

La corrosion galvanique des assemblages de deux métaux différents dans les canalisations : rôle de l'inox.

La corrosion résulte d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. Cette attaque résulte de l'instabilité thermodynamique des métaux et alliages. On peut considérer la corrosion comme le retour naturel à la forme d'oxydes, de sulfures ou de carbonates des différents métaux. Ils existent 2 grandes classes de corrosion :

- La corrosion uniforme ; c'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface
- La corrosion localisée ; elle se situe sur les sites anodiques de la surface, comme la corrosion galvanique, la corrosion cavernueuse, la corrosion par piqûre, la corrosion intergranulaire... Les parties cathodiques de la surface restent donc non attaquées.

Il est possible de mesurer le potentiel de corrosion d'un alliage ou d'un métal, immergé dans une solution électrolytique, ou présent dans un milieu solide perméable aux solutions électrolytiques. Le potentiel de dissolution varie avec le milieu. En effet, plus le potentiel est élevé, plus le matériau est difficile à dissoudre.

Dans cette étude, nous nous intéresserons à la corrosion galvanique entre différents métaux et alliages et des aciers inox dans plusieurs milieux.

I. Principe : La corrosion galvanique

I.1. Définition

La corrosion galvanique survient lorsque deux métaux de nature différente sont en contact dans un milieu conducteur de l'électricité (par exemple : eau, pluie, air humide, condensation, brouillard....). Si un courant peut circuler entre les deux métaux, il y a création d'une pile. C'est la corrosion galvanique. C'est le métal le plus réactif qui se corrode, le métal le moins réactif reste alors protégé. La corrosion galvanique se manifeste principalement au point de contact.

L'expérience montre que ce type de corrosion est lié :

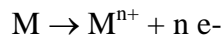
- A une différence de potentiels de corrosion entre les deux métaux M_A et M_B qui doit être supérieur de 100mV.
- A une différence de rapport de surface entre les deux métaux M_A et M_B
- A la nature et la conductivité de la solution électrolytique.
- A la composition des alliages entre les deux métaux M_A et M_B .
- Au transport de masse par migration, diffusion, convection.

Par ailleurs, la présence d'ions dans le milieu aqueux (exemple l'eau de mer) accélère le phénomène car elle influence la conductivité.

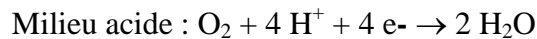
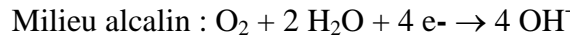
I.2. Mécanisme

Chaque métal ou alliage réagit en présence d'un électrolyte. Cependant, si dans l'électrolyte deux métaux de nature différents sont en contact (placage, rivetage, vissage...) ou à proximité, du fait de leur différence de potentiel, il s'établit entre les deux un courant électrique. On dit que l'on a formé un **couple galvanique**. Le métal le moins noble - celui qui aura le potentiel de dissolution le moins élevé dans l'échelle de la série galvanique considérée - jouera alors le rôle d'*anode* et se corrodera. L'autre jouera le rôle de *cathode* et restera protégé.

Site anodique : Dissolution du métal



Site cathodique : Réduction de l'oxygène dans différents milieux



Ce phénomène correspond au mécanisme de la corrosion galvanique appelée parfois corrosion de contact.

En général, les inox offrent comparativement aux autres métaux des potentiels élevés et, comme dans la plupart des cas ils se trouvent en contact avec des matériaux moins "nobles" (acier galvanisé, aluminium, aciers au carbone par exemple) ils encourent peu de risques de se corroder.

Donc la corrosion galvanique affecte rarement les inox mais plutôt les autres matériaux avec lesquels ils sont en contact.

I.3. La série galvanique

Lorsqu'un alliage ou un métal est immergé dans une solution électrolytique ou présent dans un milieu solide perméable aux solutions électrolytiques, il est possible de mesurer son potentiel de dissolution (vitesse à laquelle il se dissout).

Les potentiels de dissolution varient pour un métal ou un alliage donné en fonction des solutions électrolytiques. On peut ainsi comparer expérimentalement différents métaux et alliages entre eux en fonction de leur potentiel de dissolution pour une solution électrolytique donnée. Ce sont les séries galvaniques. Plus le potentiel électrochimique est élevé, plus le matériau est difficile à dissoudre.

Exemple de séries galvaniques :

Tension d'électrode E (mV) par rapport à l'électrode de calomel saturé		Métal ou alliage
+ noble ↑ - noble	+ 200	Carbone, platine, or
	0	Hastelloy C (Ni 62%, Cr 18%, Mo 18%) Incoloy 825 (42 % Ni, 20% Cr, 3%Mo)
	0 à -100	X5CrNiMo 17-22-2, passif X5CrNi18-10, passif Inconel 600 [Ni 76%, Cr 15 %] passif
	-200 à -300	Alliage Ni-Cu (60-90% Cu / 10-40%Ni) Bronze (Cu-Sn), Cuivre
	-300 à -400	Brasure (50% Pb-50% Sn), Etain, Plomb
	-400 à -500	X5CrNiMo 17-22-2, actif X5CrNi18-10, actif
	-500 à -600	X12Cr13
	-600 à -800	Acier doux, fonte
	-800 à -1000	Aluminium et ses alliages, Béryllium, Zinc, Magnésium

Tableau 1 : série galvanique dan l'eau de mer à 20°C.

Le métal M_B , le plus noble, prend une polarisation cathodique, tandis que le métal M_A le moins noble (en polarisation anodique) se corrode dans ce couplage.

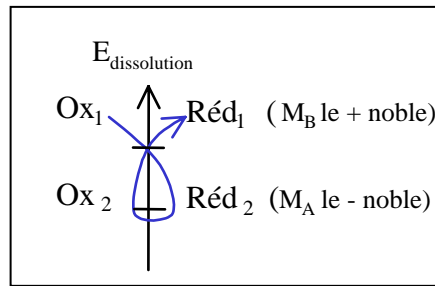


Figure 1 : création d'une pile galvanique

I.4. Influence des paramètres sur la corrosion galvanique

I.4.1. Influence du rapport de surface

La vitesse de réaction cathodique est considérablement plus lente que celle de la réaction anodique. En effet, pendant que l'anode M_A relâche un ion métallique, à la cathode M_B , l'oxygène doit d'abord diffuser vers le métal à travers l'électrolyte. Puis, il doit trouver un site approprié sur le métal pour s'adsorber et se réarrange pour ce lier avec le métal M_B . Ensuite l'oxygène attend le passage d'électrons libres pour réagir avec eux et une molécule d'eau (en milieu alcalin) pour former un ion hydroxyde (OH^-). Pour finir, l'oxygène se désorbe du site cathodique, il y a alors une autre molécule qui prend le relais et répète l'opération (figure2).

