

9. CORROSION

9.1. Introduction

La corrosion, du latin ‘‘corrodere’’, signifie ronger, attaquer. C'est une destruction non voulue des métaux sous l'action de milieux corrosifs (agents atmosphériques ou réactifs chimiques). Après attaque, les métaux ont tendance à retourner à leur état primitif d'oxyde, sulfure, carbonate etc., plus stable par rapport au milieu considéré et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés.

En service les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux ; comme il a été déjà mentionné ci-dessus le processus de la corrosion entraîne une destruction des matériaux métalliques. Ce phénomène a pris de nos jours une importance considérable, étant donné l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne.

Les métaux se distinguent des autres matériaux par un ensemble de propriétés avantageuses tels que bonne ductilité, résistance élevée à la traction, résistance aux hautes températures, bonne conductibilité électrique et thermique, grande facilité de mise en oeuvre etc. Leurs inconvénients est leur instabilité au contact de l'air et de l'eau ce qui diminue leur résistance à la corrosion et à l'usure, c'est à dire leur durabilité. Mais pour mieux remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue on emploie des techniques de protection adéquates contre la corrosion. L'emploi de nouveaux matériaux résistant à la corrosion ont fait l'objet d'un grand nombre de recherche ces dernières années.

Au point de vue économique la corrosion est d'une importance primordiale. On estime par exemple que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde. Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion.

Le remplacement des équipements et matériel corrodés constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations.

Les coûts annuels imputables à la corrosion et à ses conséquences s'élèvent à plusieurs milliards de dollars par an dans la plupart des pays industrialisés. Aux Etats-Unis, les pertes occasionnées par la corrosion sont évaluées à plus de 7 milliards de dollars.

La corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques et elle touche tous les domaines de l'économie du circuit intégré au pont en béton armé. L'évaluation des pertes dues à la corrosion doivent prendre en considération

- Les pertes directes : remplacement des matériaux et équipements corrodés.
- Les pertes indirectes : réparation, pertes de production.

- Les mesures de protection : utilisation de matériaux plus résistants à la corrosion et plus chers, de revêtement et de protection cathodique

- Les mesures de préventions surdimensionnement des structures porteuses inspection, entretien.

Les pertes directes ne représentent donc qu'une partie des coûts de la corrosion Elles sont souvent inférieures aux pertes indirectes.

Par exemple, si l'on doit arrêter une machine ou un équipement dont l'un des éléments constituant est corrodé, le prix de ce dernier est dérisoire par rapport aux pertes de gain dues au manque de production.

L'emploi des matériaux plastiques ou composites dans les différentes branches d'industrie ont trouvés une grande importance chez les utilisateurs, car ces matériaux résistent bien à la corrosion et n'exigent aucun revêtement de protection.

9.2. Différents processus de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement. La corrosion jusqu'à ce jour n'est pas complètement éclairée et cela est expliqué par les essais de laboratoire qui ne permettent pas de prévoir avec certitude le comportement d'un métal ou d'un alliage donné lorsqu'il exposé à la corrosion et de même il n'y a pas de métal résistant, d'une manière générale un métal résiste à la corrosion dans des conditions bien déterminées.

En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

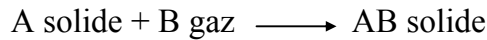
- Corrosion chimique (sèche).
- Corrosion électrochimique (humide).
- Corrosion biochimique.
- Corrosion accompagnée d'érosion (mécanique).

9.2.1. Corrosion chimique (sèche)

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse. Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec le milieu ambiant sans présence d'électrolyte. Donc la corrosion purement chimique ne fait donc pas intervenir le passage d'un courant électrique, un flux électronique cesse, car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement.

L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides (anhydride carbonique CO_2 et sulfureux SO_2 , hydrogène sulfureux H_2S etc.) ce sont les agents corrosifs mais le plus souvent c'est le CO_2 . On admet que la formation de la rouille est alors la résultante de l'action de tous ces corps, mais il faut qu'un acide soit présent, même en protection faible pour que l'attaque puisse se produire.

L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :



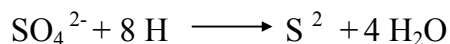
Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, puisque le plus souvent elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme corrosion chimique l'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un seul fondu ou par une solution aqueuse (Al dans CCl_4) l'exemple de la corrosion sèche en atmosphère oxydante à haute température.

9.2.2. Corrosion biochimique

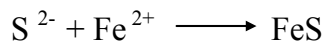
C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types.

a. Chimique par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et déterminé par la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

b. Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes.



c. Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains constituants du milieu ambiant par des bactéries. Il en résulte la formation de piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène.

9.2.3. Corrosion avec érosion, avec frottement et par cavitation

Dans ce cas les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu à la surface de métal. Ils ralentissent en général la vitesse de la corrosion. Cette couche peut être éliminée en certains points par abrasion du métal due au mouvement du liquide lui-même ou bien à celui des particules solides qu'il contient, il y a accélération de la corrosion. Il en est de même lorsque deux pièces se déplacent l'une par rapport à l'autre (frottement).

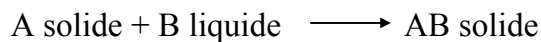
La corrosion par cavitation est due à la présence de bulles de vapeurs qui se forment dans une canalisation, ou au voisinage d'une pièce tournante lorsque par suite de l'augmentation locale de la vitesse du liquide où la pression statique devient inférieure à la tension de vapeur du liquide, il en résulte un violent martèlement de la surface métallique et

une destruction locale du film de corrosion protecteur, la corrosion peut donc se développer à nouveau.

9.2.4. Corrosion électrochimique

C'est le phénomène de corrosion le plus important et elle se manifeste lorsque le réactif est un liquide ou lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition.

L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Pour une corrosion électrochimique on a :



En général il n'existe pas un métal idéalement pur, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent de celui de la matrice. C'est à dire les métaux ne sont pas monphasés lorsqu'ils sont plongés dans le réactif.

Même pour un alliage, si ces éléments d'addition sont en solution solide, on ne peut pas les considérer comme parfaitement monphasés, car ils présentent toujours des inclusions. oxydes, sulfures etc. ou bien des régions écrouis.

Donc les légères différences de propriétés chimiques ou physiques entre les différentes parties du métal déterminent une électrode composite (cellule électrochimique) qui contient des micro-cathodes et des micro-anodes en court-circuit, c'est à dire formant des couples électriques (piles).

Lorsqu'une électrode composite est plongée dans un électrolyte, ce qui est toujours réalisé, elle est donc le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodes sont attaquées avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant débité par les piles locales.

Exemples d'électrodes composites :

Le fer contenant des inclusions de sulfure de fer, le fer représente la cathode de la pile, le potentiel de corrosion ainsi que le courant de corrosion seront élevés dans le cas où la teneur en sulfure de fer est grande et plus le potentiel de corrosion de l'électrode devient plus négatif.

Le deuxième exemple est celui de l'acier laminé, recouvert d'une couche d'oxyde, en général, cette couche n'est pas parfaitement continue, si bien qu'en certains points l'acier est à nu, l'oxyde constitue la cathode de la pile d'acier et l'acier représente l'anode. Plus la surface d'acier exempte d'oxyde est grande et plus l'intensité du courant de corrosion est élevée. Si la surface des anodes est très petite, il est possible que localement la densité de courant soit très élevée et qu'ainsi une piqûre se développe rapidement en profondeur ; par contre si la surface des anodes est grande, bien que la quantité de métal attaqué soit élevée, la diminution de l'épaisseur de la pièce pourra être faible en chaque point.

Dans le premier cas, le métal pourra être percé localement, alors que dans le second cas la corrosion, répartie sur une surface plus grande, permettra une utilisation plus longue de la pièce.

9.3. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que les :

- facteurs définissant les modes d'attaque,
- facteurs métallurgiques,
- facteurs définissant les conditions d'emploi,
- facteurs dépendant du temps.

Tous ces facteurs sont représentés sur le tableau suivant :

— Facteurs de la corrosion.

<i>Facteurs définissant les modes d'attaque</i>	<i>Facteurs métallurgiques</i>	<i>Facteurs définissant les conditions d'emploi</i>	<i>Facteurs dépendant du temps</i>
<ul style="list-style-type: none"> — concentration du réactif — teneur en oxygène — pH du milieu — additions d'inhibiteurs — température — pression 	<ul style="list-style-type: none"> — composition de l'alliage — procédé d'élaboration — impuretés — traitements thermiques — traitements mécaniques — additions protectrices 	<ul style="list-style-type: none"> — état de surface — forme des pièces — sollicitations mécaniques — emploi d'inhibiteurs — procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> — vieillissement — tensions mécaniques — température — modification des revêtements protecteurs

Dans ce chapitre nous allons insister sur quelques uns d'entre eux :

9.3.1. Concentration du réactif et présence d'O₂, Ph

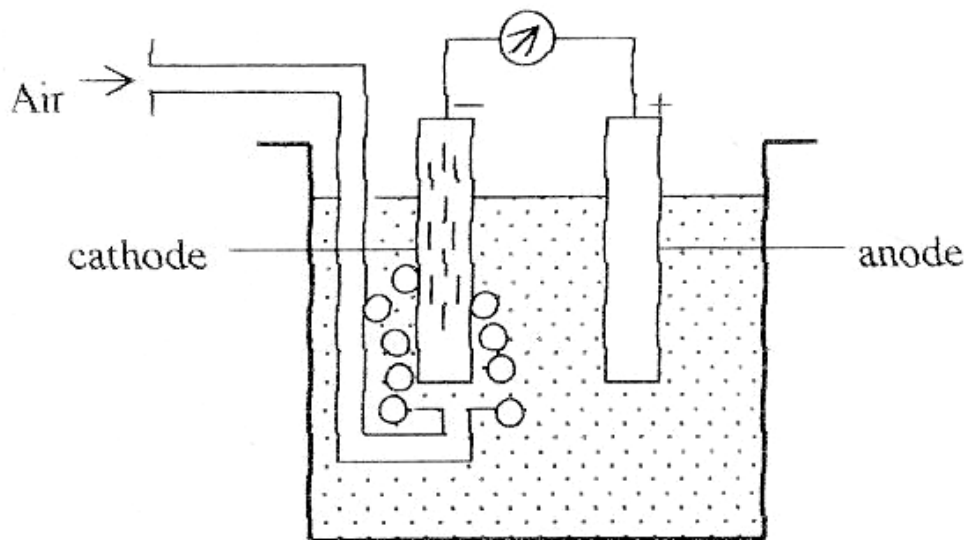
Le milieu corrodant dans lequel baigne le métal agit d'abord par sa nature même (acide, basique, salin) et aussi par la pression, concentration, pureté, température, viscosité, état de repos ou d'agitation. On ne peut pas savoir, à priori, si l'augmentation de la concentration d'un réactif favorise ou au contraire diminue la vitesse d'attaque d'un métal. Ainsi l'attaque du zinc est plus grande dans une solution aqueuse NaCl de titre N/10 que dans une solution de titre N/10.000, par contre le fer est attaqué dans une solution normale d'acide nitrique, alors qu'il ne l'est pas dans une solution 12N par suite de la passivation du métal.

La concentration en oxygène dissous du milieu corrodant influe aussi sur le phénomène de corrosion, cela est expliqué par l'effet connu sous le nom « effet EVANS », dont l'attaque

d'un métal par une goutte saline est plus importante au centre de la goutte où la teneur en oxygène est plus faible que sur les bords de la goutte où la teneur en oxygène dissous est plus grande.

L'effet de EVANS peut être aussi expliqué si on considère deux électrodes identiques d'un même métal (Fer) plongées dans une solution de NaCl. Lorsqu'on met en court-circuit ces électrodes on constate qu'aucun courant ne circule en raison de la symétrie du système.

Lorsqu'on envoie un courant d'air sur l'une des électrodes, on constate que le système se transforme en pile dont l'électrode non aérée constitue l'anode et elle se corrode voir (fig. 1).



(Fig. 1) : Principe de l'électrode à oxygène

D'une manière générale, dans un milieu non uniformément aéré, ce sont les sites les moins aérés qui jouent le rôle d'anode, on peut montrer que dans la zone la plus oxygénée, il y a une réaction de réduction :

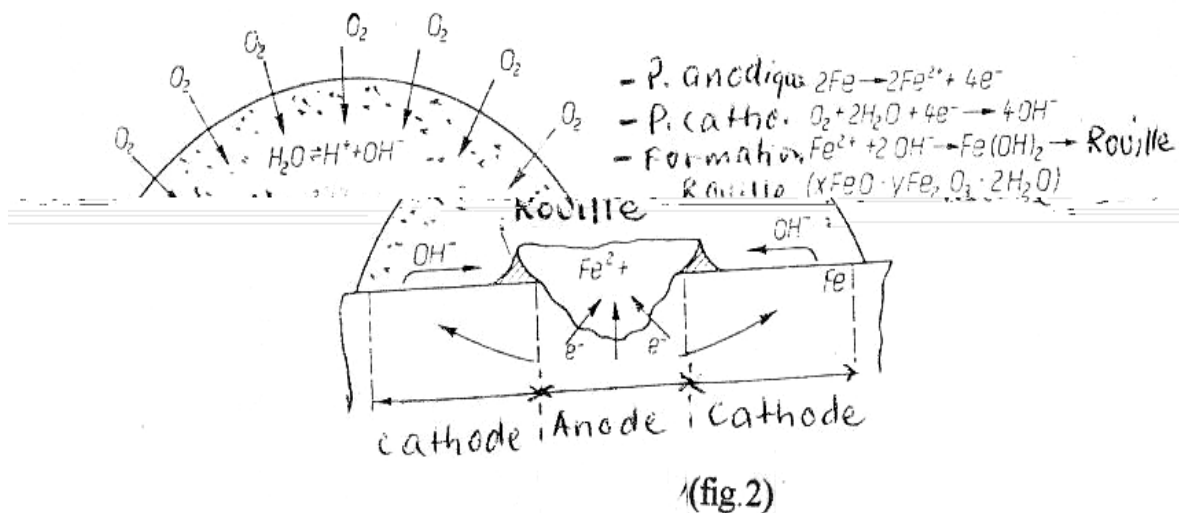


alors que dans la zone la moins oxygénée, il y a une dissolution du métal :



L'effet d'oxygène (effet d'EVANS) expliqué par ces deux équations permet de comprendre l'expérience de la goutte d'EVANS qui caractérise le cas typique de la corrosion par piqûres.

L'expérience consiste à déposer sur une plaque de fer bien décapée, une goutte de solution aqueuse de NaCl à 3%. On admet que la zone du métal située à l'interface goutte-métal est localisée au centre de la goutte subit une attaque et s'entoure d'un anneau de rouille (fig. 2).



Dans cette expérience la zone attaquée représente l'anode et la périphérie en présence de l'électrolyte aéré représente la cathode.

9.3.2. Diagramme potentiel - pH de Pourbaix

Les nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent du pH de la solution. Pourbaix a établi des diagrammes potentiel-pH qui délimitent différents domaines dans lesquels (fig. 3) :

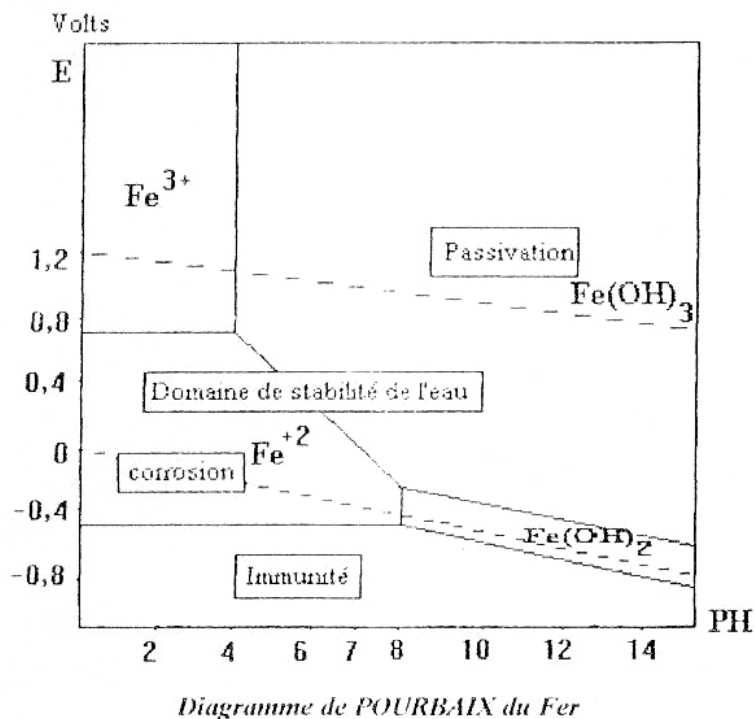


Fig.3

- **Corrosion** : le métal est corrodé, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble.
- **Passivité** : le métal est susceptible de passiver. Le produit de corrosion est un solide insoluble susceptible de protéger le métal. La passivation du métal ne peut pas être observée si le produit solide de la corrosion n'isole pas parfaitement le métal du réactif.
- **Immunité** : le métal est stable vis-à-vis du réactif (aucune réaction n'est thermodynamiquement possible).

Pour utiliser avec profit ces diagrammes, on doit bien connaître les conditions dans lesquelles ils sont valables. Ces diagrammes sont établis par le calcul, à partir de données de la thermodynamique, ils font intervenir toutes les réactions auxquelles peuvent participer tous les composés susceptibles de se former. Ils sont établis à 25°C pour les corps supposés purs et ne sont donc pas applicables aux alliages. Le réactif est de l'eau pure. On admet que le métal est corrodable si la quantité qui peut être dissoute dans l'eau est au moins à 10^{-6} at g/l (0,06 mg/l pour le fer).

Le pH indiqué en abscisse des diagrammes est celui qui existe au contact de la surface métallique. Etant donné leur nature thermodynamique, ces diagrammes ne font intervenir aucune considération de cinétique. Or les phénomènes de corrosion ne se développent que très rarement suivant un processus réversible. Ces diagrammes sont utilisés en particulier pour tout ce qui concerne la protection électrochimique du fer.

Le diagramme de Pourbaix représenté sur la figure 132 indique qu'au dessous de la droite a, l'eau se décompose avec un dégagement d'hydrogène, avec un dégagement d'oxygène au dessus de la droite b entre les droites a et b, l'eau est thermodynamiquement stable.

Dans ce diagramme on peut distinguer trois domaines :

- **Domaine de corrosion** : Les formes d'oxydation du métal sont des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$).
- **Domaine de passivité** : Eventuellement les formes d'oxydation du métal sont des oxydes (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) qui peuvent être protecteurs.
- **Domaine d'immunité** : La forme stable est le métal plus précisément La concentration molaire volumique des ions en équilibre y est inférieure à une valeur déterminée

9.3.3. Influence de l'état de surface

L'état de surface des pièces joue un rôle très important sur le comportement du métal vis-à-vis de la corrosion, car la corrosion étant le résultat de l'action que développe à la surface du métal un liquide ou un gaz. Le degré de finition, les trous, les rayures servent souvent d'amorce à la corrosion qui se développe facilement. Il semble aussi que l'orientation

de la surface dans le milieu corrodant joue aussi un rôle, ainsi que le rayon de courbure des pièces.

Ils existent quatre groupes principaux caractérisant l'état de surface.

