. L'attaque de la couche de passivation protectrice par les ions de chlore par exemple ne peut pas être régulée par le potentiel comme avec une attaque anodique.

Que peut-on faire alors contre la corrosion? D'après les experts, cela dépend de l'origine de la corrosion. Parfois, c'est une question de protection, il faut appliquer un revêtement. Cela concerne alors les applications extérieures. Pour une application intérieure, comme pour les canalisations, il faut examiner la qualité de l'eau ou du fluide. Le fluide n'est pas nécessairement de l'eau, il peut s'agir d'un autre liquide ou d'un gaz. Avec des fluides corrosifs, il faut alors choisir les bons matériaux pour les canalisations et les équipements et tenir compte des conditions d'utilisation. Un fluide immobile entraîne souvent une corrosion accrue par rapport à un fluide en mouvement. Les températures plus élevées accentuent aussi la corrosion, sauf exception. Il en découle que le choix du matériau est très important.

Lors du choix d'une solution, il faut choisir les meilleurs matériaux, en fonction du fluide, des conditions d'utilisation et de la durée de vie attendue. De nombreux matériaux sont disponibles. On peut opter pour des métaux austénitiques, dont le plus connu est l'acier inoxydable type 304(L) ou 316(L). Un « L » est souvent ajouté au nom de ces métaux pour indiquer la faible teneur en carbone, ce qui rend le matériau plus facile à souder. La différence entre l'inox 304 et 316 est que l'inox 316 contient deux à trois parts de molybdène, ce qui est indiqué par Mo. Cet élément rend le matériau plus résistant à la corrosion par piqûres, caverneuse et de tension. Il y a encore d'autres métaux austénitiques, contenant de fortes proportions d'alliage avec du chrome, du nickel ou du molybdène. En présence d'un fluide encore plus corrosif, on ne tournera alors vers les alliages au nickel. << (O.G.)