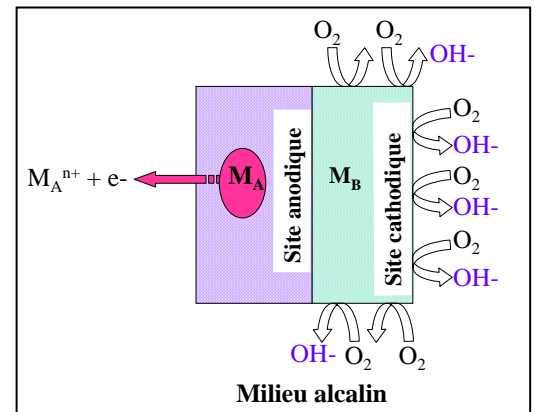
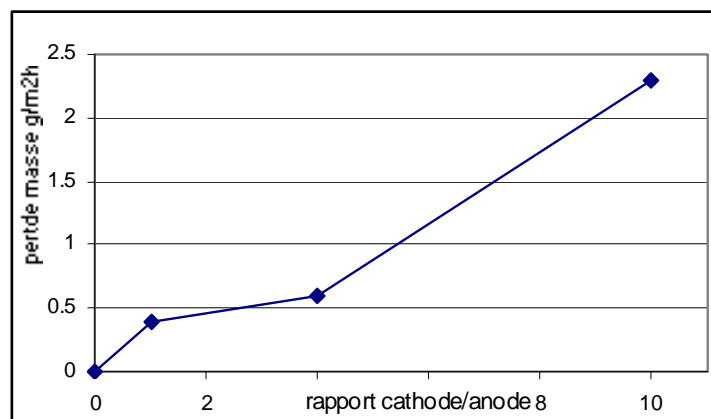


Figure 2 : corrosion galvanique dans un milieu alcalin

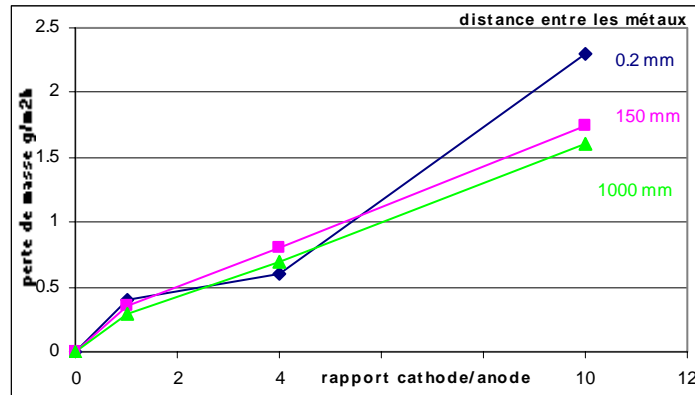
La vitesse de corrosion de l'anode dépend de la surface de la cathode. L'aire de la cathode doit être plus petite que celle de l'anode, pour que la densité de courant soit faible (graphe 1). Il faut un rapport de surface cathode/anode aussi petit que possible (exemple : vis inox sur menuiserie aluminium). Lorsque le rapport de surface cathode/anode est supérieur à 1 pour un couple donné, la vitesse de corrosion du matériau le moins noble, peut être multipliée dans un rapport de 100 à 1000. Même si deux matériaux sont couplés avec des différences mineures dans la composition chimique, la corrosion galvanique peut s'engendrer si le rapport de surface est grand.



Grappe 1 : Influence du rapport de surface entre un inox (cathode) et un acier (anode).

I.4.2. Influence de la distance

Outre, l'importance du rapport de surface sur la propagation plus ou moins rapide de la corrosion galvanique, la distance entre l'anode et la cathode est également un facteur important. Plus les deux métaux sont rapprochés, plus la perte de masse du matériau le moins noble est importante (graphe 2).



Graphe 2: influence du rapport de surface entre inox /acier et de la distance entre les deux métaux dans l'eau de mer [2].

I.4.3. Influence du milieu pour des rapports de surface différents

Selon le milieu, le rapport de surface n'aura pas le même impact pour un couple donné. Le tableau 2 met en évidence l'interaction entre deux matériaux de taille distincte dans deux milieux différents. L'inox est le matériau le plus noble dans les milieux considérés. Il doit avoir une surface plus petite que les autres matériaux pour ne pas engendrer de couplage galvanique. Selon le type de milieu, les matériaux ne vont pas réagir de la même façon : par exemple, le cuivre en petite surface est peu compatible avec l'inox dans les eaux résiduelles alors qu'en milieu atmosphérique l'association des deux métaux est jugée bonne.

		matériau de petite surface					
		Al	Cu	inox	Al	Cu	inox
matériau de grande surface	Al	+	-	+	+	0/-	+
	Cu	-	+	+	-	+	+
	inox	-	0	+	0/-	+	+
	acier dans le béton	-	+	+			
		Eaux résiduelles			milieu atmosphérique		

Légende de compatibilité :

+

0

-

+ : bon
0 : incertain
- : mauvais

Tableau 2 : compatibilité entre deux matériaux de taille différente dans deux milieux [2]

I.4. Exemples de corrosion galvanique

Les cas les plus fréquents de corrosion galvanique est l'utilisation de boulonnerie ou de bride en aluminium ou en acier galvanisé pour l'assemblage de produits inox. Le rapport de surface entre les deux éléments, tellement disproportionné, entraîne une corrosion rapide des organes de liaison provoquant un risque important de rupture de l'ensemble qui peut être accéléré avec le milieu de travail.



Figure 3 : Bride aluminium sur canalisation inox



Figure 4 : Bride en ferraille sur tuyauterie inox

Sur la figure 3, une canalisation en inox pour le transport d'eau résiduaire est maintenue par des brides en aluminium avec des vannes en fonte. L'ensemble commence à présenter une oxydation importante de la bride en aluminium.

Sur la figure 4, la conduite est en inox, elle est maintenue par une bride en acier. Il y a un couplage galvanique entre les deux matériaux et une différence de surface qui engendre rapidement la corrosion de l'acier. Par la suite, il y a contamination de l'inox dû au dépôt de poussière de rouille issus de la bride, sous forme de piqûres [9].

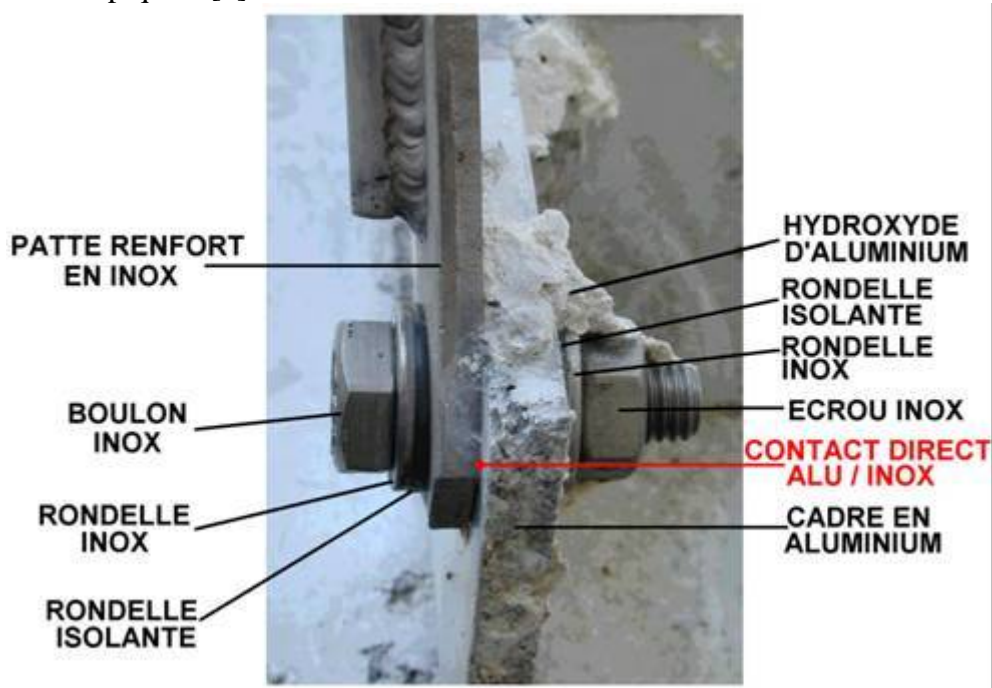


Figure 5 : structure porteuse en aluminium issu d'un clarificateur secondaire.