9.3.3.1. Caractéristiques cristallographiques

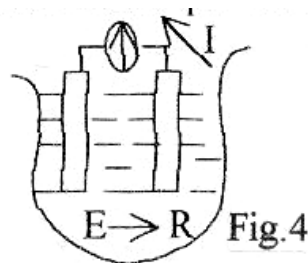
Ils s'agit du type de structure à l'échelle du réseau, de la grosseur du grain (plus le grain est fin plus l'attaque est faible), du degré de perfection résultant des conditions d'élaboration.

Concernant la structure, un atome situé à la surface échange avec ses voisins des liaisons plus fortes que lorsqu'il est au cœur du métal, donc les atomes de surface ont tendance à échanger de nouvelles liaisons avec les atomes ou les molécules étrangères de façon à rétablir l'équilibre du champ de forces auquel il est soumis.

Lorsque la grosseur des grains est grande, l'influence des différents cristaux peut se manifester dans le cas d'un métal polycristallin, les joints de grains qui possèdent une plus haute enthalpie libre que le réseau, constituent une région où la corrosion peut se développer de façon préférentielle.

Le degré de perfection du réseau cristallin intervient également dans le phénomène de corrosion.

Les régions écrouies d'un métal s'attaquent plus facilement que celles qui sont recristallisées. Le sens du courant dans une pile constituée par deux éprouvettes d'un même métal, l'une écrouie (E) et l'autre recristallisée (R) (fig. 4) :



Le polissage d'une surface métallique par un abrasif même très fin a pour effet d'écrouir le métal

La présence de tensions internes dues par exemple à des déformations permanentes à froid peut rendre la pièce attaquable par certains agents chimiques.

9.3.3.2. Caractéristiques physico-chimiques

Il est très rare que le réactif soit directement en contact du métal sauf vraisemblablement dans le cas de l'or ou du platine. Dès que la température devienne ordinaire, il se produit en général sur le métal des phénomènes d'adsorption physique ou chimique, il en résulte qu'il existe presque toujours à la surface des métaux un film de nature variable et dont l'épaisseur peut aller de quelques angströms à quelques centaines d'angströms.

L'aluminium se recouvre spontanément à l'air d'une couche d'alumine dont l'épaisseur est de l'ordre de 0,1 μm lorsqu'une couche étanche et continue recouvre le métal ou l'alliage, il existe une barrière entre le métal et le réactif. Elle peut se produire spontanément dans le milieu considéré, ou encore par polarisation anodique en portant le métal dans un domaine de potentiel bien défini, on dit que le métal est passif. Cette passivation peut également intervenir quand on ajoute, à faible concentration dans le réactif, un corps appelé inhibiteur de corrosion. Donc les modifications des caractéristiques physico-chimiques de la surface métallique conduisent à la formation d'un film continu et étanche permettant d'assurer une protection de la surface contre la corrosion dans le milieu considéré. Elles sont très utilisées en pratique.

9.3.3.3. Caractéristiques chimiques

Les impuretés du métal constituent des centres d'attaque privilégiés. La vitesse d'attaque dépend de leur état. Donc un métal contenant des atomes étrangers s'attaque plus rapidement dans un réactif chimique donné que le même métal pris à un degré de pureté élevé. Le présence d'une soudure favorise également l'attaque du métal.

9.3.3.4. Caractéristiques micro-géométriques

En effet les pointes ont une réactivité plus grande que les régions planes et d'autre part les irrégularités superficielles augmentent la surface du métal au contact du réactif. Donc la quantité du métal attaquée est plus importante que si la surface était plane, même si en chaque point la réactivité est la même. De plus les creux peuvent être le siège de phénomènes de corrosion par différence de concentration en oxygène de réactif.

9.4. Cellule électrochimique (pile de corrosion)

Lorsque deux parties d'une surface métallique possédant un potentiel électrique différent, elles peuvent former une cellule électrochimique que l'on appelle aussi pile de corrosion.

La différence de potentiel résulte d'une hétérogénéité du matériau (différentes phases, joints de grains, inclusions, ségrégations) ou le l'environnement (aération, pH, convection, température). En général on peut définir une cellule électrochimique comme étant un système comprenant deux électrodes (appelées l'une anode et l'autre cathode), plongées dans un électrolyte. Pour prendre un modèle simple on considère une cellule électrochimique à deux électrodes (deux métaux A et B) dont les surfaces sont égales selon (fig. 5).

En l'absence de contact électrique c'est à dire lorsque les deux métaux sont isolés électriquement l'un de l'autre, ils prennent les potentiels de corrosion par rapport à la solution E_{corA} et E_{corB} .

On suppose que E_{corB} soit plus négatif que E_{corA} ($E_{\text{corB}} < E_{\text{corA}}$). Pour qu'il y ait corrosion, il faut qu'il y a un courant qui circule dans le circuit extérieur de la cathode vers l'anode. Dans notre cas B constitue l'anode de la pile, car B possède une charge négative plus élevée que celle de A et A constitue la partie cathode de la pile.

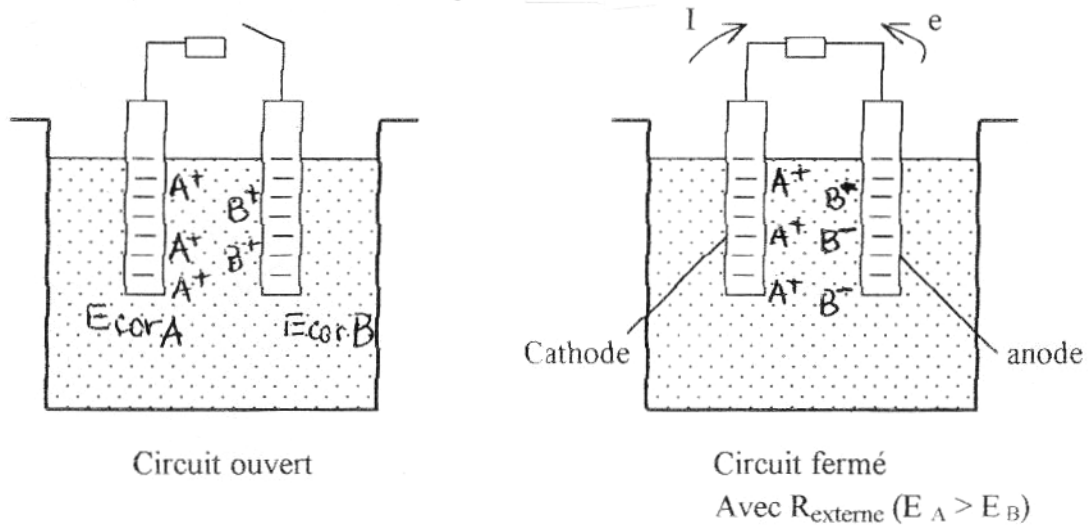


Fig.5)

Dès qu'un contact est établi entre les deux électrodes un courant I appelé courant externe passe du pôle positif (A) au pôle négatif (B) et les électrons circulent dans le sens opposé c'est à dire ils vont emprunter le circuit extérieur de B vers A, donc le potentiel de A va devenir plus négatif tandis que le potentiel de B deviendra moins négatif. Il en résulte que les cations de A ne pourront plus passer en solution si bien que A qui constitue la cathode de la pile sera protégée cathodiquement.

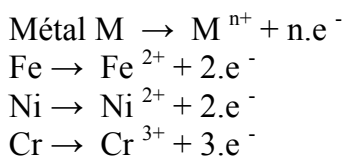
De même que le courant anodique proportionnel à la vitesse de corrosion augmente sur l'électrode B simultanément, il diminue sur l'électrode A, en revanche, le courant cathodique diminue sur l'électrode B et augmente sur l'électrode A.

Dans les piles le corrosion, le courant anodique de l'électrode A s'avère souvent négligeable tout comme le courant cathodique de l'électrode B. Formellement une pile de corrosion se traite comme une électrode mixte subissant une corrosion uniforme à une différence près. Les surfaces anodiques et cathodiques ne sont pas toujours égales. Si les courants partiels anodiques et cathodiques sont toujours équivalents en intensité, leur densité diffère en fonction du rapport des surfaces

Remarques concernant les électrodes et électrolytes :

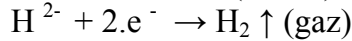
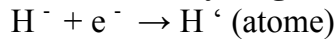
Une confusion apparaît souvent dans l'utilisation des termes anode et cathode et du signe que l'on doit leur attribuer. Par convention on distingue :

L'anode : comme étant l'électrode dans laquelle l'oxydation a eu lieu et d'où partent des cations dans la solution ou encore à partir de laquelle sont libérés les électrons, elle se charge donc négativement et on lui attribue le signe négatif (-).

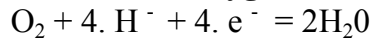


La cathode : c'est l'électrode d'où partent les anions ou encore la partie où arrivent les électrons libres par l'anode. On lui attribue le signe positif (+). Généralement la cathode ne s'oxyde pas (ne se corrode pas). Différents types de réactions cathodiques pouvant exister dans la corrosion métallique :

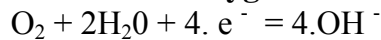
Evolution d'hydrogène :



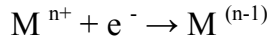
Réduction d'oxygène dans les solutions acides :



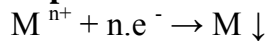
Réduction d'oxygène dans les solutions neutres, alcalines :



Réduction des ions d'un métal :



Dépôt de métal :



Dans une pile, l'anode est le pôle positif alors que dans la cellule d'électrolyse l'anode est le pôle négatif..

L'électrolyte : c'est le nom donné à la solution dans laquelle sont plongées l'anode et la cathode, l'électrolyte est un conducteur d'électricité.

La connexion électrique : L'anode et la cathode doivent être connectées électriquement pour permettre au courant électrique de passer dans la cellule de corrosion (dans le cas où l'anode et la cathode font partie du même métal une connexion physique n'est pas nécessaire). Donc il y a quatre composants pour former une base d'une cellule électrochimique (corrosion humide). L'enlèvement de l'un des quatre constituants aboutira à l'arrêt de la réaction de corrosion. Dans une cellule électrochimique, on peut mesurer la différence de potentiel entre l'anode et la cathode par l'insertion d'un voltmètre.

On peut représenter le comportement d'une pile de corrosion par un circuit électrique équivalent (fig. 6).

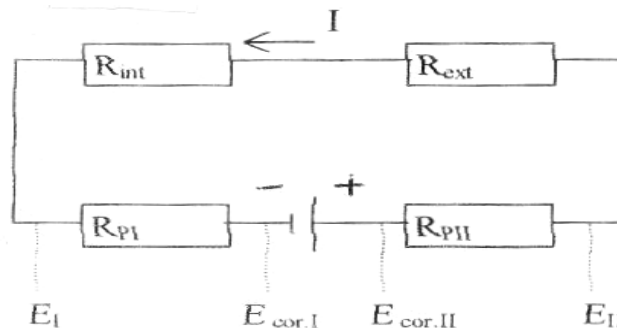


Fig.6

La différence des potentiels de corrosion entre les deux électrodes représente une source de tension atteignant une valeur de :

$$\Delta E_{\text{corr}} = E_{\text{corr II (B)}} - E_{\text{corr I (A)}}$$

La résistance aux interfaces électrodes-électrolyte, due aux réactions d'électrodes, correspond à deux résistances non ohmiques.

$$R_{PI} = \left(\frac{dE}{dI} \right)_I \quad R_{PII} = \left(\frac{dE}{dI} \right)_{II}$$

Leur valeur varie donc avec le courant. La résistance ohmique R_{int} représente la résistance interne due à l'électrolyte entre les deux électrodes.

Quant à la résistance ohmique R_{ext} elle traduit la résistance externe provenant des conducteurs électriques du circuit.

Selon la figure 6, la différence de potentiel : $\Delta E = E_{II} - E_I$ qui s'établit dans une pile de corrosion correspond à l'équation :

$$\Delta E = I.R = I.(R_{\text{int}} + R_{\text{ext}})$$

où I représente le courant externe.

Si $(R_{\text{int}} + R_{\text{ext}}) = \infty$, alors $I = 0$, on obtient ainsi : $\Delta E = \Delta E_{\text{corr}} = E_{\text{corr II}} - E_{\text{corr I}}$

Cela signifie qu'une pile de corrosion ne peut exister que dans la mesure où les deux parties d'une même structure métallique sont connectées par un électrolyte et par un matériau conducteur, dans le cas contraire chaque électrode corrode indépendamment.

Si $(R_{\text{int}} + R_{\text{ext}}) = 0$, la différence de potentiel devient également nulle et par conséquent les deux électrodes ont un potentiel équivalent ($E_I = E_{II}$), cela signifie qu'un court-circuit est établi, ce qui est irréalisable en pratique, car la résistance de l'électrolyte n'est jamais nulle.

Dans une pile de corrosion le courant externe vaut :

$$I = \frac{\Delta E_{\text{corr}}}{R_{PI} + R_{PII} + R_{\text{int}} + R_{\text{ext}}} = \frac{E_{II} - E_I}{R_{\text{int}} + R_{\text{ext}}}$$

Le courant qui passe entre l'anode et la cathode dépend de l'ensemble des éléments du circuit, mais dans les situations réelles on ne connaît généralement pas la valeur exacte de ces éléments, les paramètres R_{PI} et R_{PII} varient en fonction de la densité de courant et de la cinétique des réactions.

En outre, la valeur de R_{int} dépend de la géométrie du système. Son évaluation nécessite, dans la plupart des cas, un calcul complet de la distribution du potentiel entre les électrodes

9.5. Potentiel d'électrode dans les cellules électrochimiques

9.5.1. Potentiel d'une électrode (potentiel d'équilibre)

Généralement un conducteur électronique comme le cuivre ou le platine, en contact avec un électrolyte est appelé électrode. En électrochimie par contre le terme électrode désigne également une réaction de transfert de charge (oxydation ou réduction) appelée réaction d'électrode, telle que l'électrode d'hydrogène ($2H^+ + 2.e^- = H_2$), ou celle de cuivre.

Le potentiel d'équilibre est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels. Il est appelé aussi potentiel réversible et il présente la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution à l'équilibre.

Le potentiel d'électrode ne peut se mesurer dans l'absolu, car on ne mesure qu'une différence de potentiel entre deux électrodes formant une pile galvanique.

La (fig. 7) représente les niveaux de potentiel électrique dans une pile. La tension mesurée aux bornes de cette pile vaut :

$$u = E_m'' - E_m'$$

avec E_m'' potentiel électrique du métal M''

et E_m' potentiel électrique du métal M'

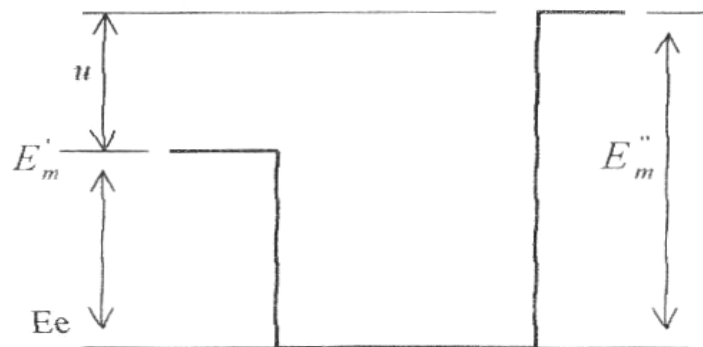


Fig. 7

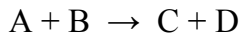
Le potentiel électrique de l'électrolyte n'est pas accessible et il n'y a aucune information sur les différences de potentiel aux interfaces électrode-électrolyte.

Le potentiel peut être calculé en utilisant la relation de NERNST, pour cela, on applique la thermodynamique des réactions de corrosion, laquelle est depuis plusieurs années utilisée dans

L'étude de la corrosion est basée sur l'étude de la variation de l'énergie libre (AG) accompagnant les réactions de corrosion. AG est la différence entre l'énergie libre du métal et de son produit de corrosion. L'important est le signe de AG et non sa grandeur :

Si $AG < 0$: la corrosion est possible.

Si on considère la réaction entre deux réactants A et B, selon la réaction, on aura le produit C+D tel que :



Et comme profil d'énergie pour cette réaction, on aura (fig. 8) :

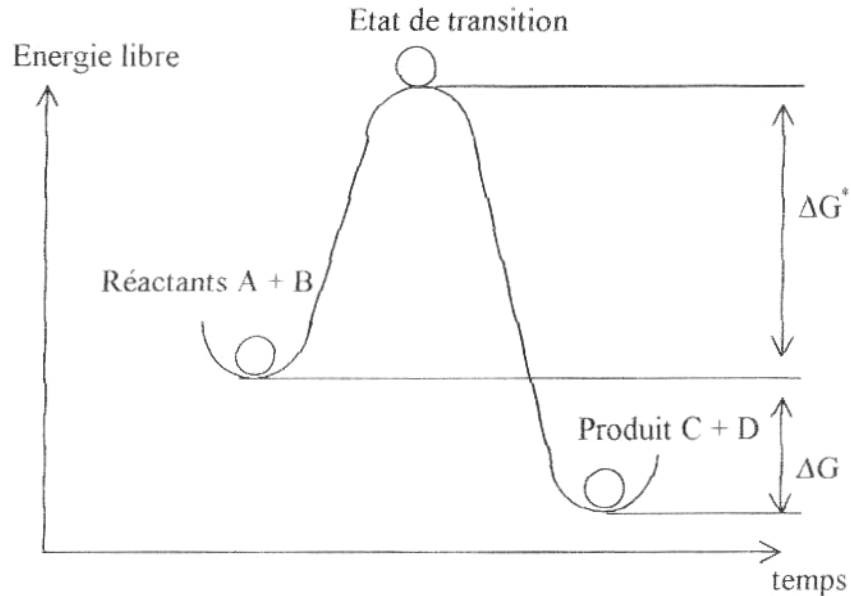


Fig.8

Selon le graphe, les atomes doivent surmonter cette barrière avant de se corroder et pratiquement une énergie supplémentaire est exigée pour accomplir ce phénomène. La variation de l'énergie sera :

$$\Delta G = \Delta G' + RT \cdot \ln \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

- $\Delta G'$ énergie libre d'activation (standard).
- R : constante des gaz (8,3143 j/mole $^{\circ}$ K).
- T : température en $^{\circ}$ K (298 $^{\circ}$ K condition standard).
- ΔG : différence d'énergie entre celle des réactants (A + B) et celle du produit (C + D).
- [A].[B] : activités des parties oxydées.
- [C].[D] : activités des parties réduites.

Le changement de l'énergie libre qui accompagne chaque réaction en terme de la différence du potentiel et de la charge transportée sera :

$$\begin{aligned} \Delta G_{ox} &= nFE \quad (\text{réaction anodique}). \\ \Delta G_{red} &= -nFE \quad (\text{réaction cathodique}). \end{aligned}$$

- E : potentiel mesuré.

- F : constante de Faraday (18500 C/mole), (chargé transportée par une mole).
- n : nombre d'électrons qui participent dans la réaction.

Dans les conditions standard, on peut écrire :

$$\Delta G^* = \pm nFE^\circ \text{ où } E^\circ : \text{ potentiel standard d'électrode.}$$

$$\Delta G_{\text{tot}} = (AG_{\text{ox}} + AG_{\text{red}}) < 0 \Rightarrow \text{corrosion possible.}$$

Remplaçons dans la première équation AG et AG*

$$nFE = nFE^\circ + RT \log K \text{ avec } K = \frac{[C].[D]}{[A].[B]}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K$$

Cette équation est connue comme l'équation de NERNST, à la température de 25°C. Cette relation peut s'écrire, (remplaçons R, T, f et ln par log) :

$$E = E^\circ + \frac{0,058}{n} \log K$$

L'équation de Nernst s'applique à une réaction d'électrode à l'équilibre. Elles sert à calculer son potentiel standard en fonction des activités et de la température. Pour la réaction d'électrode de cuivre on a :

$$E = 0,340 + \frac{0,058}{2} \log a_{\text{Cu}^{2+}}$$

En pratique pour simplifier le problème, on remplacera l'activité par la concentration (activité = facteur d'activité (=1) x concentration). Cette hypothèse est valable tant que la concentration des ions Cu^{2+} est faible. Pourtant même à des concentrations plus élevées, l'erreur introduite sur le potentiel par cette simplification reste en général faible.

9.5.2. Potentiel de corrosion

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné, il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales telles que la nature, la concentration et la température du réactif, mais aussi l'état de surface du métal. La réaction électrochimique n'est plus réversible puisque la nature de l'interface métal-solution varie avec le temps, cependant le potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif.

9.6. Classification électrochimique des métaux

Il est important de connaître ou de mesurer les potentiels que prennent les divers métaux par rapport à une solution donnée de façon à savoir, à priori, dans le cas du couplage de deux métaux quel est celui qui constitue l'anode et celui qui constituera la cathode, donc établir une hiérarchie de ces potentiels, appelée « échelle galvanique ». Une différence de

potentiel existe toujours entre deux métaux différents plongés dans une solution corrosive ou conductrice, si ces deux métaux sont en contact ou électriquement connectés, cette différence de potentiel produit un passage de courant (d'électrons) entre eux. L'oxydation du métal le moins résistant à la corrosion augmente alors que celle du métal le plus résistant diminue, le moins résistant devient l'anode et le plus résistant la cathode.

Donc cette classification, selon les tableaux suivants, permet de connaître la tendance d'un métal à passer en solution. Cette tendance est beaucoup plus grande que le potentiel de corrosion est plus négatif. Les métaux qui ont le potentiel le plus négatif ont le plus tendance à passer en solution. Les métaux situés en haut de l'échelle sont dit nobles. Le tableau ci-dessous indique le potentiel de dissolution de certains métaux dans une solution de 3 % NaCl, mesuré par rapport à une électrode au calomel saturé à 20°C.

Electrodes	Potentiels en V	Electrodes	Potentiels en V
Pt	+ 0,3	Pb	- 0,47
Au	+ 0,22	Cr actif	- 0,60
Cr passif	+ (0,2 à 0,25)	Fe	- (0,6 à 0,7)
Acier inox (18-8)	+ 0,10	Alliage Cu-Al	- (0,6 à 0,65)
Hg	0,00	Al	- 0,74
Ag	- 0,05	Cd	- 0,78
Cu	- 0,18	Alliage Al-Mg	- (0,77 à 0,8)
H ₂	- 0,25	Zn	- 1,06
Ni	- 0,27	Mg	- 1,63
Sn	- 0,44		

Le tableau, ci-dessous, indique le potentiel de certains métaux par rapport à l'électrode standard d'hydrogène.

Electrodes	E° en V	Electrodes	E° en V
Li ⁺ + e = Li	- 3,045	Pb ²⁺ + 2e = Pb	- 0,125
Ca ²⁺ + 2e = Ca	- 2,84	2H ⁺ + 2e = H ₂	0
Na ⁺ + e = Na	- 2,714	H ₂ MoO ₄ + 6H ⁺ + 6e = Mo + 4 H ₂ O	0,114
Mg ²⁺ + 2e = Mg	- 2,356	Cu ²⁺ + 2e = Cu	0,340
Al ³⁺ + 3e = Al	- 1,67	H ₂ CrO ₄ + 6H ⁺ + 6e = Cr + 4 H ₂ O	0,326
Ti ²⁺ + 2e = Ti	- 1,63	O ₂ + 2H ₂ O + 4e = 4 OH ⁻	0,401
Mn ²⁺ + 2e = Mn	- 1,18	Cu ⁺ + e = Cu	0,520
Cr ²⁺ + 2e = Cr	- 0,90	Hg ²⁺ + 2e = Hg	0,796
Cr ³⁺ + 3e = Cr	- 0,74	Ag ⁺ + e = Ag	0,799
Zn ²⁺ + 2e = Zn	- 0,76	Pd ²⁺ + 2e = Pd	0,915
Fe ²⁺ + 2e = Fe	- 0,44	Pt ²⁺ + 2e = Pt	1,188
Cu ²⁺ + 2e = Cu	- 0,403	O ₂ + 4H ⁺ + 4e = 2H ₂ O	1,229
Ni ²⁺ + 2e = Ni	- 0,257	Au ³⁺ + 3e = Au	1,52
Mo ³⁺ + 3e = Mo	- 0,20	Au ⁺ + e = Au	1,83
Sn ²⁺ + 2e = Sn	- 0,136		

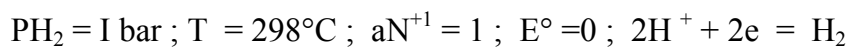
Ces séries de potentiels sont appelés potentiels standards ou forces électromotrices.

Lorsqu'on associe deux métaux pour constituer une pile, celui qui a le potentiel le plus négatif sera l'anode et sera corrodé, cette propriété est surtout utilisée dans la protection cathodique. Ainsi dans le cas du couple cuivre-fer, le cuivre constitue la cathode et le fer l'anode, dans l'eau salée par exemple, la différence de potentiel de la pile sera de :

$$\Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Fe}} = (-0,18) - (-0,7) = + 0,52 \text{ , donc le fer se corrode.}$$

Les différences de potentiels entre les métaux, peuvent être calculées par la différence entre leurs potentiels standards.

Il y a un potentiel de 0,462 volts entre Cu-Ag et 1,1 volts entre Cu-Zn. Les valeurs des potentiels standards sont mesurés sous conditions réversibles (pas de corrosion), l'électrode de référence est une électrode impolarisable et dont le potentiel est choisi à zéro sous conditions standards :



L'électrode d'hydrogène est constituée d'une lame de platine platinée (recouverte d'une couche de platine poreuse déposée par électrolyte), plongée dans une solution de HCl dans laquelle l'activité des ions H^+ est égale à 1. On fait barboter dans la solution de l'hydrogène pur sous pression atmosphérique Le processus réversible dont cette électrode est le siège de :



9.7. Potentiel d'une cellule électrochimique

Pour déterminer le potentiel théorique d'une cellule électrochimique, on considère la cellule électrochimique la plus ancienne dont le potentiel est égal à la différence entre les potentiels réversibles de deux réactions d'électrodes, calculé par l'équation de Nernst. La figure 9 représente la cellule électrochimique.

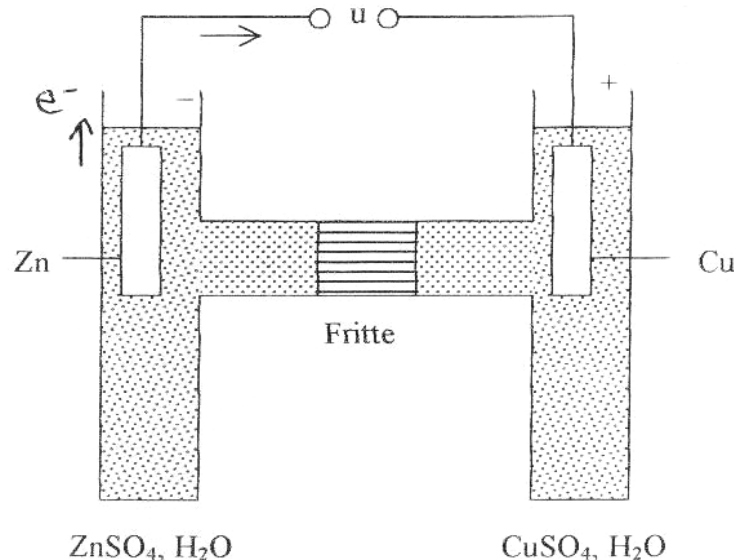
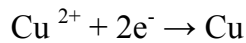
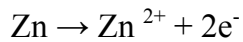
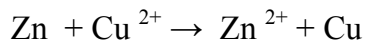


Fig.9

Le zinc et le cuivre sont plongés dans des solutions de leur sel. La cellule peut être représentée seulement par $Zn | Zn^{2+} || Cu^{2+} | Cu$, le zinc à gauche, le cuivre à droite comme sur la figure 9, le zinc représente l'anode et le cuivre la cathode.



La réaction globale s'écrit :



Si on utilise l'équation de Nernst pour chaque réaction de la cellule :

$$E(Zn | Zn^{2+}) = E^{\circ}(Zn | Zn^{2+}) - \frac{0,058}{2} \log [Zn^{2+}] \quad (a)$$

$$E(Cu^{2+} | Cu) = E^{\circ}(Cu^{2+} | Cu) - \frac{0,058}{2} \log \left[\frac{1}{Cu^{2+}} \right] \quad (b)$$

$$E_{\text{cellule}} = E(Zn | Zn^{2+}) - E(Cu^{2+} | Cu)$$

$$E^{\circ}_{\text{cellule}} = E^{\circ}(Zn | Zn^{2+}) - E^{\circ}(Cu^{2+} | Cu)$$

Les équations a et b donnent :

$$E_{\text{cellule}} = E^{\circ}_{\text{cellule}} + \frac{0,058}{2} \log \left[\frac{Zn^{2+}}{Cu^{2+}} \right]$$

Comme les concentrations de Zn et de Cu sont prises comme égales à l'unité, donc on aura :

$$E_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{cell}}$$

L'utilisation de l'équation de Nernst sous cette forme est seulement valide lorsqu'on prend les conditions standards :

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{Zn.ox} + E^{\circ}_{Zn.réd} = (0,76) + (0,34) = 1,10 \text{ Volts}$$

Le potentiel E°_{cell} théorique diffère de la tension aux bornes U car un potentiel de fonction s'établit à l'interface.

9.8. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps

Lorsque l'on mesure le potentiel de corrosion d'un métal, on observe qu'il n'atteint pas en général immédiatement une valeur stationnaire. En effet, au moment où le métal est plongé dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions de métal, si bien qu'un potentiel stationnaire est long à atteindre. D'autre part, l'interface métal-solution peut être modifiée par

formation d'un produit de corrosion insoluble ou d'un gaz comme l'hydrogène. Les courbes potentiels-temps peuvent présenter différents aspects (fig. 10).

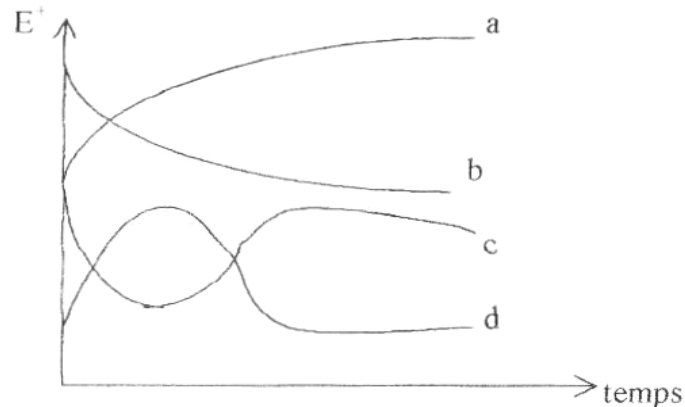


Fig. 10

Courbe a : le potentiel devient de plus en plus noble, il y a passivation du métal par formation à la surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur. C'est le cas du fer plongé dans l'acide nitrique concentré.

Courbe b : le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a attaque du métal c'est le cas de l'aluminium plongé dans la soude.

Courbe c : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaque suivie de passivation. C'est le cas de l'aluminium plongé dans une solution d'acide nitrique à 15 ou 20 %.

Courbe d : le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice, celle-ci se développe dans un temps plus ou moins long puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu. L'aluminium oxydé naturellement à l'air, puis plongé dans une solution aqueuse de chlorure de sodium contenant des sels mercuriels présente une courbe potentiel-temps de ce type.

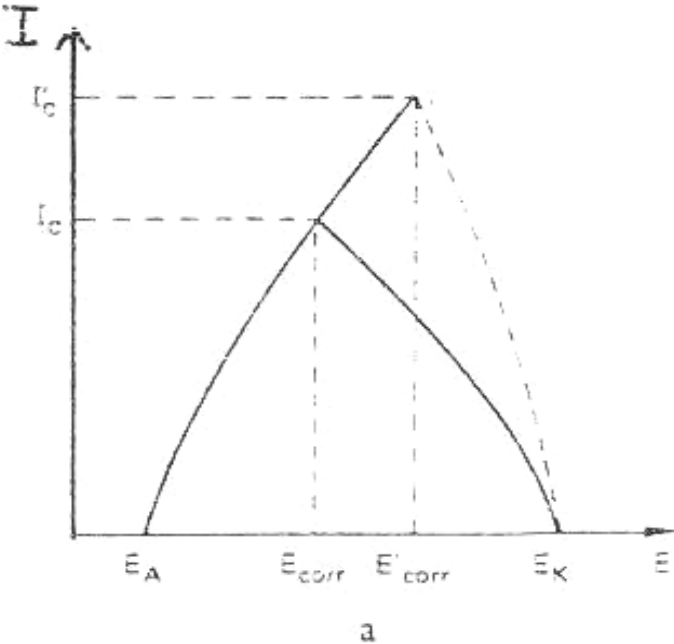
9.9. Courant de corrosion dans les cellules électrochimiques

Courbes intensité-potentiel :

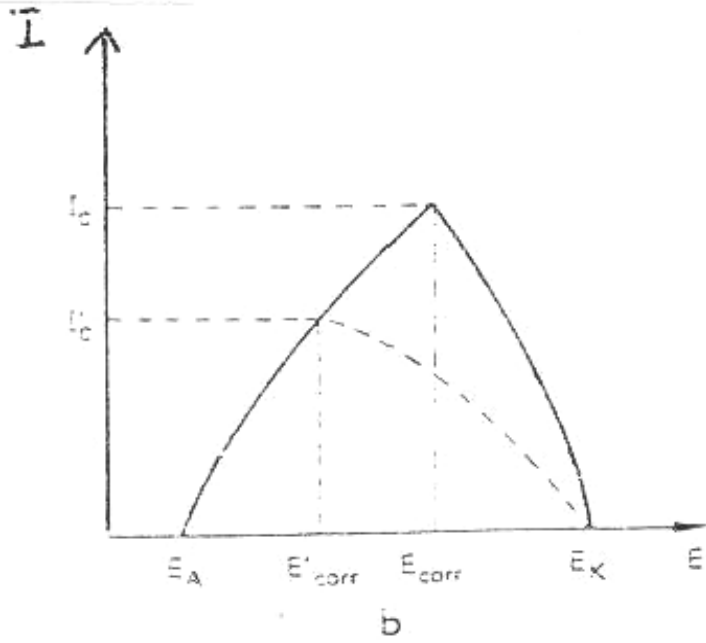
La connaissance de la variation du potentiel de corrosion est insuffisante pour déterminer le sens dans lequel évolue le phénomène de corrosion et il est indispensable de mesurer parallèlement la valeur de l'intensité du courant de corrosion.

Si on examine la courbe intensité-potentiel de corrosion, (fig. 11), on peut en déduire que la variation du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles $E'_{\text{corr}} > E_{\text{corr}}$ ne correspond pas toujours à une diminution de l'intensité du courant de corrosion, ce déplacement signifie que le métal devient plus résistant vis-à-vis de la corrosion. D'autre part

le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives $E'_{\text{corr}} < E_{\text{corr}}$ peut entraîner la diminution de l'intensité de courant corrosion ($I'_c < I_c$), (fig. 12).



Le potentiel de corrosion devient plus noble $E'_{\text{corr}} > E_{\text{corr}}$ et l'intensité du courant de corrosion croît $I'_c > I_c$ (fig. 11)



Le potentiel de corrosion devient moins noble $E'_{\text{corr}} < E_{\text{corr}}$ et l'intensité du courant de corrosion décroît $I'_c < I_c$ (fig. 12)

9.10. Phénomènes de polarisation

Lorsqu'un métal n'est pas en équilibre avec une solution contenant ses propres ions, le potentiel de l'électrode diffère du potentiel de corrosion d'une certaine valeur égale à η comme surtension.

Le problème qui se pose est de savoir comment varie le potentiel des deux électrodes a et c constituées chacun par un métal pur différent, réunies entre elles et plongées dans un électrolyte, en fonction de l'intensité du courant qui circule dans la pile. La figure 13 montre le montage comment cette étude peut être réalisée.

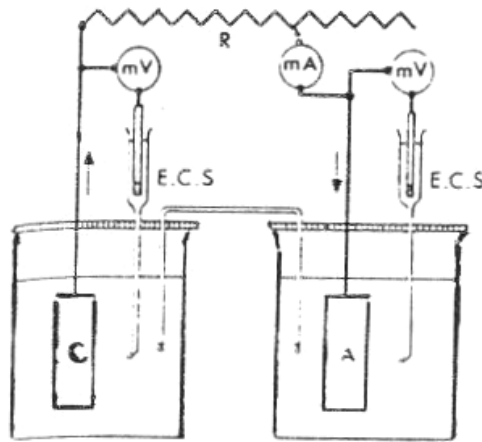


Schéma de montage du dispositif destiné à tracer les courbes de polarisation.

(Fig. 13)

A chaque instant, on peut mesurer le potentiel E_C et E_A des deux électrodes. Le rhéostat R permet de faire varier l'intensité du courant débité par la pile. A l'instant initial, lorsque le circuit est ouvert, le potentiel des deux électrodes sera E_{CO} et E_{AO} .

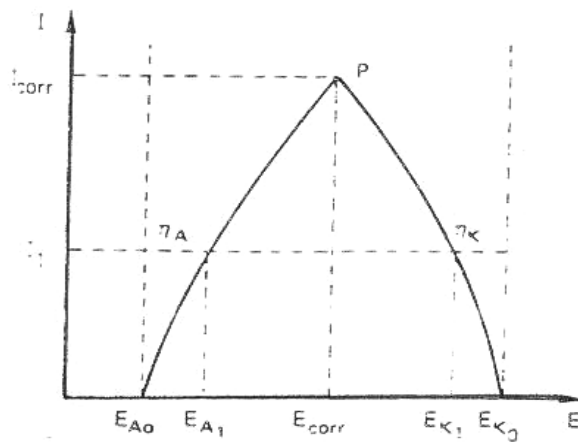
Si un courant d'intensité I_1 circule dans la pile, on constate que le potentiel de la cathode devient plus négatif E_{CI} et celui de l'anode plus positif E_{AI} .

$$E_{CI} - E_{AI} = \eta_C \text{ sustentation cathodique.}$$

$$E_{AI} - E_{CI} = \eta_A \text{ sustentation anodique.}$$

En faisant varier l'intensité du courant de corrosion, on pourra tracer les courbes de polarisation cathodiques $E_C = f(i)$ et anodiques $E_A = f(i)$, on observe alors pour une certaine valeur i_C de l'intensité du courant, le potentiel de l'anode et celui de la cathode prennent la même valeur E_C , i_C est l'intensité maximale que pourra débité la pile. C'est l'intensité de corrosion du couple A-C dans le milieu donné. E_{corr} est le potentiel de corrosion du couple (potentiel mixte).