Sur la figure 5, une rondelle isolante en plastique est utilisée pour éviter le couplage galvanique entre l'écrou inox et la plaque d'aluminium, il a été omis d'isoler la plaque d'aluminium de la patte de renfort en inox. Il y a donc une zone de contact franche qui permet de développer la corrosion de l'aluminium [9].

I.5 Elimination des couples galvaniques

Les couples galvaniques peuvent être éliminés; il est nécessaire de bien identifier les matériaux en présence et de les isoler électriquement.

Dans les Eurocodes 3, le phénomène de la corrosion galvanique est traité. Un schéma (figure 6) montre que l'utilisation de bague isolante permet d'éviter l'apparition du couple galvanique. L'emploi de ces bagues entraîne une discontinuité électrique entre les deux métaux éliminant ainsi l'une des conditions nécessaires à son apparition.

La figure 6 est en fait la correction qu'il aurait fallu apporter à la conception montrée sur la figure 5 pour que la corrosion galvanique ne survienne pas.

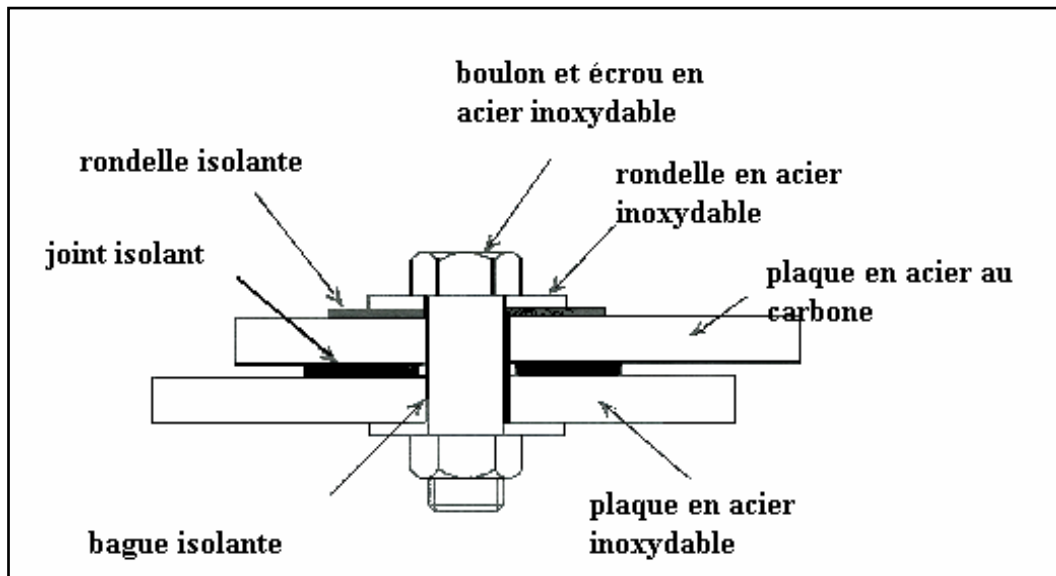


Figure 6 : Utilisation de bague isolante pour éliminer les risques de corrosion galvanique

Il est également possible d'éliminer la corrosion galvanique en utilisant un 3^{ème} métal moins noble que les deux autres qui servira d'anode sacrificielle. Il se corrodera et protégera ainsi les deux autres. Cette méthode demande un suivi de maintenance, car lorsque ce 3^{ème} métal est entièrement corrodé, le couple galvanique se reformera entre les deux autres métaux.

L'un des facteurs les plus important sur la corrosion galvanique est la nature et la conductivité de la solution électrolytique, c'est à dire son environnement, que nous allons détailler dans cette deuxième partie.

II. Les différents milieux

Chaque milieu va influencer plus ou moins la corrosion galvanique :

- Milieu aqueux : milieu salin
- Milieu atmosphérique
- Milieu terrestre : le sol et le béton

Exemple : Dans le cas de l'acier doux, son taux de corrosion sera différent suivant les milieux :

- En eau de mer tropicale, le taux de corrosion est de 0.13 mm/an.
- En atmosphère industrielle, le taux de corrosion est de 0.024 mm/an.
- En sol argileux (exemple à Binfield), le taux de corrosion est de 0.009 mm/an.

II.1. Milieu aqueux : milieu salin

Le métal immergé dans un milieu aqueux tend à se corroder car il est instable thermodynamiquement. Les solutions aqueuses contiennent des solides et des gaz, parfois des particules colloïdales de matière organique ou inorganique. Tous ces éléments peuvent participer à la corrosion du métal en milieu aqueux.

L'eau de mer est le seul électrolyte qui possède une forte concentration de sel naturellement et se présente ainsi comme le pire des agents corrosifs naturel. L'eau de mer est composée principalement de : 19 % de Cl^- , 10.5 % de Na^+ , 2.7 % de SO_4^{2-} , 1.3 % de Mg^{2+} , de composés mineurs de HCO_3^- , Br^- , F^- , H_3BO_3 , Ca^{2+} , K^+ , Sr^{2+} (ou Sr^{2+}) et de composés organiques et inorganiques [1].

Le potentiel électrochimique est un des facteurs les plus importants en corrosion. Il varie en fonction de la température, l'oxygène présent, l'état de surface (la rugosité R_a (μm)) et la métallurgie du métal (présence d'impuretés métallurgiques). Ainsi, plus la température diminue, plus le taux d'oxygène dissous augmente et plus le risque de corrosion s'amenuise. L'oxygène dissous joue un rôle important dans la corrosion car il intervient directement dans la réaction cathodique. Il peut aussi participer à la passivation de la zone anodique en déplaçant le potentiel rédox de la solution.

L'eau de mer naturelle a un pH, compris entre 8.1 et 8.3 mais il peut tomber à 7 dans les bassins stagnants avec la formation de sulfure d'hydrogène (H_2S) produit par les bactéries anaérobies.

L'inox se rencontre en général sous sa forme passive. Dans ce cas, son potentiel électrochimique dans l'eau de mer est largement supérieur à celui de l'acier. Si l'on mesure la différence de potentiel entre l'inox passif (-0,08V) et l'acier (-0,61V), cette dernière (- 0,53V), est suffisante pour permettre l'apparition d'une corrosion galvanique.

Par contre, si l'on mesure un potentiel électrochimique sur un inox proche de celui de l'acier carbone, on n'est plus en présence d'un inox passif mais en présence d'un inox ayant perdu sa couche passive qu'on appellera inox actif (tableau 3). Le risque de corrosion galvanique dans ce cas est quasi-nul.

métal	Potentiel (V)
acier	-0.61
Inox passif	-0.08
Inox actif	-0.53

Tableau 3 : Mesure du potentiel électrique dans une mer agitée et aérée avec électrode de ECS [1].