Dans certains cas, étant donné la résistance intérieure du circuit, il est possible d'atteindre la valeur i_C de l'intensité de courant de corrosion même si $R = 0$. On le détermine par extrapolation des deux courbes de polarisation anodique et cathodique, (fig. 14).



Courbes de Polarisation (diagramme d'Evans)

(Fig. 14)

L'intensité du courant de corrosion i_c est une grandeur qu'il est intéressant de connaître, car elle permet de calculer la perte de poids m subie par le métal en fonction du temps. Suivant la loi de Faraday, on a la relation :

$$m = \frac{A \cdot i_c \cdot t}{F \cdot n}$$

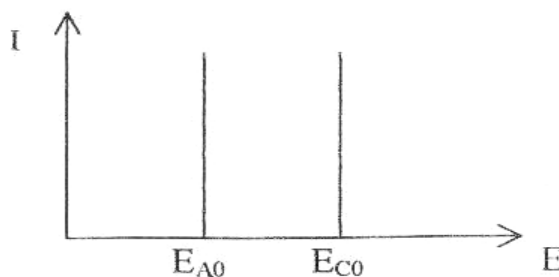
Où A : masse atomique du métal de valence n et t = temps. Pour diminuer l'intensité du courant de corrosion, il faudra donc essayer de donner à la surtension cathodique, anodique ou bien aux deux surtensions une valeur aussi élevée que possible. Par contre, si l'on veut fabriquer une pile électrique qui débite une forte intensité, il faudra éviter les phénomènes de polarisation en diminuant le plus possible la surtension aux électrodes à l'aide de dépolarisants (MnO_2 par exemple).

9.10.1. Différents types de courbes de polarisation

Il existe cinq types principaux de courbes pouvant présenter les diagrammes de polarisation.

a. Les deux électrodes sont impolarisables :

L'intensité débitée par la pile dépend de la résistance totale du circuit, c'est le cas de la pile Daniel $Cu-CuSO_4 - ZnSO_4-Zn$, (fig. 15).



(fig. 15)

b. La cathode est impolarisable :

On dit que la pile fonctionne sous contrôle anodique (fig. 16).

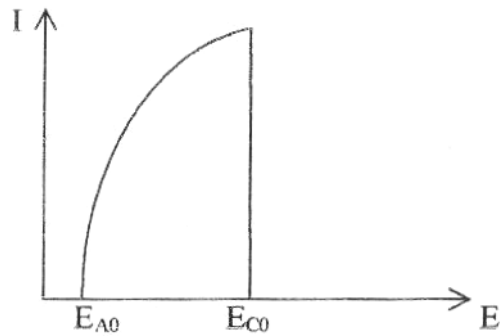
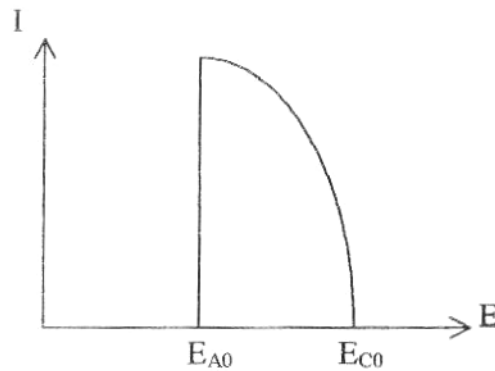


Fig.16)

c. L'anode est impolarisable :

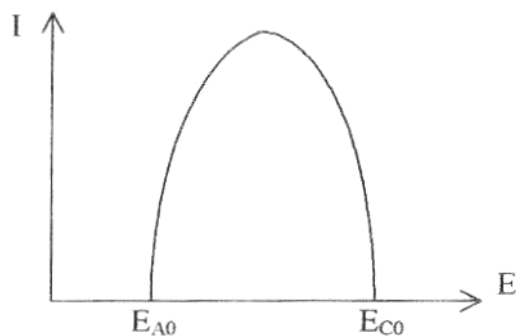
On dit que la pile fonctionne sous contrôle cathodique (fig. 17).



(Fig.17

d. Les deux électrodes sont polarisables :

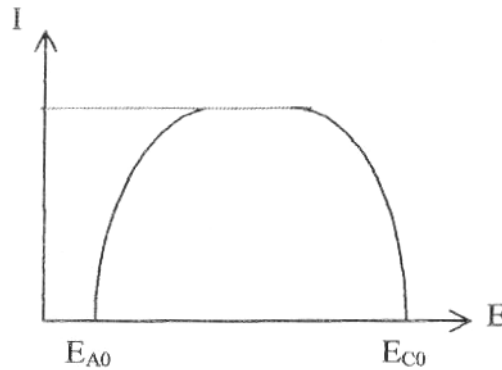
On dit que la pile fonctionne sous contrôle mixte (fig. 18)



(fig.18)

e. L'une des électrodes peut se passiver :

Elle se recouvre d'un film qui introduit une résistance au passage du courant. La pile fonctionne sous contrôle ohmique, l'intensité du courant de corrosion i_C est faible (fig. 19). Dans la pratique, les courbes de polarisation les plus fréquentes sont celles qui correspondent à un contrôle cathodique.



(fig. 19)

9.10.2. Différents types de polarisations

On peut envisager trois types principaux de polarisations :

- Polarisation de résistance.
- Polarisation de concentration.
- Polarisation d'activation.

a. Polarisation de résistance :

Elle est due à la formation d'un film à la surface de l'électrode. Ce film peut être solide (oxyde) ou gazeux (hydrogène ou oxygène absorbé par exemple). Le film formé sur l'électrode introduit une résistance supplémentaire au passage du courant et par conséquent l'intensité du courant de corrosion est plus faible.

Dans le cas de gaz, c'est l'hydrogène atomique ou moléculaire provenant de la réduction des ions H^+ qui est absorbé facilement à la surface des cathodes et qu'il polarise fortement, donc l'attaque du métal peut être arrêtée.

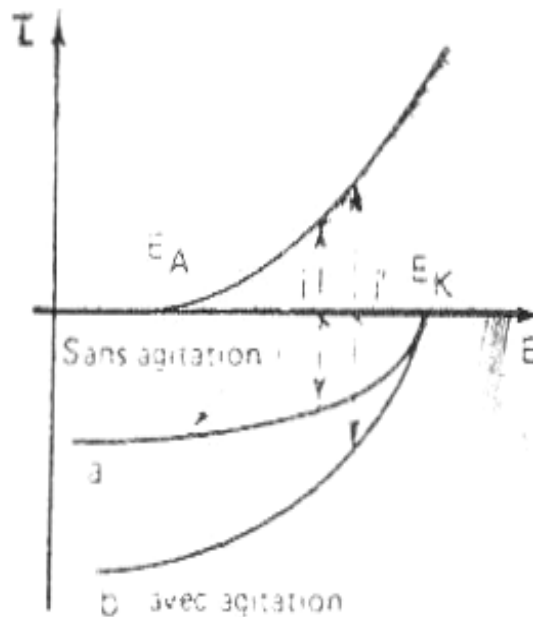
b. Polarisation de concentration :

Ce type de polarisation intervient lorsque la vitesse de diffusion d'un ion vers la cathode limite la vitesse de réaction à l'électrode. L'intensité du courant tend vers une valeur limite, très sensible à l'agitation. Dans le cas de la courbe (fig. 20) , il y a polarisation cathodique de concentration où l'intensité du courant de corrosion peut alors être directement donnée par l'ordonnée du palier de diffusion (solution sans agitation) courbe a.

Dans le cas de la courbe b, lorsque la solution est agitée ($i' > i$), on comprend ainsi l'importance de l'agitation des solutions dans tous les phénomènes de corrosion. Cette même

figure permet de montrer à nouveau le double rôle accélérateur ou ralentisseur de la corrosion joué par l'oxygène.

Lorsque deux éprouvettes de fer identiques plongent dans deux solutions, d'un même sel, l'une pauvre en oxygène dissous, l'autre riche en oxygène dissous, c'est la seconde qui sera attaquée rapidement ($i' > i$). Par contre si on réunit, d'une part, les deux électrodes avec un conducteur électrique et d'autre part, les deux solutions à l'aide d'un pont liquide, donc si on construit une pile avec les deux demi-piles, c'est l'électrode plongeant dans la solution la plus pauvre en oxygène dissous qui sera l'anode, donc attaquée, puisque c'est elle qui a le potentiel de corrosion le plus négatif.



Courbe intensité-potentiel dans le cas de polarisation de concentration.

(fig. 20)

c. Polarisation d'activation :

Elle correspond aux variations d'énergie libre de l'interface métal-solution, liées au passage des atomes du métal à l'état d'ions ou inversement. C'est elle qui intervient le plus souvent dans les phénomènes de corrosion.

9.11. Types de corrosions électrochimiques

Le comportement de la corrosion d'un matériau en service, dépend d'une multitude de facteurs :

- Composition chimique et microstructure du métal.
- Composition chimique de l'environnement.
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.).
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements, etc.).

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal-milieu, d'où la nécessité de caractériser la composition chimique et la microstructure de celle-ci, ainsi que son comportement électrochimique.

La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitudes d'aspects, parfois inattendus

La corrosion peut être classifiée suivant les formes et types. Une simple observation visuelle ou au microscope est apte à identifier la forme et le type de corrosion. Selon les formes, on distingue :

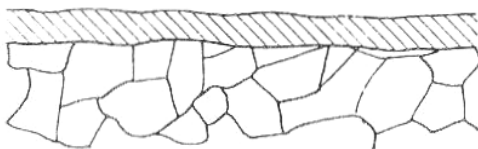
- La corrosion uniforme.
- La corrosion localisée.

9.11.1 La corrosion uniforme

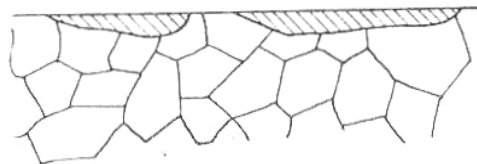
C'est l'aspect de corrosion le plus rencontré dans la pratique, mais c'est l'aspect aussi le moins dangereux, car le métal est attaqué sur toute la surface et avec la même vitesse de corrosion. Les causes peuvent être chimiques, électrochimiques ou encore mécaniques.

L'attaque de la surface sera très importante si cette dernière est rugueuse. A l'échelle macroscopique on ne distingue pas les lieux cathodiques des lieux anodiques, la surface entière du métal est simultanément cathode et anode (fig. 21). La corrosion non uniforme est celle qui n'est pas répartie sur toute la surface (fig. 22).

La corrosion uniforme peut être évitée par l'utilisation d'un revêtement ou par l'addition d'inhibiteur de corrosion ou encore par l'application de la protection cathodique.



(fig. 21)



(fig. 22)

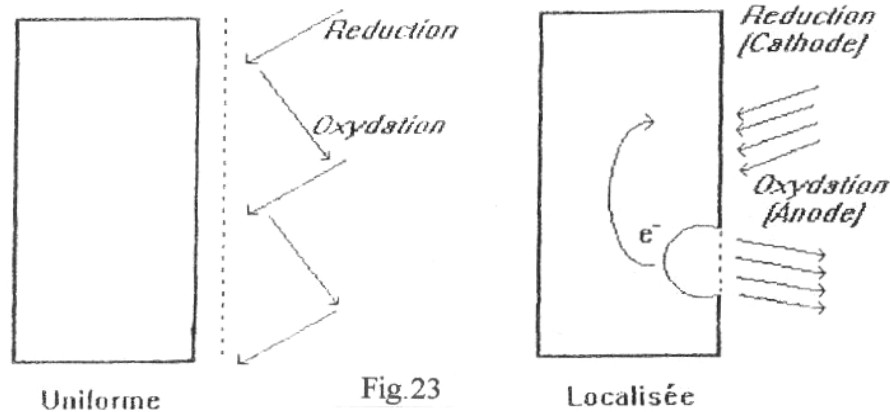
9.11.2. La corrosion localisée

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques.

En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes (fg. 23).

Donc c'est l'aspect de corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal. La perte de masse est relativement faible, mais ce type de

corrosion est dangereux dans le cas par exemple de perforation de conduite ou de récipient.



Les principales causes de cet aspect de corrosion sont :

- Surface de métal chimiquement hétérogène.
- Différence de potentiel dans les différentes zones du métal créées par la déformation.
- Endommagement local de la couche passive.

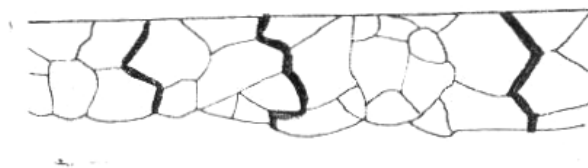
Les différents types de la corrosion localisée sont :

- Corrosion par piqûres.
- Corrosion intergranulaire (intercristalline).
- Corrosion sous contrainte.
- Corrosion avec érosion.
- Fragilisation par l'hydrogène.
- Corrosion sélective.
- Corrosion galvanique.
- Corrosion par crevasses.

9.11.2.1. Corrosion intergranulaire (intercristalline)

C'est une attaque sélective aux joints de grains, souvent, il s'agit de phases qui ont précipitées lors d'un traitement thermique. Donc le produit de corrosion se trouve aux joints de grains. L'attaque du métal s'effectue en profondeur, le long des joints de grains, ce qui conduit à une micro-fissure, alors la surface ne présente aucune altération.

La perte du métal est insignifiante, mais les caractéristiques sont sensiblement affectées, le métal peut se rompre sous un effort très faible (fig. 24).



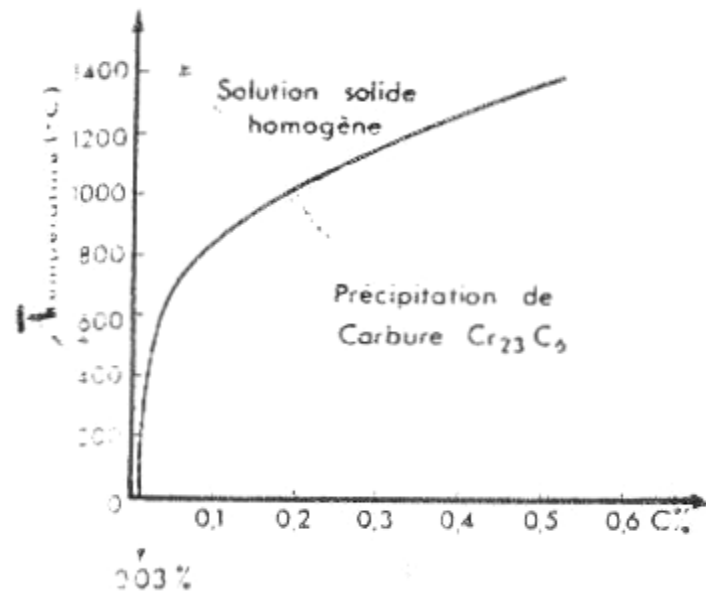
(fig. 24)

La présence des carbures dans les alliages, favorise la corrosion inter-granulaire surtout dans le cas des aciers inoxydables du type 18-10 (18 % Cr, 10 % Ni).

Par exemple, dans le cas du soudage de plaquettes d'acier inoxydable du type 18-10, il se forme alors au voisinage des joints de grains une zone déchromatisée dont la largeur n'excède pas 1 à 2 μm , la teneur en chrome de la zone déchromatisée est de 10 % tandis que celle du carbure de chrome (Cr_{23}C_6) contient 90 % de chrome.

En effet, l'alliage comporte au centre des cristaux une région contenant 18 % Cr, au voisinage des joints de grains un précipité de carbure de chrome. Ces trois phases possèdent un potentiel de corrosion différent et déterminent la formation de couples électrochimiques.

La figure 25 montre un acier refroidi lentement du type 18-10 et la température à partir de laquelle le carbure de chrome Cr_{23}C_6 se forme.



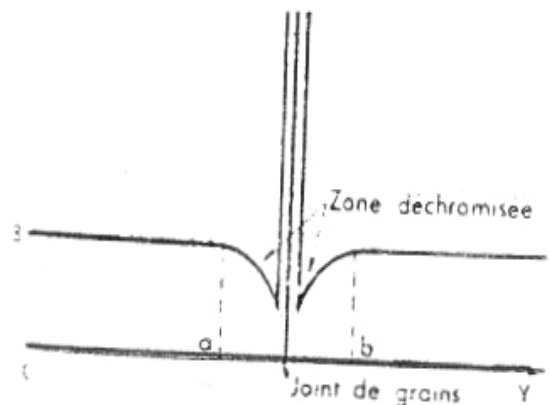
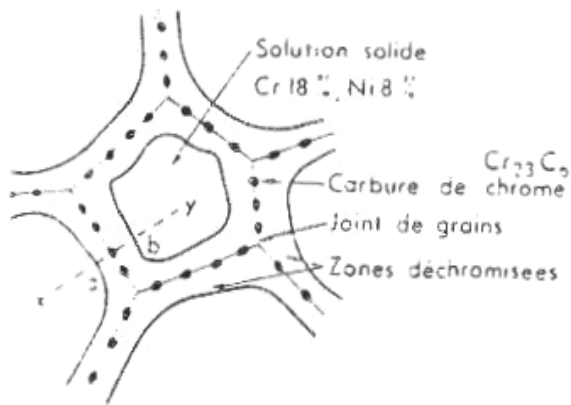
Limite de solubilité du carbone
dans la solution solide : Fe, Ni, Cr.

(fig. 25)

La figure 26 montre la précipitation de carbure de chrome aux joints de grains après traitement de sensibilisation pour l'acier 18-10.

Plusieurs actions peuvent être envisagées concernant les remèdes contre la corrosion inter-granulaire des aciers inoxydables du type 18- 10.

- Abaisser la teneur en carbone jusqu'à une valeur inférieure à 0,03 %, limite de solubilité du carbone dans l'alliage à température ambiante.
- Recuire les pièces sensibles, cette méthode n'est pas utilisable industriellement, car les recuits doivent avoir une durée assez longue (environ 1000 heures), afin que la teneur en chrome soit uniforme. De plus, il s'agit de pièces de grande dimensions, il n'est pas possible de pratiquer ces recuits.

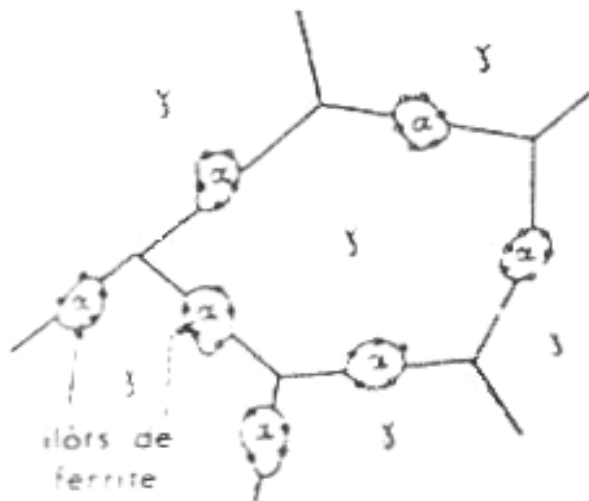


Acier inoxydable du type 18-10.
Schéma montrant la précipitation de carbure de chrome aux joints des grains après traitement de sensibilisation.