En général quand on parle des inox, on sous-entend toujours que l'inox est à l'état passif ; autrement on le précise.

Influence des matériaux couplés suivant les milieux

Selon les métaux couplés, le couplage n'aura pas le même facteur d'accélération par rapport à la vitesse de corrosion du matériau pris isolément (tableau 4) :

⇒ Lorsque le zinc est couplé avec le titane, la corrosion est multipliée par 4 alors que lorsqu'il est couplé avec l'acier doux, son taux de corrosion est multiplié par 10. Le zinc peut être utilisé dans ce cas, comme anode sacrificielle pour protéger l'acier.

⇒ Par contre, lorsque l'acier est couplé avec l'inox, c'est l'acier qui se corrode 3 fois plus rapidement en milieu marin, il joue alors le rôle d'anode.

⇒ L'aluminium est l'un des matériaux avec le plus bas taux de corrosion en milieu marin. Cependant, lorsqu'il est couplé avec le titane ou avec l'acier, il se corrode beaucoup plus rapidement (facteur d'accélération 30 et 60). Dans ce milieu, il est donc préférable d'utiliser l'aluminium seul.

Vitesse de corrosion généralisée du matériau <u>sans</u> couplage galvanique (mm/an)		Couple métal/titane	Facteur d'accélération de la corrosion pour chaque couple	Couple métal/ Acier doux	Facteur d'accélération de la corrosion pour chaque couple
Zinc (Zn)	0.05	Zn/Ti	4 (zinc corrodé)	Zn/ acier	10 (Zn corrodé)
Aluminium (Al)	0.008	Al/Ti	30 (Al corrodé)	Al/ acier	60 (Al corrodé)
Acier doux	0.15	Acier/Ti	2 (acier corrodé)	Acier/acier	1
Cuivre (Cu)	0.13	Cu/Ti	6 (Cu corrodé)	Cu/acier	3 (acier corrodé)
Inox type 1.4401	0.005	Inox/Ti	2 (inox corrodé)	Inox/acier	3 (acier corrodé)

Tableau 4 : taux de corrosion en couplage galvanique, rapport 1:1 en eau de mer [1]

II.2. Milieu atmosphérique

II.2.1. Description

Les produits de corrosion peuvent être des produits solubles ou insolubles.

Produits de corrosion insolubles :

Si les produits de corrosion sont insolubles, le taux de corrosion est fortement réduit par l'isolation du substrat de l'environnement extérieur corrosif par le produit de corrosion. Ce type de corrosion est peu courant ; si l'humidité reste en contact pendant de longues périodes sur le matériau, la corrosion peut quand même s'accroître.

Produits de corrosion solubles :

La corrosion soluble accélère la corrosion en augmentant la conductivité de l'électrolyte et donc diminue " la résistance interne". L'électrolyte se forme essentiellement à partir de la vapeur d'eau qui sert de support à la réaction de corrosion. La vapeur d'eau peut provenir de :

- L'humidité présente à la surface de métal
- La formation de rosée du milieu atmosphérique
- La condensation capillaire
- La condensation chimique

Certains éléments sont des facteurs aggravant de corrosion pour les métaux et alliages :

- Le dioxyde de soufre joue un rôle important dans la corrosion de métal dans l'atmosphère des pays industriels. Il provient de l'oxydation de H₂S, produit naturellement et de la combustion de

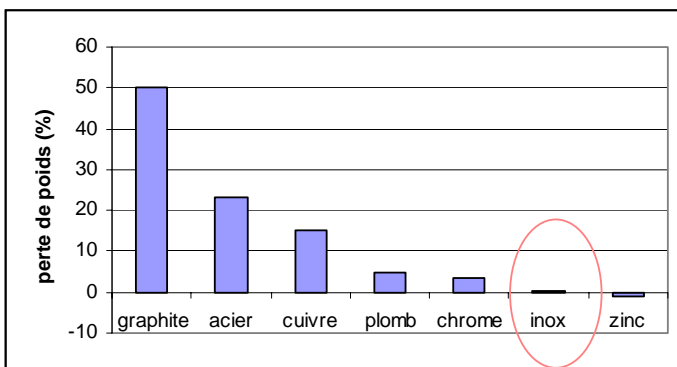
sulfure contenu dans le combustible. Dans les pays industrialisés, la seconde source est prédominante.

- Le composé azoté : il provient de source naturelle ou synthétique. En effet, l'ammoniaque (NH_4OH), est formé pendant les orages et les ions ammonium (NH_3^+) proviennent de l'utilisation accrue d'engrais chimiques.
- Les particules salines : il y a deux sources principales. La première est issue du sulfate d'ammonium, formé dans les industries lourdes où il y a concentration d'ammoniac et de SO_3 . La seconde source provient des atmosphères salines, en particulier du chlorure de sodium. Les ions chlorures sont hygroscopiques et sont hautement agressifs sur beaucoup de métaux.

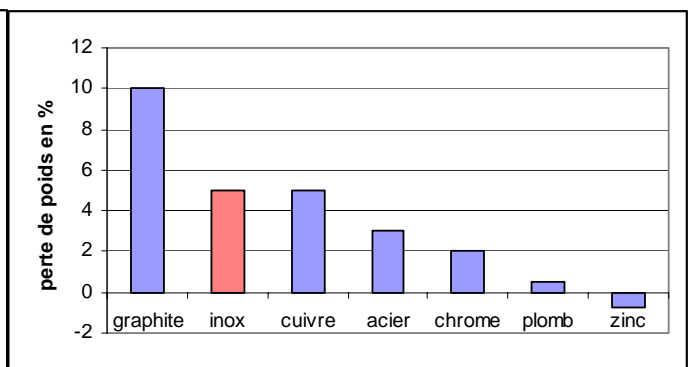
La géométrie, l'angle d'exposition et la position de la pièce par rapport à la direction du vent, et de son lieu d'exposition, peuvent influencer sur le développement ou non de la corrosion galvanique. La température aura un effet aggravant sur les phénomènes de corrosion liés à l'atmosphère. Une atmosphère chaude et saline (comme les Antilles) est beaucoup plus corrosive qu'une atmosphère froide et saline (comme les régions polaires).

II.2.2. Comparaison entre le milieu salin et le milieu semi-rural

L'ASTM Subcommittee VIII [3] a testé la corrosion galvanique du fer sur différents matériaux comme le cuivre, l'acier, l'inox 1.4307, en milieu marin et en milieu semi-rural, pendant 90 jours. Pour cette expérience, des scientifiques ont enroulé un fil de fer de diamètre 0.89 mm autour de différents types de barres, sur la moitié de leur longueur soit 10 cm. Pour étudier l'influence de la corrosion galvanique, ils mesurent la perte de poids du fer sans couplage galvanique (le fer est exposé sur une barre de plastique), qu'il soustrait au poids mesuré du fer couplé. On a alors la corrosion due seulement au couplage galvanique.



Graph 3 : Perte de poids du Fer par couplage galvanique avec différents matériaux en milieu côtier.



Graph 4: Perte de poids du Fer par couplage galvanique avec différents matériaux en milieu semi-rural.