Teneur en chrome le long de droite Y

(fig. 26)

- Ajouter à l'alliage un élément alphasé comme le molybdène qui détermine la formation d'îlots de ferrite α aux joints de grains. L'austénite est plus riche en carbone parce que cet élément y est plus soluble que dans la ferrite, et la ferrite est plus riche en chrome. La précipitation s'effectue donc de préférence aux joints de grains de la ferrite. Ceux-ci sont isolés les uns des autres, si bien que la corrosion ne peut pas se propager dans toute la masse de l'alliage (fig. 27).



Îlots de ferrite α dans une matrice austénitique.
La précipitation de $Cr_{23}C_6$ se fait aux joints des grains de la ferrite.

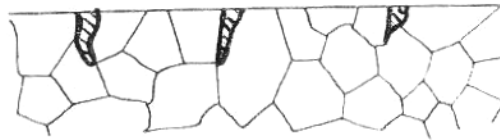
(fig. 27)

- Ajouter à l'alliage un élément plus avide de carbone que le chrome, par exemple le niobium ou le titane, qui forment des carbures très stables sans modifier la teneur en chrome de la solution solide. L'acier est alors dit stabilisé.

9.11.2.2. Corrosion par piqûres

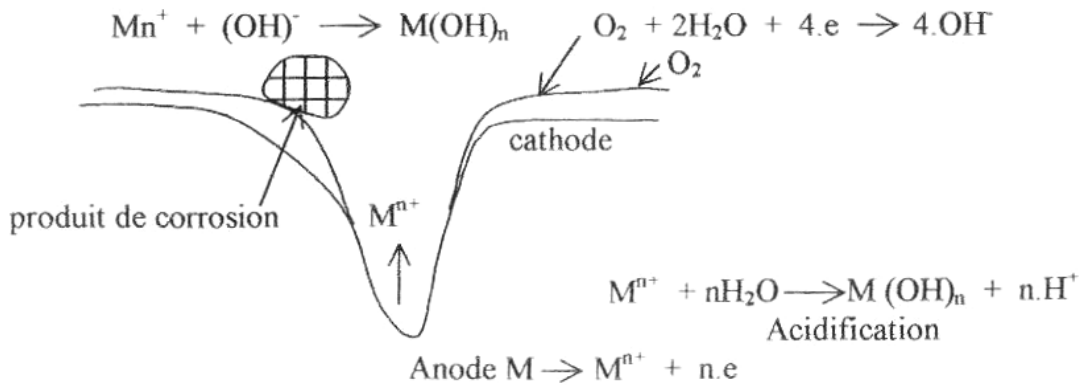
C'est un type de corrosion localisée (fig. 28), qui se traduit à la surface du métal par la formation de trous étroits, et qui peuvent progresser rapidement en profondeur. L'origine des piqûres est lié à la présence d'hétérogénéité, qui en surface, détermine la formation de piles locales.

Bien que la quantité du métal corrodé soit faible, ce type de corrosion est très dangereux car il se produit en profondeur et peut conduire à la perforation des tôles même épaisses. L'hétérogénéité de la surface est due à des défauts du film passif qui favorisent la mise à nu locale du métal, il en résulte la formation d'une micro-pile entre le métal mis à nu qui joue le rôle d'anode, donc se corrode et le métal passif qui constitue la cathode. Les défauts du film passif ont pour origine la présence d'inclusions dans le métal d'ions agressifs tels que les chlorures provenant de la solution et absorbés à la surface métallique ou une cause extérieure liée à l'utilisation du matériau (rayures).



(fig. 28)

La présence de produit de corrosion à l'orifice de la piqûre ainsi la concentration élevée en oxygène dissous à la surface du métal peuvent favoriser la corrosion par piqûre.



Réactions intervenant lors de la formation d'une piqûre sur un métal en milieu neutre.

(fig. 29)

L'électrolyse des ions M^{n+} conduit à la formation d'ions H^+ qui acidifient le milieu en fond de piqûres (favorisent l'attaque).

La corrosion par piqûres dépend beaucoup de la nature du matériau, du milieu et de l'agitation du bain et de la température. La pureté du matériau a une grande importance dans la résistance à la corrosion. Dans le cas des aciers inoxydables, le nickel et surtout le molybdène et le chrome augmentent la résistance à ce type de corrosion.

Les ions chlorures et les halogénures en général, sont très agressifs. Les bains agités qui provoquent une bonne oxydation du milieu au contact du métal favorisent la résistance à la corrosion par piqûres. L'élévation de la température favorise la corrosion par piqûres.

Pour lutter contre la corrosion par piqûres, on peut envisager certaines méthodes telles que :

- Désaérer les solutions chlorurées ou au moins assurer par l'agitation une concentration uniforme en oxygène dissous.
- Abaisser la température d'emploi.
- Appliquer la protection cathodique dans les milieux qui ne sont pas trop résistants (l'eau de mer).

9.11.2.3. Corrosion sous contrainte (C.S.C)

Il s'agit d'un type de corrosion tout à fait général qui se produit sous l'action commune d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif (fig. 30). En l'absence de la contrainte, le phénomène ne se produit pas. La C.S.C se manifeste sous la forme de fissures qui peuvent être intergranulaires, soit transgranulaires. Les contraintes peuvent être, d'origine interne, provenant des opérations de mises en forme et des traitements thermiques, ou d'origine externe, qui résultent des conditions d'utilisation.

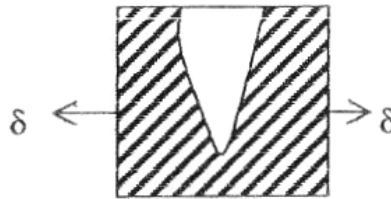


Fig.30

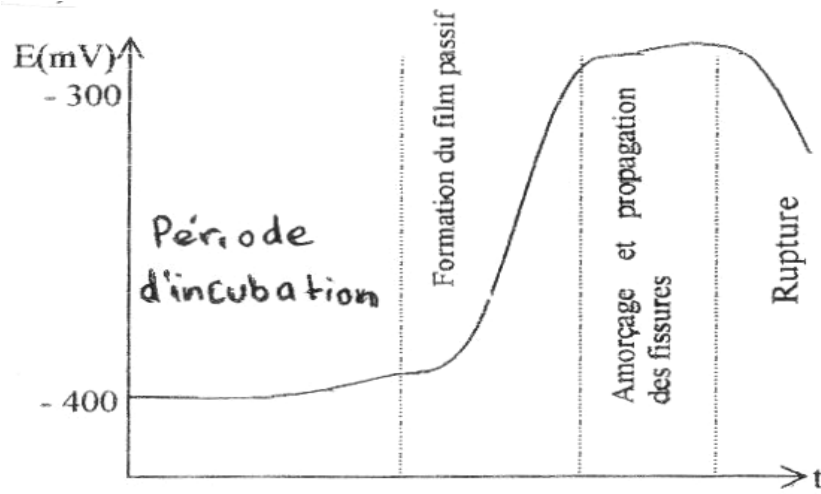
La figure 31 représente la corrosion transgranulaire d'un acier inoxydable 18-10.



(fig. 31)

Les pertes de poids des matériaux corrodés sont en général très faibles car la corrosion est localisée. Ce type de corrosion a des conséquences pratiques importantes, étant donné la variété des matériaux métalliques qui, en sont le siège et le caractère du phénomène difficilement prévisible.

Dans le cas des alliages sensibles à la corrosion, quatre périodes caractérisent le phénomène (fig. 32).



Variation du potentiel en fonction du temps dans le cas d'un alliage sensible à la corrosion sous contrainte.

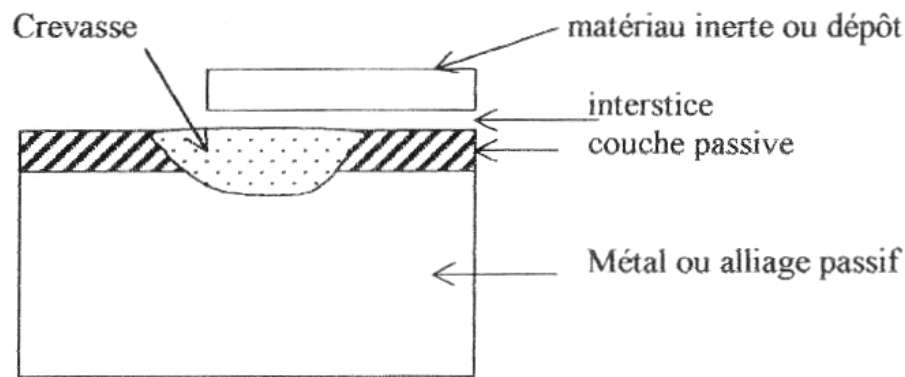
(fig. 32)

Les facteurs qui influent sur la C.S.C sont les contraintes, la nature du milieu environnant, le temps, l'état de surface et la température. La protection contre la C.S.C peut se faire en agissant sur les différents facteurs qui interviennent en C.S.C, notamment :

- Elimination ou diminution des contraintes par traitement thermique.
- Elimination des ions agressifs spécifiques.
- Traitement de surface éliminant les contraintes dues à l'usage.
- Diminution de la température d'emploi.
- Protection cathodique.
- Utilisation d'inhibiteurs de corrosion.
- Choix judicieux du matériau et des traitements thermiques et mécaniques convenables.

9.11.2.4. Corrosion par crevasses (caverneuse)

Elle peut apparaître lorsqu'une pièce métallique est au contact d'un électrolyte dont le renouvellement n'est pas assuré : interstices entre matériaux de même nature, dépôts divers, sous matériau isolants, etc. Le processus de développement de la corrosion par crevasse (caverneuse), n'est pas fondamentalement différent de celui de la corrosion par piqûres. Cependant, la cinétique et la morphologie de l'attaque sont toutes autres. Celle-ci s'étend en largeur à la surface de l'interstice ou sous le dépôt, et non pas en profondeur comme pour les piqûres (fig. 33).



(fig. 33)

L'anode, dans l'interstice, est le siège d'une réaction d'oxydation du métal tandis que le reste de la surface est la cathode où se produit la réduction de l'oxygène.

La corrosion par crevasses peut prendre un caractère dangereux, notamment dans l'eau de mer. La prévention contre la corrosion cavernueuse impose l'utilisation d'assemblages sans interstices, soudés par exemple. Le nettoyage des dépôts et salissures, l'utilisation de joints solides et non poreux.

9.11.2.5. Fragilisation par l'hydrogène

L'hydrogène est un élément qui peut aisément diffuser dans les métaux et altérer leurs propriétés mécaniques. Ce phénomène a des conséquences pratiques considérables car il a de multiples occasions de pénétrer dans les aciers. (élaboration, décapage, soudage, dépôts galvaniques, utilisation en milieu humide, hydrogène sulfuré, etc.) et il en résulte parfois, des ruptures catastrophiques immédiates ou différées selon les moyens de s'en prémunir, il existe trois types de fragilisations :

a. La fragilisation par décarburation : qui survient à partir de 200°C et s'accompagne de formation de méthane et elle est bien connue. Pour s'en prémunir, il faut utiliser des aciers alliés pour que le carbone se trouve engagé dans des carbures plus stables que la cémentite. Il faut avoir à l'esprit que toute installation fonctionnant à une température supérieure à 200°C passe forcément par la température ambiante lors des arrêts et est alors, susceptible de subir les autres types de fragilisation.

b. La formation de soufflures : pouvant amener une fissuration en gradins. Ce phénomène est dû à la recombinaison de l'hydrogène qui a pénétré dans le métal sous forme atomique en hydrogène moléculaire susceptible d'établir des pressions très élevées dans des poches à l'intérieur du métal. Ces poches peuvent communiquer, amenant un dédoublement de la tôle. Pour s'en prémunir contre cet effet, on préconise des additions de Ca dans l'acier (pour globuliser les précipités) de 0,3 % surtout en milieu H₂S et l'utilisation d'aciers contenant peu de petites inclusions réparties uniformément.

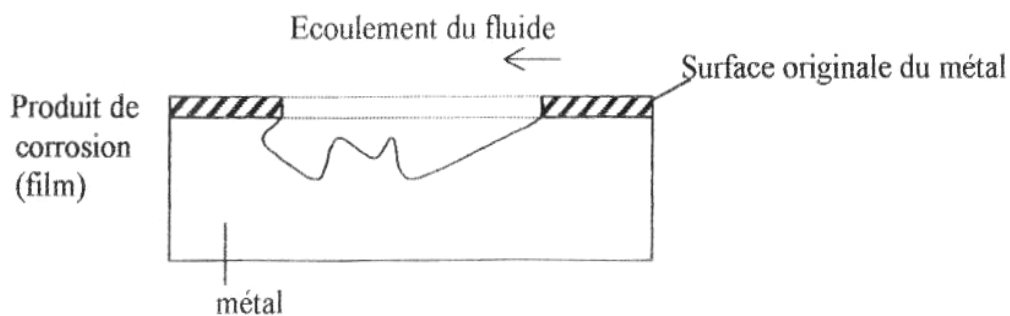
c. Le fragilisation par l'hydrogène dissous en présence de contrainte : C'est de loin, le phénomène le plus dangereux (car sa propagation est très rapide), le plus complexe (car on

ne peut pas définir une cause mais des facteurs de risque). Aussi il est le moins connu (car il existe beaucoup de théorie qui ne sont pas susceptibles de décrire le tout). Tous les aciers sont atteints à des degrés divers. Toutes les propriétés mécaniques sont altérées à l'exception de la résilience sur l'étal recuit.

La fragilisation peut se traduire par une rupture immédiate pour une contrainte très inférieure à la limite d'élasticité du métal exempt d'hydrogène. Elle peut intervenir au bout d'un certain temps, c'est la rupture différée. Les contraintes appliquées ou provenant d'écrouissage, changement de phase, etc., peuvent être à l'origine de la rupture. Les facteurs de risque sont la teneur en H_2 , la structure et la composition de l'acier, sa limite d'élasticité, sa mise en oeuvre. Pour lutter contre ce phénomène, on doit limiter les possibilités de pénétration de l' H_2 , utiliser les structures stables et peu sensibles comme les structures martensitiques. Les aciers à haute limite d'élasticité, ont tendance à être plus altérés par l' H_2 que les aciers à faible limite d'élasticité.

9.11.2.6. Corrosion par érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide de fluide (fig. 34).



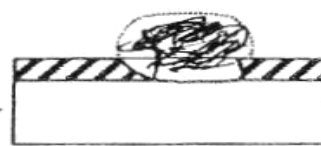
(fig. 34)

Lorsque les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu à la surface du métal, la vitesse de corrosion est généralement diminuée si cette dernière est éliminée en certains points, par abrasion du métal due à l'écoulement du liquide ou particules solides. Il y a donc accélération de la corrosion.

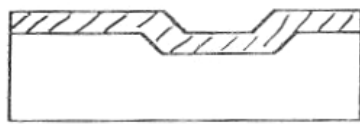
Une forme spéciale de corrosion par érosion est la corrosion par cavitation, qui se produit dans les turbines hydrauliques, pompes etc. Ce type de corrosion est causé par la formation et l'explosion de bulles de vapeur dans un liquide en contact de la surface du métal (fig. 35).



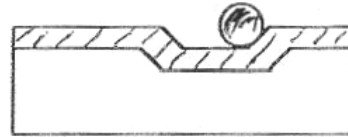
1. Formation de bulles sur le produit de corrosion.



2. explosion de la bulle et destruction du film.



3. Une nouvelle surface se forme avec un nouveau film.



4. Formation de nouvelles.
5. etc...

(fig. 35)

9.11.2.7. Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux et la dégradation du métal le moins résistant s'intensifie.

9.11.2.8. Corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

9.12. Moyens de protection contre la corrosion

La corrosion étant le résultat de l'action entre deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, et la solution (réactif), d'autre part. Il sera impossible de lutter contre ce phénomène, en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires. En ce qui concerne la solution, il est, la plus part du temps, impossible de modifier sa nature. Seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion pourra être faite. Généralement, il est plus facile d'agir sur la nature du métal, par exemple, en utilisant un métal noble ou un alliage inerte chimiquement ou passif dans le milieu considéré.

Donc la protection contre la corrosion a pour but de garantir une certaine durée de vie à un matériau pour un coût minimal. Les méthodes essentielles de protection de prévention contre la corrosion sont les suivantes :

- Prévention par une forme adaptée des pièces.
- Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- Protection par revêtements.
- Protection par inhibiteurs de corrosion.
- Protection électrochimique.

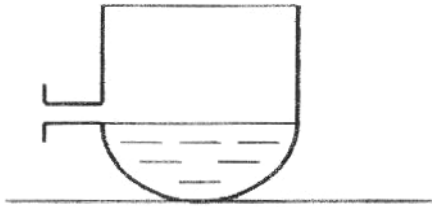
9.12.1. Prévention par une forme adaptée des pièces

En donnant une forme adaptée aux objets, on peut diminuer les risques de corrosion car la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante. Les exemples suivants illustrent ces propos.

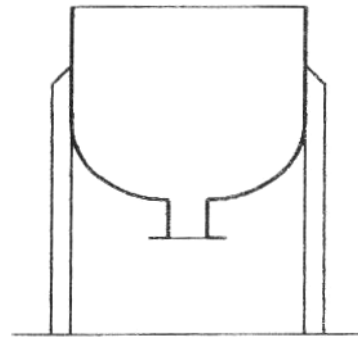
a. Zones humides :

En industrie chimique, il faut assurer une vidange complète des récipients pendant la phase de non exploitation. La diminution du risque de corrosion à l'intérieur d'un réacteur

chimique, pendant les temps morts, est schématisée par une vidange incomplète (fig. 36), favorisant la corrosion et une vidange complète (fig. 37), diminuant le risque de corrosion.



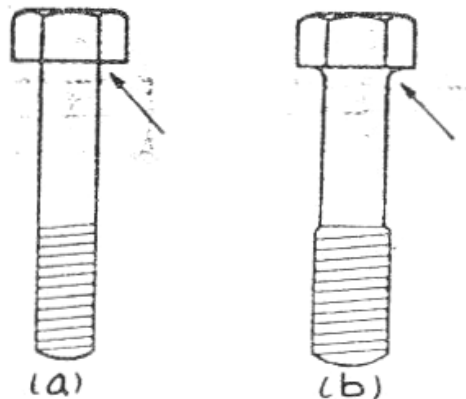
(fig. 36)



(fig. 37)

b. Contraintes :

la distribution des contraintes dans une pièce influence sa sensibilité à la corrosion sous contrainte. Une forme arrondie au voisinage de la tête d'un boulon évite la concentration des contraintes (fig. 38).



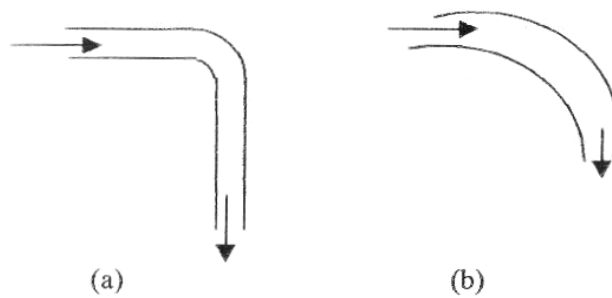
Diminution du risque de corrosion sous contrainte d'un boulon.
Contrainte locale élevée (a). Contrainte locale peu élevée (b).