D'après ces différents graphiques, globalement la perte de poids du fer est plus importante en milieu marin qu'en milieu semi-rural. Cette différence est liée à la concentration d'ions chlorures qui est beaucoup plus importante sur la côte. Ce milieu est donc plus agressif que le milieu semi-rural qui a un apport d'éléments polluants plus faible.

⇒ **En milieu marin** (graphe 3)

- En présence de graphite et dans une moindre mesure de l'acier, la corrosion du fer due au couplage est forte.
- Le zinc joue un rôle d'anode sacrificiel et protège le fer. Cela se traduit par une perte de poids négative sur l'histogramme.

- En présence d'inox, la perte de poids est quasi nulle. Il est possible que l'inox 1.4307 soit devenu un inox actif en milieu marin et que dans ce cas les potentiels électrochimiques des deux matériaux soient très proches. Il est également possible que la corrosion du fer seul soit déjà très importante en milieu marin, et que l'apport de corrosion du au couplage avec l'inox soit alors faible.

⇒ **En milieu semi-rural** (graphe4) :

- Le graphite sert également d'accélérateur pour la corrosion du fer en milieu semi-rural, mais dans des proportions bien moindres (5 fois moins vite) qu'en milieu marin.
- Le zinc sert toujours d'anode sacrificielle.
- En milieu semi-rural, pour les couples Fer/ Cu, Fer/acier et Fer/Pb, la corrosion galvanique se développera plus lentement qu'en milieu côtier.
- Pour le fer, dans un milieu semi-rural, la corrosion due au couplage galvanique avec l'inox est mesurable.

De plus, cette étude a montré que plus le site marin est éloigné, plus la corrosion diminue. En s'intéressant au couple inox 1.4307/fer, il ne réagit pas de la même façon selon le type d'atmosphère.

II.3. Milieu solide

II.3.1. Sol

II.3.1.1. Description

Le sol est un environnement corrosif. Il dépend du pH, de la compacité du sol, de l'eau et de l'humidité qu'il contient [4].

La majorité des terres est composée de 50% de matière solide, 25 % d'humidité à la surface et 25 % d'air. La plupart des sols ont un pH compris entre 4 et 9. Si l'on considère le pH comme seul paramètre, ce n'est pas un problème pour la tenue des inox.

Sol acide :

L'acidité du sol peut provenir de la formation d'acide carbonique, du dioxyde de carbone et de l'eau. Le climat peut également influencer sur l'acidité d'un sol par la formation d'acides organique ou inorganique liée à l'activité microbienne ou des sécrétions des racines et des plantes.... En effet, les particules minérales ont à leur surface des particules d'eau adsorbées qui vont contribuer à l'environnement corrosif et attaquer le métal. Un sol acide peut présenter de sérieux risques pour les matériaux communs de construction ainsi que pour une grande partie des aciers inoxydables.

Sol alcalin :

Les précipitations annuelles sont un facteur pour l'évolution des sols vers un état alcalin. Une pluviométrie de 65 cm/an favorise un sol alcalin.

- Entre 50 et 65 cm/an de pluies, les composés de calcium et de magnésium sont les bases.
- Sous 50 cm/an de précipitation, on a un sol aride ou semi-aride, le carbonate de calcium (Na_2CO_3) est le principal composé.

Le sol tend à être plus basique dans les profondeurs. En général un sol alcalin est composé de CaCO_3 à la surface, de MgCO_3 concentré un peu plus bas, de Na_2CO_3 (plus soluble) situé plus profondément. Quand Na_2CO_3 est présent, le sol a un pH de 9-10.

Une haute concentration de calcium et de carbonate de magnésium réduit la corrosion, du fait de l'augmentation du pH et de la protection due au dépôt calcaire sur le métal. Par contre, la présence d'ions chlorures augmente la conductivité du sol et forme une corrosion soluble. Lorsque sa

concentration augmente de plus de 100ppm, il y a augmentation de la corrosion. La présence de bactérie SRB (sulfate-reducing bacteria) est aussi un indicateur d'un sol corrosif.

II.3.1.2. Les paramètres indicateurs pour un sol corrosif

II.3.1.2.1. La résistivité

La résistivité d'un sol est un indicateur pour connaître le caractère corrosif du sol. Un sol avec une faible résistivité indique un fort courant local entre les sites anodiques et cathodiques sur la surface du métal et donc un plus fort risque de corrosion galvanique.

Type de sol	Caractéristique des particules	Composition chimique	Résistivité ($\Omega.cm$)
Sable	Taille des particules : fines : 0,02/0,06 mm moyennes : 0,06/0,2 mm grosses : 0,2/0,6 mm Bon drainage	SiO ₂ ,...	10000 à 500000
Gravier	Taille des particules : fines : 2/6 mm moyennes : 6/20 mm grosses : 20/60 mm excellent drainage	SiO ₂ ,...	20000 à 400000
Terreau	haute humidité mélange plastique	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ,... Espèces dissoutes : H ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HC ₃ ,...	3000 à 20000
Argile	mélange très modelable haute humidité	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ,... Espèces dissoutes : H ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HC ₃ ,...	500 à 2000
Limon	grosse argile haute humidité	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ,... Espèces dissoutes : H ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HC ₃ ,...	1000 à 2000

Tableau 5 : Caractéristiques des sols.

Les sols légers, aérés et bien drainés comme les sables et les graviers ne retenant pas l'eau possèdent les plus fortes résistivités. Ce sont les sols les moins corrosifs. En effet, la résistivité des sols décroît avec l'augmentation de l'humidité et la concentration d'espèces chimiques.

Les inox peuvent être sujets à des phénomènes de corrosion par les sols dès que la résistivité est inférieure à 7000 $\Omega.cm$ pour un sol humide et contenant des chlorures. Les sols qui ont une forte résistivité (supérieure à 20000 $\Omega.cm$), sont considérés comme moins corrosifs. Cependant les sols argileux (résistivité de l'ordre de 1000 $\Omega.cm$) sont considérés comme hautement corrosifs.

On donne comme indicateur pour la corrosivité des sols :

- Très corrosif sous 1000 $\Omega.cm$
- Agressif de 1000 à 5000 $\Omega.cm$
- Moyennement agressif entre 5000 et 10000 $\Omega.cm$
- Légèrement agressif entre 10000 et 20000 $\Omega.cm$
- Peu agressif sous 20000 $\Omega.cm$
- Pas du tout agressif entre 30000 et 100000 $\Omega.cm$

II.3.1.2.2. Le potentiel redox

La mesure du potentiel du sol peut être un indicateur pour savoir si le sol est corrosif. Le potentiel redox peut donner la probabilité de corrosion microbienne.

Sur le tableau 6, nous constatons qu'un potentiel redox élevé, dans un milieu aéré ou non, indique que le sol est non corrosif. Par contre, plus le potentiel redox est bas et moins le sol est aéré et plus le caractère corrosif s'amplifie.

Potentiel redox (V/ENH)	aération	Caractère corrosif
Négatif	Pas aéré	Extrêmement sévère
0-100	Rien à très faible	Sévère
100-200	Faiblement aéré	Modéré
200-400	aéré	Insuffisant
>400	Fortement aéré	Non corrosif

Tableau 6: potentiel redox comme indicateur du sol corrosif (p 48) [4].

Un sol corrosif est donc caractérisé par :

- Une résistivité faible inférieure à 1000Ω.cm
- Un pH très acide (0-2) ou très basique (>8.5)
- Présence d'une activité microbienne (bactéries)
- Potentiel redox faible
- Une température élevée
- Une humidité élevée.

II.3.1.3. *Inox et autre matériaux, corrosion par les sols*

II.3.1.3.1. Comportement de l'inox et de l'acier dans le sol

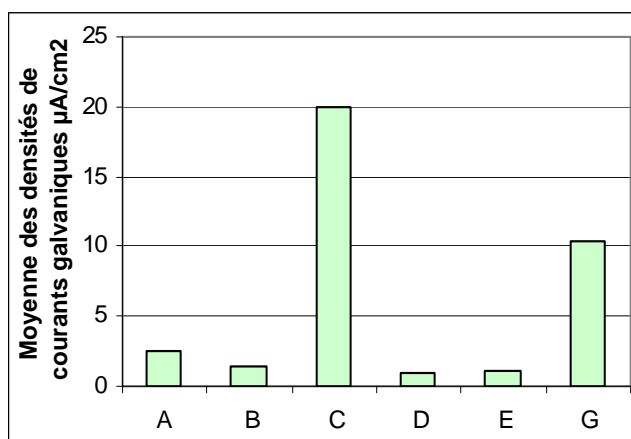
Si l'on compare les potentiels électrochimiques d'un acier doux rouillé et d'un inox type 1.4301 dans un sol considéré comme neutre, il apparaît que la différence de potentiel entre les deux n'est pas significative pour qu'une corrosion galvanique s'enclenche. Par contre, la probabilité d'une corrosion galvanique entre un inox type 1.4301 et un acier doux non corrodé est plus vraisemblable. Leur différence de potentiel commence à devenir significative (tableau 7).

Métal	E (V)
Inox type 1.4301	-0.1
Acier doux dans le ciment	-0.2
Acier doux rouillé	-0.2 à -0.5
Acier doux non corrodé	-0.5 à -0.8

Tableau 7 : potentiel de corrosion dans un sol neutre avec électrode standard Cu/CuSO₄ [4].

II.3.1.3.2. Influence du type de sols sur le couplage galvanique d'un inox type 1.4310 et du zinc

Une étude [3] a été menée pour voir l'influence du type de sol sur le couplage galvanique du zinc et de l'inox type 1.4310, pendant 4 ans. Le sol est caractérisé par sa résistivité, sa température, son pH. Des plaques d'inox ($e = 0.162$ cm) sont enterrées à 80 cm de la surface, couplées avec des électrodes en zinc (2.54 x 30.5 cm). Ils sont situés à 30 cm l'un de l'autre, et sont reliés par un fil pour assurer le couplage.



Graph 5: mesure des densités de courant galvanique entre un inox type 1.4310 et du zinc sur différents sites

site	type de sol	Précipitation (cm/an)	résistivité (ohm.cm)	T°C	pH
A	terre aride	25	10000		8.8
B	sol acide sol perméable avec importante végétation en croissance.	110	32990	13.7	5.4
C	terre argile avec faible perméabilité, localisé à 100m de l'océan.	140	660	12.3	4.3
D	zone sableuse situé à 4000m de l'océan. Le site a une luxuriante herbe	120	33550	12.4	5.6
E	site cotière à 60 m de l'océan, plage, qui est occasionnellement sous l'eau		23780	15.5	7.1
G	estuaire, qui a une luxuriante plantation et un sol avec une forte concentration de bactérie.	125	4520	13.8	5.6

Tableau 8: description des sites

D'après ces résultats, la corrosion est donc plus importante pour des sites qui présente une résistivité faible, et une précipitation plus importante. En effet, la conductivité du milieu va favoriser le courant galvanique, qui va se propager plus rapidement. De plus le site G présente des bactéries qui favorisent la corrosion et c'est une zone maritime. Les sites B et D présentent des sols avec une bonne aération qui diminue le courant galvanique. Le site E a été sous l'eau ce qui engendre une augmentation du taux d'oxygène et donc la diminution du courant galvanique.

II.3.2. Le béton

Deux phénomènes peuvent initier la corrosion des armatures en acier dans le béton [5] :

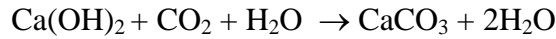
- La carbonatation du béton d'enrobage par l'adsorption du gaz carbonique contenu dans l'atmosphère
- La pénétration des ions chlorures jusqu'au niveau des armatures.

Ces agents sont fonction de l'humidité de l'humidité ambiante, de la porosité du béton et de la présence de fissures qui favorisent la diffusion des gaz ou des liquides agressifs.

II.3.2.1. La carbonatation

La carbonatation du béton par le gaz carbonique de l'air est un phénomène naturel qui n'est pas nocif pour le béton. Au cours de la prise et du durcissement, les ciments se combinent avec l'eau pour former des produits hydratés de caractère basique. Certains de ces produits KOH, NaOH et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ restent

dissous dans la solution aqueuse interstitielle du béton (dont le pH est compris entre 12 et 13). Le gaz carbonique dans l'air a tendance à se combiner avec les produits hydratés, en commençant par les bases alcalines dissoutes dans la solution aqueuse interstitielle, en particulier le Ca(OH)_2 , selon une réaction produisant du carbonate de calcium.



Le milieu basique se trouve progressivement modifié par la neutralisation de l'alcalinité du ciment pour atteindre un pH de l'ordre de 9, n'assurant plus la protection des armatures et entraînant une dépassivation de l'acier (destruction de la couche de passivation) ce qui développe la réaction d'oxydation à la surface des armatures.

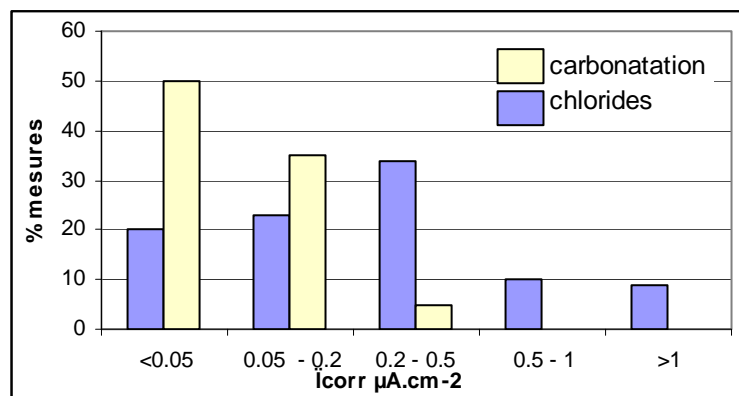
La carbonatation est liée aux différents paramètres du béton et de son environnement. En effet, plus le béton est compact, le dosage en ciment élevé, le rapport eau/ciment faible et la résistance du béton élevé, plus la progression du front de carbonatations est lente. Tout ce qui conduit à réduire la porosité du béton retarde l'échéance de dépassivation des armatures. De plus, si l'environnement est humide, la vitesse de carbonatation augmentera.