(fig. 38)

L'usinage introduit souvent des contraintes résiduelles dans les pièces, un traitement thermique adéquat permet alors de les réduire, indépendamment de la forme.

c. Écoulement des fluides :

Une conception judicieuse de l'écoulement des fluides réduit le risque de corrosion par érosion et de corrosion par cavitation. Il faut éviter les changements brusques de direction. Le rayon du coude d'une conduite doit être supérieure à 3 fois son diamètre (fig. 39).

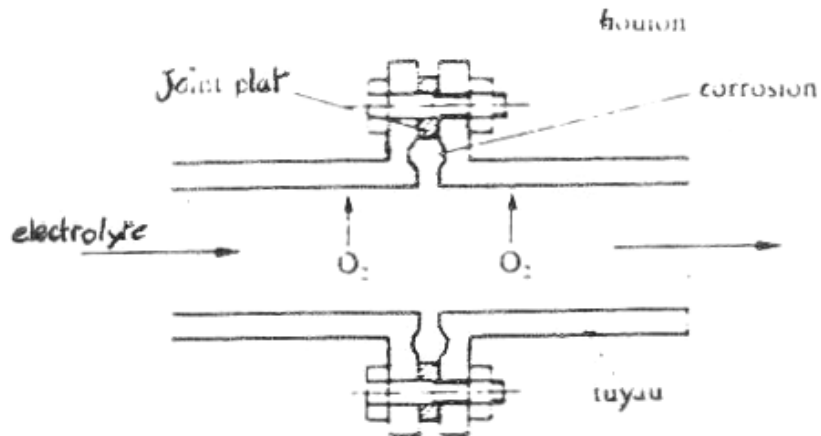


(a) (b)
Diminution du risque de corrosion-érosion d'un coude.
Risque plus élevé pour (a) que pour (b).

(fig. 39)

d. Endroits inaccessibles :

Les fentes et autres endroits inaccessibles permettent la formation de piles d'aération et amènent la corrosion caverneuse. Une fente due à un joint mal dimensionné par exemple, (fig. 40).

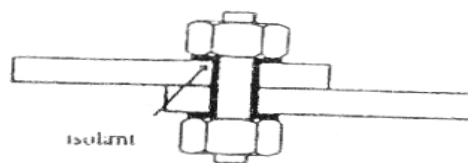


Corrosion caverneuse d'un joint due à la formation d'une pile d'aération.
(fig. 40)

L'emploi de pièces soudées, est de ce point de vue, souvent préférable à celui d'assemblages rivetés ou vissés.

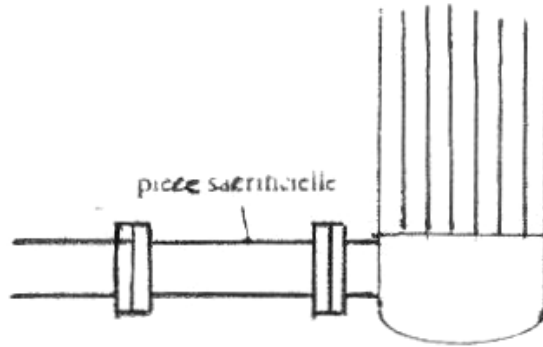
e. Contact entre matériaux différents :

Un contact électrique et électrolytique entre différents métaux permet la formation de piles galvaniques, causant une corrosion accélérée du métal moins noble. Par un choix adapté des matériaux, en séparant différents métaux par un isolant, on évite ce type de corrosion (fig. 41).



(fig. 41)

Dans les installations de taille importante, il n'est pas toujours possible d'isoler électriquement différents métaux. L'emploi de pièces sacrificielles, peu coûteuses et facilement remplaçables, permet de résoudre le problème dans certains cas. Par exemple, le cas de la figure 42, elle représentant une pièce sacrificielle en acier, placée entre une conduite en laiton et un échangeur de chaleur en acier.



(fig. 42)

9.12.2. Prévention par le choix du matériau

Le choix du matériau doit principalement tenir en compte de l'influence défavorable et des conditions de fonctionnement. Il n'existe pas de métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais on connaît uniquement des matériaux résistant à la corrosion dans certains milieux agressifs.

Le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi d'autres dans le choix des matériaux, bien qu'il s'avère souvent, déterminant.

La résistance à la corrosion est une propriété du système métal-milieu et non du métal seul. Le tableau ci-dessous indique la résistance intrinsèque à la corrosion de quelques métaux purs dans les différents milieux.

Milieu	Fe	Cr	Ni	Cu	Al	Zn	Ti	Ta
Air humide	-	+	+	+	+	m	+	+
Eau froide naturelle aérée	m	+	+	+	-	+	+	+
Eau de mer	-	+	+	m	m	-	+	+
Acide non oxydant	-	m	m	+	-	-	+	+
Acide oxydant	-	+	m	-	-	-	+	+
Acide + Cl ⁻	-	+	m	-	-	-	m	+
Base + O ₂	+	+	+	+	-	-	+	m
Oxydation à haute température	m	+	+	-	-	-	m	-

+ : Bonne résistance, m : Résistance moyenne, - : Mauvaise résistance

9.12.3. Résistance des alliages à la corrosion

Le comportement à la corrosion des alliages s'apparente souvent à celui du métal

principal qu'ils contiennent.

a. Aciers au carbone et aciers inoxydables :

Généralement les aciers au carbone rouillent au contact de l'air humide et doivent être protégés par revêtement. Les aciers inoxydables résistent bien à la corrosion grâce à l'emploi du chrome surtout comme élément d'alliage, car le chrome est normalement passif et résiste bien à la corrosion. Pur, il ne sert que sous forme de revêtement car sa fragilité le rend inapte à un emploi massif.

Quand la teneur en chrome dépasse 12 à 13 %, les aciers deviennent inoxydables. Au contact de l'air humide, un film passif protecteur se forme spontanément et empêche l'acier de rouiller. Ils peuvent contenir d'autres éléments en faibles quantités notamment du Cu, Mn, W, Ti, Nb, Ta, P, Si, N, plus le % Cr croît, plus la résistance croît car cet élément stabilise le film passif.

Malheureusement les aciers à haute teneur en chrome, coûtent cher et leur mise en oeuvre (formage, soudage) est plus délicate que celle des autres aciers inoxydables courants contenant 13 à 18 % Cr.

On divise généralement les aciers inoxydables en six familles, dont le tableau ci-dessous expose les compositions chimiques des six familles d'aciers inoxydables.

Six Familles	Structure cristalline	Cr	Ni	Mo	C	S	N
Martensitique	Tetrag.	12-18	0-2	> 0,75	0,2	< 0,03	-
Ferritique	cc	12-24	0-2	0-0,75	0,1	< 0,03	-
Austénitique	cfc	18-20	8-14	0-3	< 0,08	< 0,03	-
Super-ferritique	cc	26-39	0,3-4	3-4	< 0,02	< 0,01	0,02
Super-austénitique	cfc	20	18-25	6-6,5	0,02	< 0,002	0,2
Duplexe ou auténo-ferritique	cfc + cc	22-26	6-7	4-4	0,02-0,04	0,001-0,03	0,2

Le molybdène et l'azote améliorent la résistance à la corrosion par piqûres en milieu chlorure, le soufre diminue la résistance à la corrosion, une teneur en carbone réduite et de faibles quantités de Nb ou Ta minimisent le risque d'une corrosion intergranulaire.

b. Alliage de nickel :

A l'instar du chrome, le nickel pur sert surtout comme revêtement. Le nickel résiste bien aux solutions neutres et alcalines, ainsi qu'à la corrosion atmosphérique, Il ne résiste toutefois pas bien aux acides oxydants.

De nombreux alliages de nickel, notamment ceux à base de Cu, de Cr ou de Fe possèdent à la fois de bonnes propriétés mécaniques et une résistance à la corrosion élevée. En raison de leurs prix très élevés, leur utilisation est limitée.

Les différents types d'alliages de nickel sont désignés sur le tableau ci-dessous.

Famille	Désig.	Ni	Cr	Fe	Mo	W	Cu	Autres
Ni	200	99,2		< 0,4				
Ni-Cu	400	Cd 67		1,25			31,5	1 Si
Ni-Mo	B		< 1	5	26			
Ni-Cr-Fe	600	Cd 76	16	8			< 0,5	1,35 Al
	800	32,5	21	44			< 0,75	1 Si
Ni-CR-Fe-Mo	825	42	21,5	29	3	< 1	2	1 Ti
	G	43	22	19,5	6,5	< 1	2	2 Nb
Ni-Cr-Mo-W	C-270	57	15,5	5,5	16	4		
	C-22	56	22	< 3	13	3		

c. Alliages de cuivre :

Le cuivre résiste bien à la corrosion dans l'air, de même que dans l'eau chaude ou froide avec des vitesses d'écoulement ne dépassant pas 1 m/s. Il résiste aussi en milieu acide car il possède un potentiel plus noble que l'hydrogène. Par contre il se corrode en présence d'oxydants ayant un potentiel standard supérieur. Le tableau suivant indique les principales familles d'alliage de cuivre.

Famille	Composé	Exemples	Nom
Laiton	Cu-Zn	Cu-30Zn	Laiton jaune
		Cu-30Zn-1Sn	Laiton d'amiante
		Cu-40Zn-0,75Sn	Laiton naval
Bronze	Cu-Sn	Cu-Sn-P	Bronzes au phosphore
		Cu-Al-Ni-Fe-Si-Sn	Bronzes-aluminium
		Cu-Si-Sn	Bronzes au silicium
Cuivre-Nickel	Cu-Ni	Cu-30Ni-2Fe	Monel
		65Cu-18Ni-17Zn	Cuivre-nickel-zinc

Les laitons (Cu-Zn) ont un comportement à la corrosion semblable à celui du cuivre. On ajoute parfois en faibles quantités Sn, As, Sb, ou P pour diminuer la sensibilité à une attaque de corrosion sélective.

Les bronzes (Cu-Sn) contenant de l'aluminium résistent mieux à la corrosion-érosion que le cuivre et les laitons, car il y a incorporation d'oxyde Al_2O_3 dans les films superficiels.

Les alliages de Cu-Ni, résistent généralement bien en milieu salin neutre contrairement aux laitons, ils ont une sensibilité réduite à la corrosion sans contrainte.

d. Alliages d'aluminium :

L'aluminium résiste bien à la corrosion atmosphérique, car il est protégé par un film d'oxyde stable. La résistance à la corrosion uniforme des alliages d'aluminium dépend, quelque peu, de leur composition et ne diffère généralement pas beaucoup de celle du métal pur. Les principaux alliages d'aluminium sont Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Mg, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu. Le fer et le cuivre réduisent la tenue à la corrosion.

e. Alliages de titane :

Le titane forme des films passifs stables de TiO_2 , et de ce fait, possède une très bonne résistance à la corrosion en milieu acide oxydant et en milieu chlorure. En milieu réducteur, le titane devient plus sensible à la corrosion, car la formation du film passif, nécessite la présence d'un oxydant. Les principaux éléments d'alliages de titane sont l'aluminium et le vanadium, on les trouve dans les alliages tels que Ti-3Al-2,5V, Ti-6Al-4V. Le comportement à la corrosion de ces alliages ressemble à celui du titane.

9.12.4. Protection par revêtements

Plusieurs types de revêtements sont utilisés et nécessitent tous une préparation de la surface du métal de base, de façon à ce que le revêtement soit adhérent. La mise à nu ou décapage des métaux ferreux est particulièrement importante.

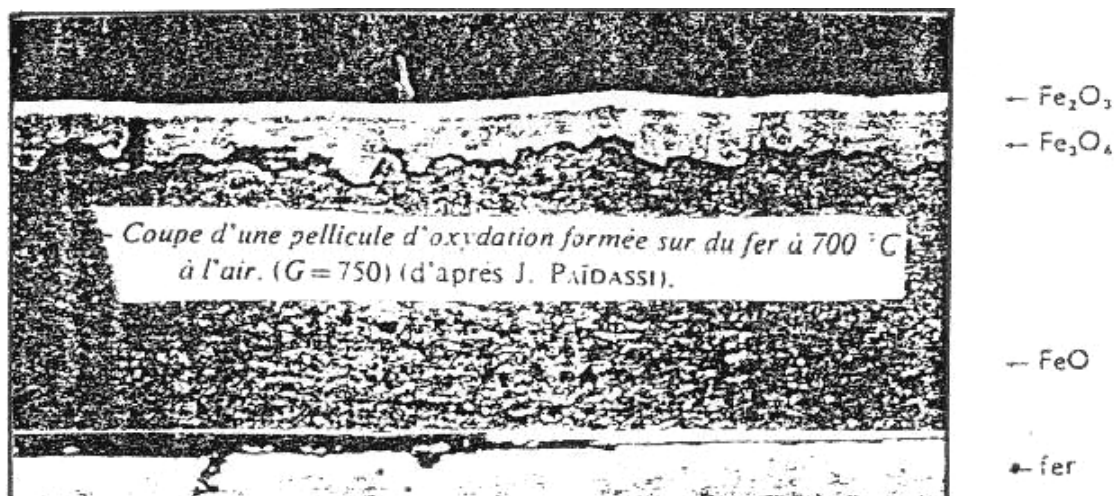
Décapage des métaux ferreux :

En général toutes les surfaces des pièces sont recouvertes soit de :

- Corps gras destinés à éviter la corrosion pendant leur stockage.
- Rouille.
- Oxydes de fer qui se sont formés à haute température pendant les opérations de traitement thermique ou de traitements mécaniques.

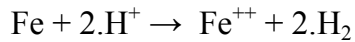
Le décapage peut être effectué par voie mécanique, brossage, sablage, grenailage ou par voie chimique. L'élimination des corps gras est faite par des solvants chlorés et des détergents alcalins. La rouille est, le plus souvent, éliminée par les acides, en ce qui concerne les oxydes formés à haute température (calamine), leur composition dépend de la température à laquelle la pièce a été portée.

$T < 570^\circ\text{C}$: magnétite Fe_3O_4 au contact du métal et de ses oxydes Fe_2O_3 à la partie supérieure de la pellicule. $T > 570^\circ\text{C}$: Protoxyde de fer FeO qui se forme au contact du métal, puis Fe_3O_4 et enfin Fe_2O_3 , (fig. 43).



(fig. 43)

L'élimination de ces oxydes se fait par l'acide chlorhydrique 5N à 30°C ou l'acide sulfurique à 2N entre 50 et 80°C ou encore l'acide citrique. Le danger principal du décapage du fer réside dans la formation d'hydrogène qui a tendance à pénétrer dans le fer et à le fragiliser.



9.12.4.1. Protection par revêtements non métalliques

Il s'agit principalement des peintures et matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités telles que l'imperméabilité à l'eau et aux gaz, la grande adhérence, la stabilité chimique, l'élasticité élevées et la bonne résistance à l'usure.

a. Peintures :

Pour les peintures, plus l'adhérence est bonne, plus ces conditions sont remplies. L'importance économique des peintures dépasse de loin celle des autres méthodes de protection contre la corrosion. La plupart des métaux sont protégés par des peintures. Il est nécessaire d'appliquer deux ou plusieurs couches. Certaines peintures contiennent des pigments qui agissent comme primaires anti-corrosion. Les principaux constituants d'une peinture sont :

- **Le liant** : C'est le composant le plus important d'une peinture, il assure la cohésion du film et son adhérence au substrat (PVA, PVC, époxydes, etc.).

- **Le solvant** : permet d'appliquer la peinture à l'état liquide (l'huile de lin, solvants organiques) une fois la peinture appliquée, l'eau s'évapore et le liant qui possède normalement une masse moléculaire élevée, forme un film compact par coagulation.

- **Les pigments** : sont des composés que l'on ajoute aux peintures pour donner la couleur, les plus connus sont Pb_3O_4 , ZnCrO_4 . Ils sont toxiques.

- **Les additifs et les charges** : sont destinées à modifier certaines propriétés des peintures comme la viscosité, la résistance à l'oxydation ou la tension de surface. Les charges, substances bon marché, tels que l'oxyde de titane ou le carbonate de calcium augmentent la masse et le volume des peintures. Elles peuvent également améliorer certaines propriétés de films comme la résistance à l'abrasion.

b. Matières plastiques :

L'utilisation des revêtements plastiques pour les métaux, s'accommode bien pour la protection contre la corrosion. Ils présentent beaucoup d'avantages par rapport aux peintures, tels que l'épaisseur de la couche (100 à 500 μm), en même temps, il joue le rôle d'isolateur. L'inconvénient des plastiques, réside dans la faible résistance à la température et leur instabilité dans plusieurs solvants organiques. Les revêtement plastiques utilisés sont :

- Les thermoplastes (polyéthylène, polypropylène, PVC, ..).
- Les caoutchoucs (naturels ou synthétiques).
- Les thermodurcissables (polyuréthanes, époxydes, polyesters).

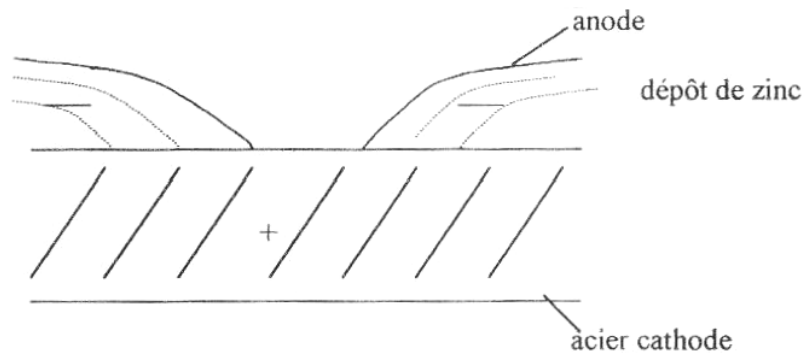
En général le revêtement par les matières plastiques se fait de la façon suivante : la pièce à revêtir est préchauffée puis saupoudrée avec les grains de matière plastique ou plongée dans un lit fluidisé de la poudre.

9.12.4.2. Protection par revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. Les revêtements métalliques, outre leur effet anti-corrosion, remplissent souvent une fonction décorative. On les utilise aussi comme protection contre l'usure. Il existe deux types de revêtements métalliques ceux plus nobles que le substrat cathodique et ceux moins nobles que le substrat anodique.

a. Revêtement anodique :

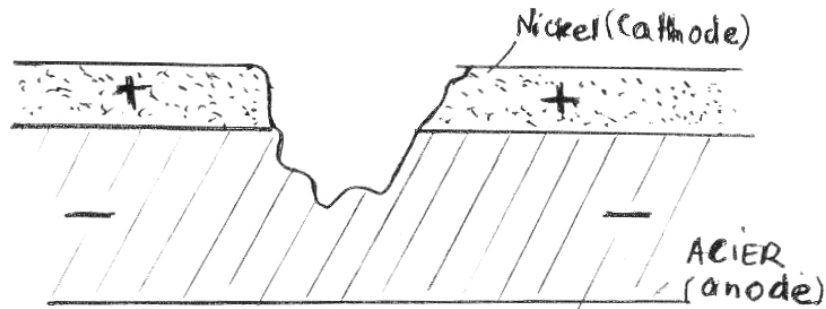
Dans le cas des aciers, le zinc, le cadmium et l'aluminium forment des revêtements moins nobles que l'acier (voir classification électrochimique). Dans le cas d'un revêtement de zinc par exemple, (fig. 44), l'acier constitue la cathode de la pile, c'est donc le zinc qui est attaqué. L'acier est protégé cathodiquement par le zinc qui est moins noble que lui (protection cathodique).