II.3.2.2. Les ions chlorures

L'action des chlorures est privilégiée en milieu maritime ou lorsque des ouvrages sont soumis au sel de déverglaçage. Les ions chlorures peuvent pénétrer par diffusion ou migrer par capillarité à l'intérieur du béton, franchir la zone d'enrobage, atteindre les armatures, dépassiver l'armature acier et provoquer des corrosions.

La vitesse de pénétration des ions chlorures dépend de la porosité du béton, du rapport eau/ciment. Lorsque la teneur en chlorures atteint un seuil de passivation, la corrosion des armatures s'amorce. Ce seuil dépend du pH de la solution interstitielle, de la teneur d'oxygène et de la teneur de la carbonatation.

II.3.2.3. Comparaison entre la carbonatation et les ions chlorures



Graph 6 : Comparaison de la densité de courant due à la carbonatation et aux ions chlorures [6].

La corrosion liée à la carbonatation excède rarement $0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ alors que l'attaque des ions chlorures peut donner un taux de corrosion de plus de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ce qui équivaut à une perte de métal de $12.5\mu\text{m}$ section perdue par an. La température peut affecter directement le taux de corrosion. Lorsque la température augmente, la résistivité du ciment diminue, car les ions deviennent plus mobiles et le sel plus soluble, on a donc une augmentation du taux de corrosion.

II.3.2.4. Application couplage galvanique inox/acier dans le béton

II.3.2.4.1. Conditions expérimentales [8]

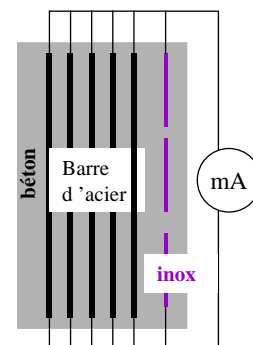
- Electrode de référence de type MnO_2
- Des échantillons de béton armé (300x170x70 mm)

Les échantillons de béton armé :

- possèdent un rapport eau/ciment = 0.5
- ne présentent aucune addition de microsilice et de cendres

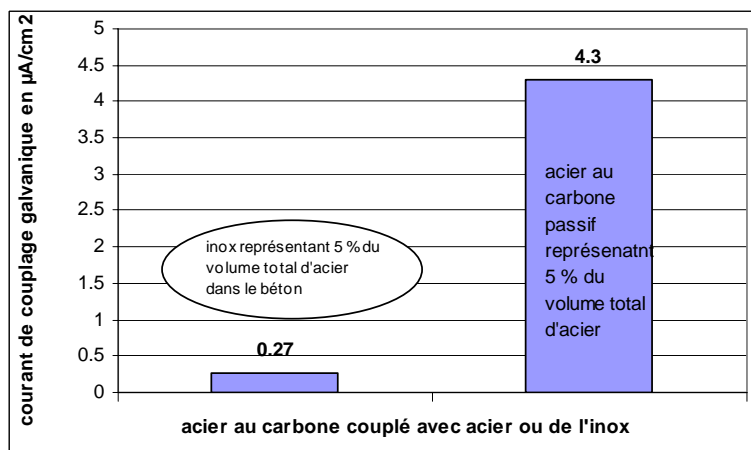
et leur structure métallique est composée soit :

- de 5 armatures où l'on couple de l'acier corrodé (actif) et de l'inox (passif) qui représente 5 à 10 % du volume de l'acier, localisé à la surface du ciment (voir schéma ci-près)
- de 5 armatures où l'on couple de l'acier actif et passif dans les mêmes proportions que précédemment.



Les échantillons sont exposés pendant 1 mois dans une solution NaCl (165g/L) avec du $Ca(OH)_2$ suivant un cycle d'exposition bien défini. En effet, pour accélérer l'incrustation des ions chlorures, leur cycle d'exposition est le suivant : 2 jours immergés dans une solution NaCl et 5 jours émergés dans une atmosphère humide.

Un courant galvanique est mesuré après initiation de la corrosion. D'après les résultats (graphe 7), le courant de couplage galvanique entre deux aciers (actif et passif) est quinze fois plus important que le couplage entre un acier corrodé (actif) et un inox (passif). Ce courant dépend du type de matériau passif.



Graphe 7 : mesure du courant galvanique entre un acier corrodé/inox, et acier actif/acier passif

II.3.2.4.2. Le couplage galvanique inox/acier dans le béton

Pour confirmer ces résultats, on se reportera au tableau 9. D'après Hunkeler, les potentiels de corrosion sont similaires dans des ciments humides sans chlorures ou carbonaté et ciment sec carbonaté ou non. Il n'y a donc pas de pile galvanique entre un acier doux et un inox.

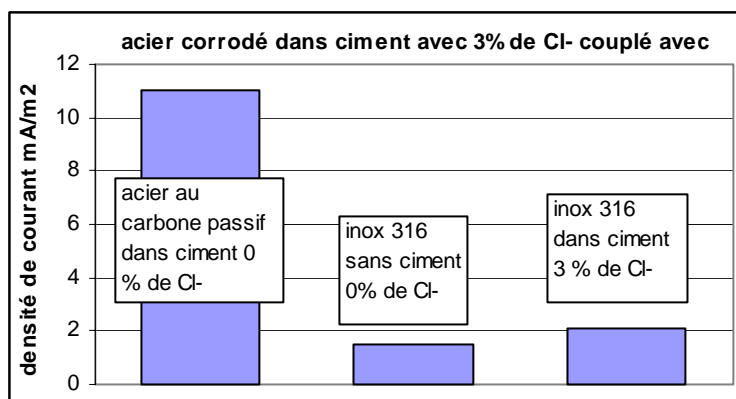
	Milieu	Potentiel du matériau en (volt/ CuSO ₄)
Acier doux	Solution Ca(OH) ₂ saturée	-1.1
	Ciment sans O ₂ saturé en eau	>-1.1
	Ciment humide contenant des chlorures	>-0.6
	ciment humide sans chlorure	-0.1 à 0.1
	Ciment humide et carbonaté	-0.3 à 0.1
	Ciment sec carbonaté ou non	0 à 0.2
Inox	Ciment humide	-0.2 à 0.1

Tableau 9: Séries galvaniques dans les bétons (source Hunkeler 1994)

II.3.2.4.3. Influence des chlorures sur les potentiels électrochimiques de l'acier et l'inox :

Des tests [7] ont été effectués, pour comparer le courant galvanique dans différents milieux entre un acier au carbone corrodé dans un ciment avec 3% de chlorure et :

- acier au carbone "état passif" dans un ciment avec 0% de chlorure
- un inox de type 316 dans un ciment avec 0 % de chlorure
- un inox de type 316 dans un ciment avec 3 % de chlorure.



Graphe 8 : mesure de la densité de courant galvanique

La corrosion galvanique entre un acier corrodé et un inox est 5 fois plus faible que celle mesurée entre un acier corrodé et un acier passif. La présence de l'inox n'accélère pas la corrosion de l'acier. Lorsque le ciment est contaminé par 3% d'ions chlorures, avec le couplage inox/acier, la corrosion est accélérée seulement de 1.4

III. Conclusion :

La corrosion galvanique est un des phénomènes les plus complexes à prévoir dans le domaine de la résistance à la corrosion des matériaux.

Pour l'éviter, le plus efficace est d'isoler électriquement entre les différents matériaux en contact.

Quand on ne peut pas éviter cette situation, voici un rappel de quelques règles de bonne gestion de la corrosion galvanique :

- 1 / Un des outils de simulation « théorique » de la corrosion galvanique consiste à prendre connaissance des valeurs de potentiel redox des métaux considérés; mais cette approche reste très limitée pour plusieurs raisons : d'une part, ces séries galvaniques sont en effet assez rares dans la littérature ; d'autre part, elles ne tiennent pas compte des rapports de surface entre les deux matériaux concernés.
- 2 / Une fois qu'on a déterminé quel métal est en polarisation cathodique, il reste à essayer de lui définir la surface la plus petite possible.

Bibliographie

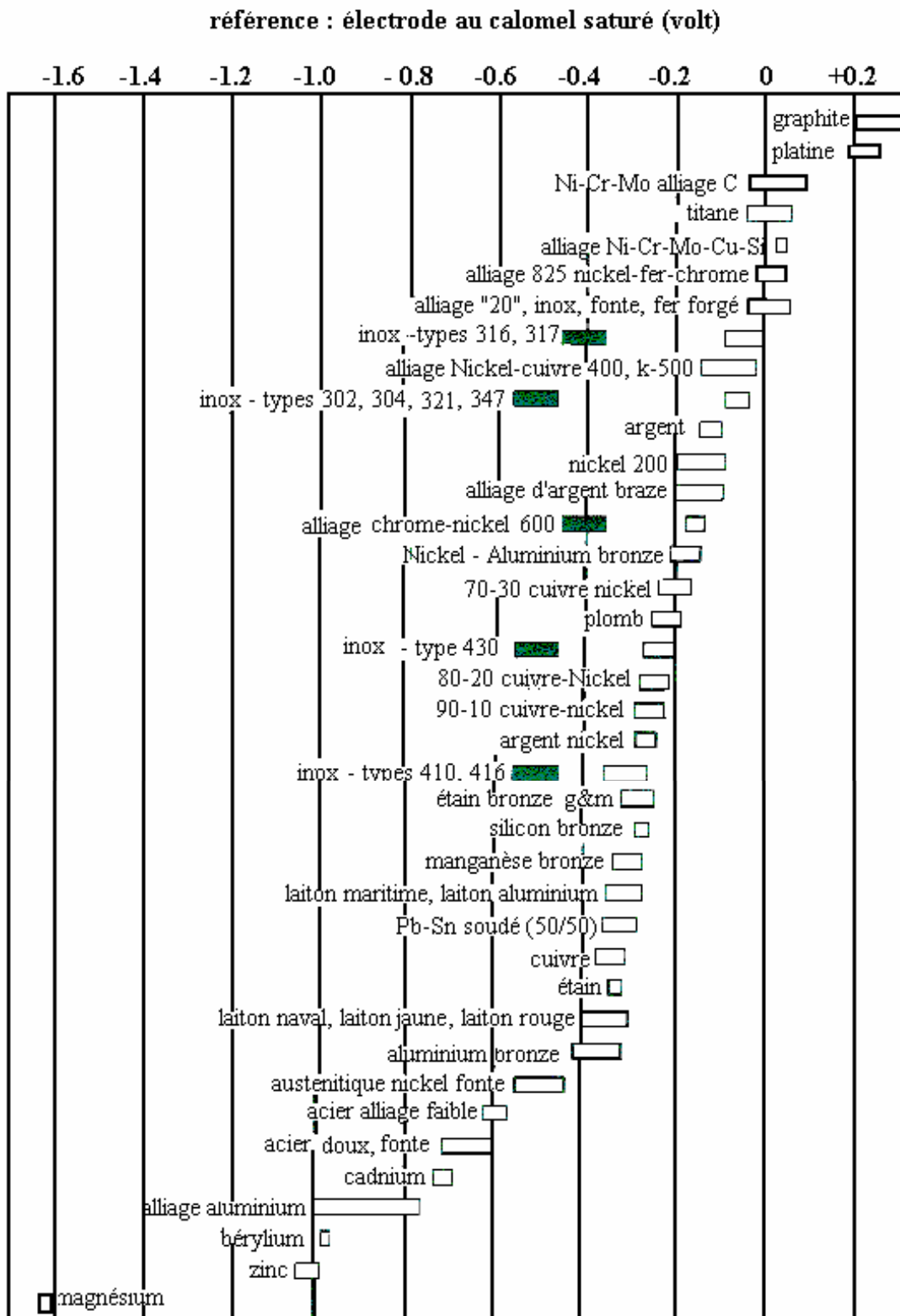
- [1]. J. B. COTTON, Dr U.R. EVANS, Dr J.C. HUDSON, T.H. TURNER, Pr H.H. UHLIG, Dr W.H.J. VERNON, "*Corrosion, Metal/Environment Reaction*", vol 1, édité par News-Butterworth, 1976. Pages 1:192-1:221 ; 2:26-2:36 ; 2:51-2:60 ; 3:21-3:30
- [2]. N. ARLT, A. BURKERT, B. ISECKE, "Edelstahl Rostfrei in Kontakt mit anderen Werkstoffen", article de Edelstahl Rostfrei, 2005.
- [3]. Harvey P. HACK, S. Mark WILHEIM, Desmond P. DOYLE, T. Edmund WRIGHT, Edward ESCALANTE, "*Galvanic Corrosion*", édité par ASTM, 1988, pages 16, 161-173 ; 193-202
- [4]. Samuel A. BRADFORD, "*Corrosion Control in Soils*", édité par CASTI, ASTM, 2002, pages 1-67.
- [5]. Aldo BENANI, Christophe BOURGIN, Eric CHAUVEAU, P.J. CUNAT, "*Béton armé d'inox, le choix de la durée*", collection Technique CIM Béton 2004, pages 7-32.
- [6]. John P. BROOMFIELD, "*Corrosion of steel in concrete*", édité par E&FN Spon, 1997, page 71
- [7]. F. HUNKELER, Y. SCHIEGG, University Nürberger, University of Stuttgart, "*Corrosion in reinforced concrete structures*", édité par Hans Böhni, 2005, pages 145-153.
- [8]. A. KNUDSEN, F.M. Jensen, O. KLINGHOFFER, T. SKOVSGAARD, "*Cost-effective Enhancement of Durability of Concrete Structures by Intelligent Use of Stainless Steel Reinforcement*", Conference on Corrosion and Rehabilitation Concrete Structure, Florida, décembre 8-11 1998.
- [9]. Eric CHAUVEAU, "*Rond à béton inox*", Note bibliographique d'Ugitech

Annexe

Comparaison de la corrosion entre différents milieux [1]

corrosion atmosphérique		corrosion terrestre		corrosion de l'eau de mer	
acier doux		acier doux Fe-2Cr		acier doux	
temps d'exposition (année)	taux de corrosion moyen (mm/an)	temps d'exposition (année)	taux de corrosion moyen (mm/an)	temps d'exposition (année)	taux de corrosion moyen (mm/an)
5	0.12	5	0.045	0.5	0.15
10	0.08-0.09	10	0.031	1	0.13
15	0.087	13	0.029	4	0.11

Annexe : potentiel de corrosion des métaux en milieu marin



Mesure dans la mer, de 5 à 30°C, 2.4 à 4.0 m/s pendant 5 à 15 jours
 Les boîtes noires représentent le comportement actif d'un alliage actif/passif