(fig. 44)

b. Revêtement cathodique :

Dans le cas d'un revêtement de plomb, d'étain, de nickel, de cuivre, d'argent, d'or, de rhodium ou de platine, on dit qu'ils forment des revêtements plus nobles, donc constituent la cathode et l'acier est considéré comme l'anode. Dans le cas du revêtement de l'acier par le nickel, l'acier constitue l'anode de la pile et le nickel la cathode, (fig. 45).



(fig. 45)

La moindre fissure dans le revêtement entraînera l'attaque de l'acier, il est donc nécessaire que le revêtement soit parfaitement continu et ne contient aucun défaut. Les procédés de revêtement métalliques sont :

- Immersion dans un bain fondu.
- Electrolyse.
- Métallisation au pistolet..
- Métallisation sous vide.
- Dépôt en phase gazeuse

Pour l'immersion, le métal à protéger est plongé dans un bain de métal protecteur fondu. Cette méthode est utilisée en particulier pour le dépôt de zinc (galvanisation) ou d'étain (étamage). Pour l'électrolyse, le dépôt présente toujours une certaine porosité, on est donc conduit à effectuer des dépôts d'épaisseur suffisante pour qu'il n'y ait pas continuité entre les ports.

Pour la métallisation sous vide, il s'agit d'un revêtement obtenu par vaporisation sous vide d'un métal porté à haute température par un chauffage électrique. Cette technique est utilisée, par exemple en optique et en électronique pour déposer l'aluminium sur l'acier (surfaces réfléchissantes). En ce qui concerne la dernière méthode, la pièce à revêtir est portée à une température légèrement supérieure à celle qui correspond à la décomposition. On a la réduction du composé métallique gazeux. Le dépôt est effectué sous pression réduite du composé. Elle est utilisée en anti-corrosion pour la protection de pièces de formes complexes.

9.12.5. Protection par inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en petite quantité au réactif corrosif, permet de diminuer la vitesse de corrosion ou d'annuler son agressivité vis-à-vis du métal. Il ne modifie donc pratiquement pas la nature, ni la concentration du milieu. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif. Ils viennent se fixer à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature.

a. Classement selon leur domaine d'utilisation :

Il existe des inhibiteurs pour milieux aqueux, pour milieux acides, employés pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage ou au fluide de forages, pour milieu neutres. Ils servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement.

En milieux organiques, ils sont utilisés surtout dans les lubrifiants pour moteur et dans l'essence car ces liquides contiennent souvent des traces d'eau. Les inhibiteurs pour peintures et les inhibiteurs pour phase gazeuse sont employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage (instruments de précision, composants électroniques, machines, etc.).

Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée. Les composés s'absorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion.

b. Classement selon la réaction partielle

La précipitation d'un produit insoluble peut se faire sur les anodes, cathodes ou à la fois sur les anodes et les cathodes, donc on distingue les :

- Inhibiteurs anodiques :

L'anion de l'inhibiteur forme sur les anodes locales avec les cations provenant de l'oxydation du métal, un composé insoluble. Ainsi le phosphate de sodium est un inhibiteur de la corrosion de fer par une solution aqueuse de chlorure de sodium grâce à la formation de phosphate de fer sur les anodes.

- Inhibiteurs cathodiques :

Le cation de l'inhibiteur forme sur les cathodes locales un hydroxyde insoluble. Ainsi le chlorure de magnésium est un inhibiteur de la corrosion du fer dans l'eau de mer en formant l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ sur les cathodes.

- Inhibiteurs mixtes :

Ils agissent sur les anodes et les cathodes. Ainsi l'hydrogène-carbonate de calcium forme du carbonate de fer sur les anodes et de l'hydroxyde de calcium sur les cathodes.

9.12.6. Protection électrochimique

La corrosion électrochimique d'un métal est le résultat du passage d'un courant anodique dans les piles locales. Pour supprimer le phénomène de corrosion, il faut porter le métal à un potentiel pour lequel l'intensité de la réaction élémentaire anodique est nulle ou très faible. Deux types de protection électrochimiques peuvent être envisagées :

- Protection cathodique.
- Protection anodique.

9.12.6.1. Protection cathodique

La corrosion d'une pièce métallique peut être empêchée par la protection cathodique. Elle a été déjà employée avant le développement de la science de l'électrochimie. Humplrey Davy a utilisé la protection cathodique en 1824 pour protéger un bateau de guerre britannique contre la corrosion.

Elle est surtout utilisée pour la protection des canalisations métalliques (tuyauteries) souterraines ou les constructions se trouvant en contact avec l'eau, tels que les câbles, les réservoirs, les conduites, etc. L'avantage de la protection cathodique est la grande économie avec une utilisation pratiquement illimitée.

La protection cathodique a obtenue aussi une grande importance dans l'application dans le domaine de transport du pétrole et gaz. Le principe de la protection cathodique consiste à abaisser le tension métal-milieu de manière à l'emmener dans sa zone d'immunité. Par convention, le courant circule du positif (+) vers le négatif (-), par conséquent le métal est

protégé si le courant entre dans la structure en provenance de l'électrolyte. Dans le cas contraire, si le courant passe de la structure à l'électrolyte, la corrosion est accélérée, le courant de protection est produit soit par :

- L'anode réactive ou sacrificielle. Dans ce cas la force électromotrice (f-e-m) nécessaire, est obtenue à partir de la différence entre la tension moyenne du couple de corrosion et la tension propre (plus négative) d'une anode dite sacrificielle.
- Un courant imposé, en utilisant un générateur extérieur de f-e-m, réglable et une anode auxiliaire.

Deux paramètres fondamentaux contrôlent la protection cathodique : le potentiel de protection et la densité de courant de protection.

a. Potentiel de protection :

Si le potentiel d'un métal est égal ou inférieur au potentiel de protection E_{prot} , la vitesse de corrosion ne peut, pour des raisons thermodynamiques, dépasser une certaine valeur que l'on suppose négligeable. On peut donc protéger un métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel tel que : $E \leq E_{prot}$.

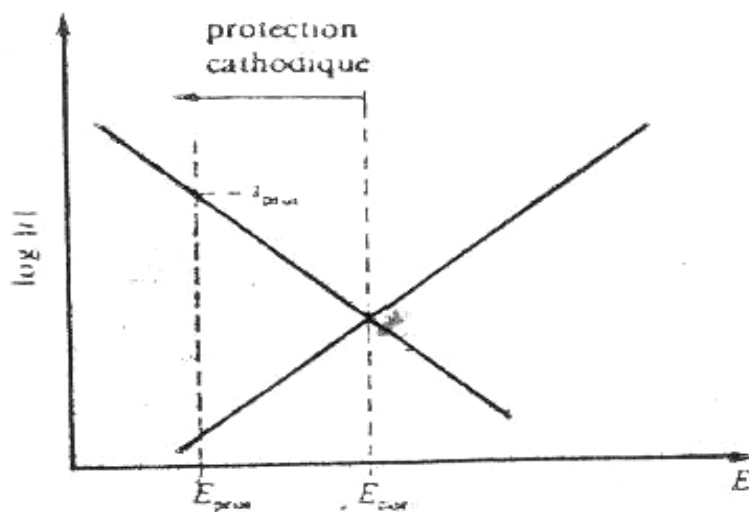
On définit le potentiel de protection comme :

$$E_{prot} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln.10^{-6} \text{ (mol/l)}$$

Pour $T = 25^{\circ}\text{C}$, cette expression devient :

$$E_{prot} = E^{\circ} + \frac{0,354}{n} \text{ (V)}$$

Par exemple, le potentiel de protection de l'acier vaut - 0,62 V, celui du cuivre est de 0,16 V et celui du plomb 0,30 V. La (fig. 46) nous indique dans quel domaine de potentiel, un métal actif bénéficie d'une protection cathodique.



(fig. 46)

Le principe de la protection cathodique selon la figure 46 est de déplacer le potentiel dans le domaine de protection correspondant à $E < E_{prot}$. La densité de courant partiel cathodique au potentiel de protection vaut $i_c = i_{prot}$.

Le tableau suivant donne un aperçu sur les valeurs de potentiel de protection nécessaire pour la protection cathodique de quelques métaux.

Métal	milieu	Potentiel de protection (V)
Plomb	Sol	- 0,55 à - 0,70
Acier	Sol	- 0,85 à - 0,95
Zinc	Sol	- 1,15
Acier	Eau de mer	- 0,84
Aluminium	Eau de mer	- 0,94

b. Courant de protection :

Le courant cathodique, pour imposer le potentiel de protection correspond au courant de protection i_{prot} , sa valeur dépend de la surface à protéger A et de la densité de courant de protection i_{prot} .

$$I_{prot} = i_{prot} A$$

Les courants nécessaires pour la protection cathodique d'une surface géométrique de 1m^2 sont donnés tableau ci-dessous :

Structure à protéger	milieu	I_{prot} (mA)
Acier non revêtu	Sol	10 à 50
Acier avec revêtement	Eau de mer	20 à 150
Polyéthylène, épaisseur : 2 mm	Sol	$5 \cdot 10^{-4}$

La densité de courant partiel anodique étant négligeable en potentiel de protection i_{prot} équivaut donc à la densité de courant partiel cathodique i_c au potentiel $E = E_{prot}$.

La relation suivante donne i_{prot} pour une réaction dont la cinétique obéit à l'équation de Butler-Volmer :

$$i_{prot} = i_c = -i_{c0} \cdot \exp \left[\frac{- E_{prot} - E_{cor}}{\beta_{CH}} \right]$$

β_{CH} : coefficient de Tafel cathodique.

En pratique, la protection cathodique et les revêtements organiques forment une combinaison efficace.

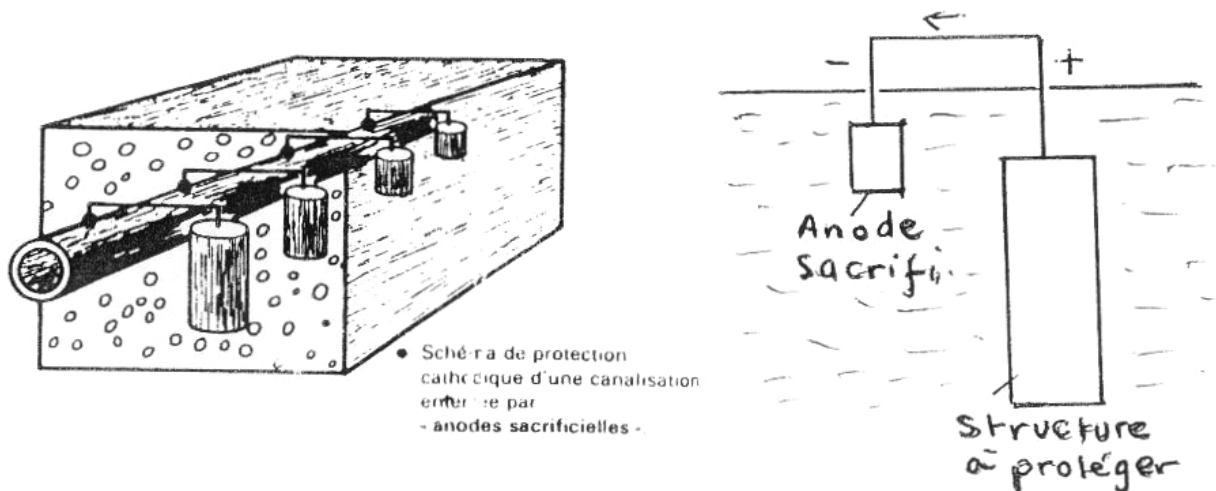
La protection cathodique évite la corrosion aux endroits défectueux de revêtement (pores, griffures), de plus, la surface métallique réellement exposée à l'environnement est alors nettement inférieure à la surface totale. Un courant relativement faible suffit donc à protéger une surface géométrique importante.

1. Protection cathodique par anode sacrificielle :

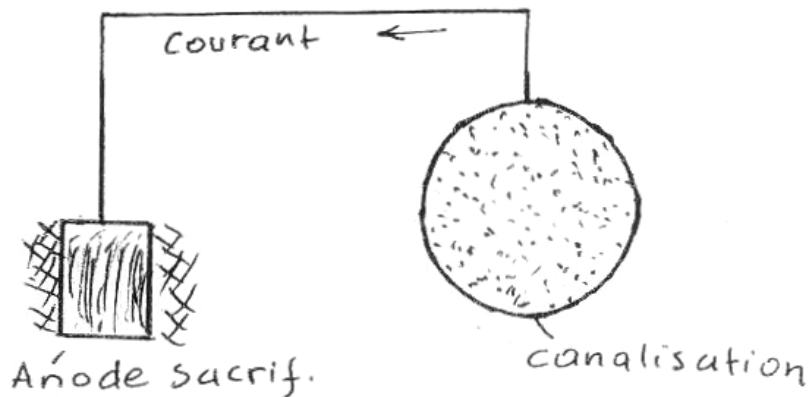
Le métal à protéger est relié électriquement à une électrode constituée par un métal moins noble que lui et qui joue le rôle d'anode sacrificielle. L'anode sacrificielle forme une pile électrochimique avec le métal à protéger qui joue le rôle de cathode. Si le potentiel que prend le métal à protéger est suffisamment négatif, celui-ci n'est plus attaqué car la réaction élémentaire anodique ne peut plus se produire.

Cette technique, très simple, est souvent utilisée dans la pratique, mais elle se heurte à un certain nombre de difficultés. La différence de potentiel existant en circuit ouvert entre les deux métaux qui constituent la pile, est déterminée par leur nature même. Les figures 47 et 48 présentent des exemples de la protection cathodique par anode sacrificielle.

Lorsque la pile débite, une résistance est introduite et dont la valeur dépend de la résistivité de l'électrolyte ou du sol dans le cas des canalisations enterrées. Il en résulte qu'une chute ohmique intervient et que le potentiel auquel certains points de la structure à protéger sont effectivement portés supérieurs à la valeur nécessaire pour assurer la protection. Il faut alors utiliser plusieurs anodes judicieusement réparties autour de la pièce à protéger.



(fig. 47)



(fig. 48)

Les diverses anodes sacrificielles utilisées pour la protection des métaux usuels tels que le fer et le cuivre sont à base de magnésium (G-A6Z3), à base d'aluminium (AZ6, AZ6HgO, O4) et à base de zinc (ZHgO, 15). Le tableau suivant compare les caractéristiques principales de ces trois métaux..

Paramètres	Mg	Al	Zn
E° (V)	- 1,5	- 1,28	- 0,76
Ecor dans le sol (V)	- 1,1 à 1,3	- 0,6 à - 0,9	- 0,6 à - 0,8
Potentiel par rapport à l'acier (V)	- 0,6	- 0,3	- 0,2
Capacité théorique Ah/dm ³)	3840	8050	5840
Rendement (%)	50	80	90
Masse pouvant fournir 0,1 A pendant 10 ans (Kg)	8	3,7	12

On utilise de préférence le magnésium pour protéger les structures enterrées, car il donne la différence de potentiel la plus élevée et possède la meilleure capacité volumique. En effet le magnésium a tendance à se recouvrir de magnésie, ce qui a pour effet de diminuer le débit de la pile.

En revanche, dans l'eau de mer, qui constitue un électrolyte de bonne conductivité, la différence de potentiel est moins critique, on utilise souvent l'aluminium et le zinc pour la construction des bateaux, des plate-formes de forage, etc. Les anodes sacrificielle possèdent différentes formes telles que tiges, blocs, anneaux, etc., soit on les fixe sur l'objet à protéger, soit on les enterre à une certaine distance de 1 à 3 m.

Interprétation électrochimique :

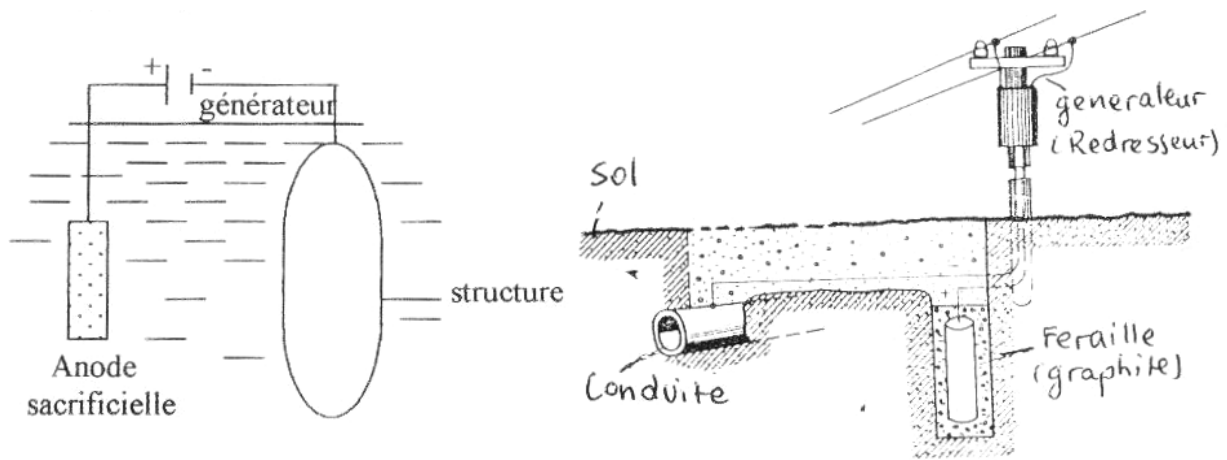
Prenons l'exemple de la protection du fer par le zinc. Si le fer est seul, il prend par rapport à la solution un potentiel E_{Fe} , et une intensité de corrosion i_{Fe} . Le zinc seul, prend par rapport à la solution le potentiel E_{Zn} . Si l'on réunit les deux métaux, ils prennent un potentiel E_m . Le fer n'est plus attaqué, jusqu'à ce potentiel, la réaction : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2.e$ ne peut pas se produire. Par contre le zinc est attaqué et le courant anodique i_m est plus élevé que le courant de corrosion i_{Zn} relatif au Zn isolé. Pratiquement, on admet que pour protéger le fer dans l'eau il faut le porter à un potentiel de - 0,8 V/E.C.S.

2. Protection cathodique par courant imposé :

Dans cette méthode, le courant de protection nécessaire est obtenu à partir d'une source extérieure de courant continu, ce qui implique l'utilisation d'un redresseur. Donc la différence de potentiel entre l'anode et la structure à protéger n'est pas naturelle. Le métal est polarisé cathodiquement (pratiquement aucune formation d'ion métallique).

L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à protéger à un potentiel où la réaction élémentaire anodique n'a pas lieu. Cette méthode a l'avantage de pouvoir régler la tension (ou le courant), en fonction des besoins. Ce ci permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces. En revanche la protection par courant imposé, nécessite une

ligne électrique et demande un entretien continu. La figure 49 représente un exemple de la protection cathodique par courant imposé.

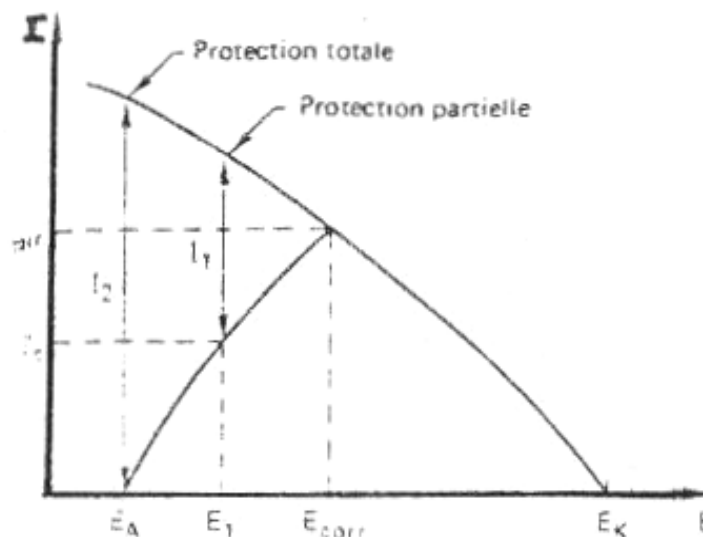


(fig. 49)

Pour protéger selon cette méthode des structures enterrées (conduite gaz, câble haute tension), on utilise généralement des anodes de Fe-Si à 15 % Si ou en graphite. Pour préserver les armatures de béton, des réacteurs chimiques ou des bateaux, on emploie des anodes en titane recouvertes d'oxydes de métaux nobles. La longueur de la construction à protéger, dépend de l'état de l'isolation, de la grandeur de la surface de protection et du potentiel de protection utilisé et elle peut varier de 2 à 20 km.

Interprétation électrochimique :

Lorsque le métal à protéger est plongé dans un électrolyte (réactif), en l'absence de courant imposé, l'intensité du courant imposé I_{corr} est donnée par le diagramme théorique de polarisation, (fig. 50).



Interprétation de la protection cathodique par courant imposé.

(fig. 50)

E_{corr} est le potentiel que prend alors le métal. Si l'on porte le métal placé à la cathode de la pile à un potentiel $E_1 < E_{corr}$ en imposant un courant I_1 , il est partiellement protégé puisque le courant de corrosion est réduit à I_c . Pour obtenir une protection complète, il faut imposer le passage d'un courant I_2 . Le métal prend alors un potentiel E_A qui correspond au seuil de la réaction anodique.

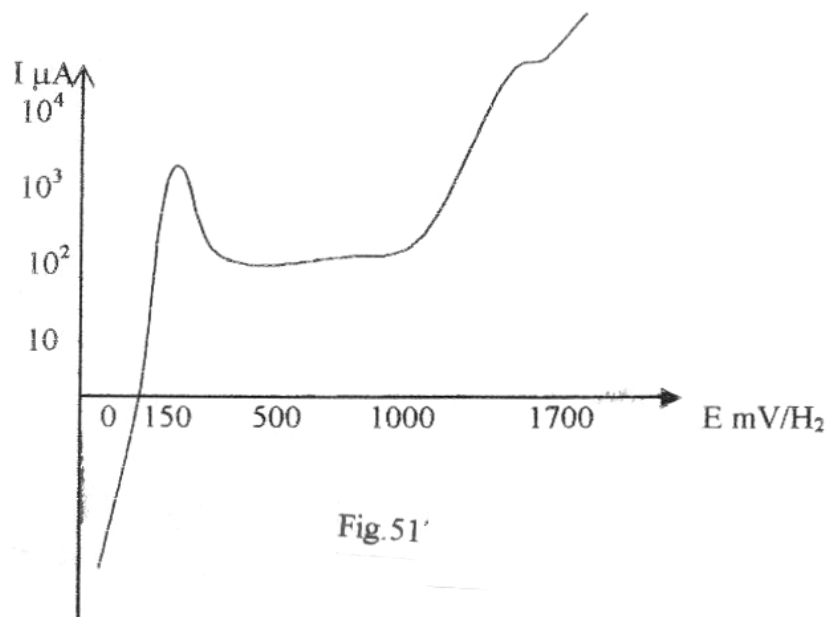
Donc, pour que le courant anodique soit supprimé, il faut que le métal soit porté à un potentiel cathodique inférieur ou égal à E_A , il est important de noter qu'il ne suffit pas qu'un métal soit à la cathode d'une pile pour être protégé. Encore faut-il que son potentiel soit suffisamment négatif, ainsi dans le cas de la figure 50, le métal porté au potentiel E_1 tel que : $E_A < E_1 < E_{corr}$ est encore le siège d'un courant anodique I_{corr} , donc attaqué.

Cette méthode de protection est assez délicate et sensible aux incidents mécaniques et électriques car elle nécessite une isolation complète de l'installation. Elle exige une surveillance régulière car toute modification de l'intensité du courant risque d'entraîner une variation du potentiel appliqué à la pièce à protéger. Donc il faut déterminer une corrosion intense puisque l'on travaille dans le domaine anodique. Par contre, le courant utilisé est bon marché et le nombre d'anodes nécessaires est faible. Elle est d'un emploi courant pour la protection des structures enterrées ou immergées.

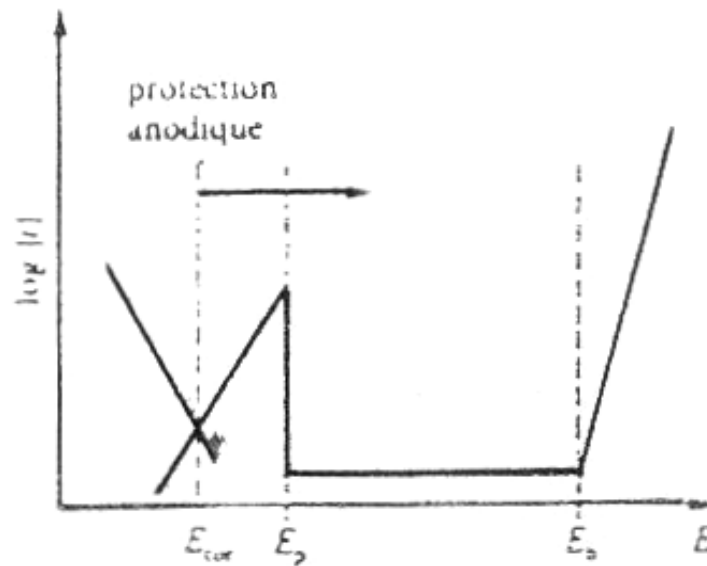
9.12.6.2. Protection anodique

Cette méthode s'applique aux méthodes passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{corr} < E_p$). Son principe repose donc sur la propriété que possèdent certains métaux et alliages de se passiver dans un milieu donné, lorsqu'ils sont parcourus un courant anodique.

Pour que cette méthode puisse être appliquée, il faut que le courbe intensité-potentiel présente un palier de passivation entre 500 et 1000 mV/H₂, (fig. 51).



Une polarisation anodique permet dans ce cas, de déplacer le potentiel dans le domaine passif, (fig. 52).



Principe de la protection anodique d'un métal passivable.
Déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à $E_p < E < E_b$.

(fig. 52)

La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivaut à la densité de courant passif i_{pp} qui est normalement très faible. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite pas l'utilisation d'une quantité d'électricité trop élevée, même en l'absence de revêtement organique.

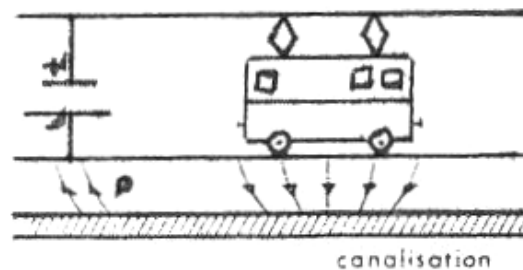
En revanche, pour atteindre l'état passif, il faut appliquer initialement une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation i_p . Cette méthode a déjà été appliquée dans les différents domaines industriels par exemple pour la protection des réservoirs en acier inoxydable de 2 m³ contenant de l'acide sulfurique. Il suffit de faire passer un courant de quelques ampères pendant une fraction de seconde pour obtenir la passivation. L'intensité du courant d'entretien n'est ensuite que de 150 mA environ.

9.12.7. Les courants vagabonds

Si un courant électrique continu peut avoir pour effet de protéger cathodiquement une structure lorsqu'il circule dans un sens convenable, il peut provoquer sa corrosion lorsqu'il circule dans le sens opposé. Mais en général, les courants vagabonds se propagent dans le sol selon un chemin autre que celui prévu.

Donc ils peuvent entrer dans une structure conductrice enterrée puis en ressortir plus loin, provoquant une corrosion par dissolution anodique. Ces courants sont variables en direction et en intensité et pour cette raison, ils ont reçu le nom de courants vagabonds.

Les canalisations, les câbles enterrés, situés au voisinage de réseaux électriques, d'usines électriques, les systèmes de transports utilisant un courant continu (tramway, chemin de fer) et les postes de soudures, constituent la source la plus fréquente des courants vagabonds. La figure 53 donne le plus fréquent de la corrosion d'une canalisation voisine d'une ligne de traction électrique. Le caténaire est porté à une tension de plusieurs kilovolts. Lorsqu'une motrice passe, le courant doit retourner à la sous station par les rails. Du fait que leur isolement n'étant pas parfait, une partie du courant passe par le sol si sa résistivité est assez faible. Si une canalisation métallique se trouve au voisinage de la voie ferrée, le courant peut l'emprunter et ne la quitte qu'à proximité de la sous station. La région A où le courant sort de la canalisation fonctionne comme anode et se trouve corrodée.



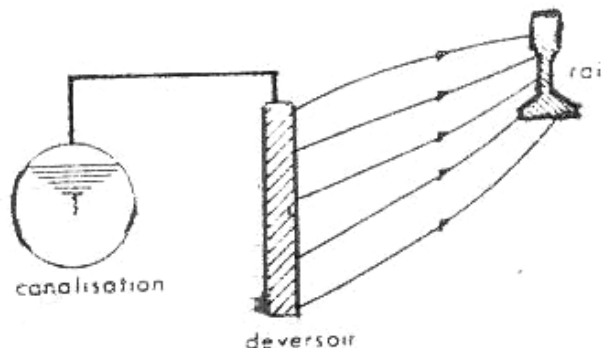
(fig. 53)

Moyens de protection :

a. Protection passive : Isolation de la canalisation par revêtement isolant de bain de houille, bitume ou polyéthylène.

b. Joints isolants : Les différents tronçons de la canalisation sont isolés électriquement les uns des autres. Cependant; le courant électrique peut dans certains cas, passer d'un tronçon à l'autre par le liquide transporté et augmente ainsi le nombre de points de sorties du courant, donc c'est l'anode.

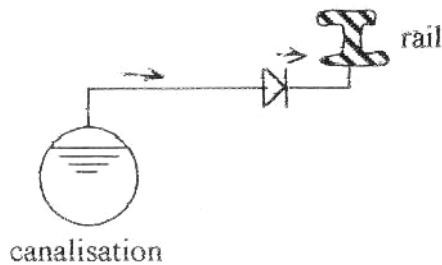
c. Déversoirs de courants : Dans les régions anodiques, on relie électriquement la canalisation à des pièces métalliques enterrées dont la résistance totale est plus faible que celle de la conduite par rapport au sol c'est donc le déversoir qui est attaqué, (fig. 54).



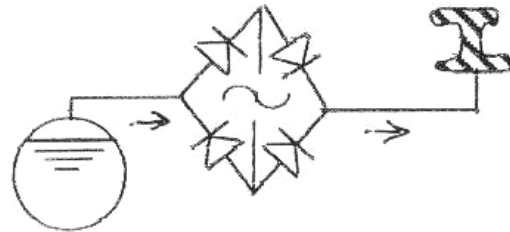
Protection par déversoir.

(fig. 54)

d. Protection active : Les déversoirs peuvent dans certaines régions servir d'entrée pour les courants vagabonds. On introduit alors dans le circuit un redresseur au sélénium qui ne permet pas le passage du courant que dans le sens canalisation-sol, c'est le drainage polarisé (fig. 55). Il est possible également d'utiliser une tension auxiliaire qui permet un soutirage de courant (fig. 56).



Protection par drainage polarisé.
(fig. 55)



Protection par soutirage.
(fig. 56)

9.12.8. Phénomènes de passivité des métaux

Un métal ou un alliage est dit passif lorsqu'il résiste à la corrosion dans une solution où l'attaque est thermodynamiquement possible. Pour des courants anodiques de l'ordre de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ou des électrolytes à oxydation forte de forme à la surface du métal, ou de la porosité des couches passives lesquelles bloquent ou diminuent complètement la corrosion (vitesse de corrosion $< 0,001 \text{ mm/a}$), ce comportement résulte d'un ralentissement du processus anodique et se traduit généralement par un anoblissement du potentiel. Les métaux actifs conservent un contact direct avec la solution.

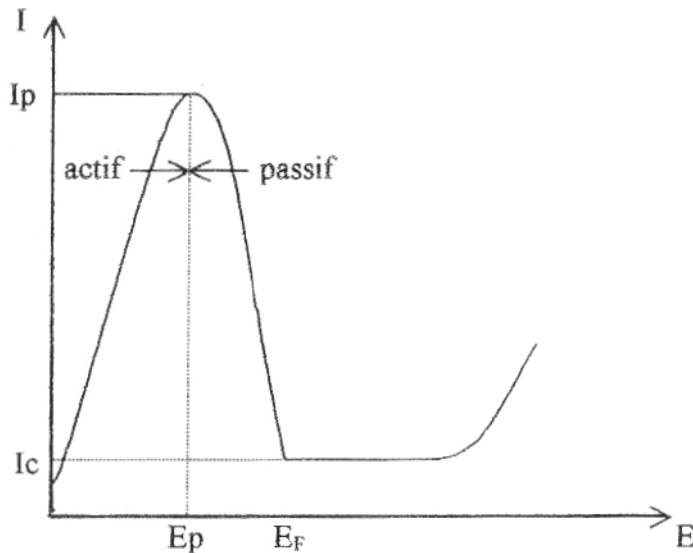
La plupart des métaux et alliages qui résistent bien à la corrosion sont à l'état passif, tels que les aciers inoxydables comme les alliages spéciaux à base de nickel et de chrome, de titane, de tantale, d'aluminium, etc. L'épaisseur du film passif atteint typiquement 2 à 3 nm. Il est bien connu que le fer s'attaque rapidement dans l'acide nitrique dilué alors qu'il est non attaqué dans l'acide nitrique concentré, 12 N par exemple. On dit que le fer est alors passif.

Faraday, a émis le premier, l'hypothèse de l'existence dans l'état passif; d'un film protecteur invisible à la surface du métal, l'isolant du réactif corrosif et c'est grâce à la présence du film passif que la dissolution passive, qui correspond à un certain potentiel, est plus lente que la dissolution active.

Les films passifs sont des oxydes dont la structure et la stœchiométrie exacte dépendent des conditions de formation. Souvent (mais pas toujours), les films passifs formés sur les métaux résistent bien à la corrosion ont une structure amorphe. La croissance d'un film amorphe ne dépend pas de l'orientation des grains du substrat, et en conséquence, de tels films sont plus homogènes que des films cristallins. Ils devraient donc mieux protéger le métal.

Revenons à l'exemple du fer qui montre sous les conditions normales une faible passivité, afin de constater sous quelle condition, le fer devient passif. On considère la courbe potentio-cinétique : $I = f(E)$, et pour ce but, on introduit dans un électrolyte une anode

de fer avec une cathode de platine liées avec la même source de tension. Pour des faibles tensions, l'anode de fer se dissout dans la solution, tandis qu'à la cathode il y a développement de l'hydrogène (fig. 57).



I_p : Courant de passivation.

E_p : Potentiel de passivation.

E_p : Potentiel de Flode.

I_c : courant de corrosion.

(fig. 57)

Avec l'augmentation du potentiel, le courant augmente et le métal se dissout avec une grande vitesse. Au dessus d'un certain potentiel (potentiel de passivation), le courant diminue brusquement pour atteindre le courant passif. Donc il y a lieu, le passage de l'état actif à l'état passif.

La cause de ce blocage de la dissolution du métal, est la formation d'une pellicule (film) d'oxyde passive ayant une grande résistance électrique. Avec l'augmentation du potentiel et lorsqu'on dépasse le potentiel d'activation (potentiel de Flode), il y a dissolution de la couche passive et le fer est à nouveau attaqué.

Le potentiel de Flode dépend surtout de la valeur du PH de l'électrolyte, les ions de chlore peuvent détruire la couche passive. Une passivation du fer peut avoir lieu dans des électrolytes à oxydation forte. Si on plonge un morceau de fer dans l'acide nitrique HNO_3 , au début, s'effectue une dissolution sans développement d'hydrogène, mais après un temps très court, le fer présente un état passif et devient insoluble dans le HNO_3 .

Par contre le chrome est passif et grâce à ce comportement, il est utilisé dans les alliages tels que les aciers au chrome avec une teneur en chrome à partir de 13 %, ces types d'aciers sont généralement résistants à la corrosion. Les films passifs sur les alliages Fer-chrome contiennent généralement plus de chrome que l'alliage. Les couches passives peuvent être produites artificiellement par les techniques suivantes :

- Oxydation anodique dans un électrolyte (Fe, Al, Sn).
- Etablir un potentiel $E > E_{Flode}$ avec la présence d'un acide faible.
- Trempage des (aciers Cu, Al, Zn) dans des solutions de chromate ou bichromate.

Résumé des moyens de protection contre la corrosion :

Il est exposé ci-dessous, un résumé des cinq principaux moyens de protection contre la corrosion :

1. Choix du matériau.
2. Par forme adaptée.
3. protection passive.
 - Revêtements non métalliques.
 - Bitume, houille de braie et goudron.
 - Peinture.
 - Matière plastique.
 - Revêtements métalliques.
 - Revêtements anodiques.
 - Revêtements cathodiques.
4. Protection active.
 - Protection anodique.
 - Courant anodique.
 - Protection cathodique.
 - Courant imposé.
 - Anode sacrificielle.
5. Inhibiteurs de corrosion.
 - Inhibiteur anodique.
 - Inhibiteur mixte.
 - Inhibiteur cathodique.

9.13. Oxydation et corrosion atmosphérique

9.13.1. Oxydation à basse température

La plupart des métaux ne sont pas stables au contact de l'air, ils réagissent spontanément en formant un oxyde. L'oxydation à basse température est caractérisée par la réaction du métal avec l'oxygène sans présence d'un électrolyte et lorsque la diffusion n'intervient pas dans le processus de croissance de l'oxyde, c'est à cause du coefficient de diffusion trop faible. Cette condition est remplie aux températures peu élevées $< 300^{\circ}\text{C}$. Au dessus de ces températures, la vitesse de croissance des oxydes est contrôlée partiellement ou entièrement par la diffusion, il s'agit dans ce cas d'une oxydation à haute température.

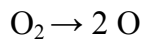
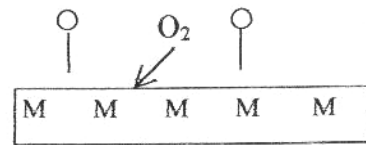
A basse température, la vitesse d'oxydation diminue fortement avec l'épaisseur de l'oxyde et elle atteint une valeur quasiment nulle dès que cette épaisseur atteint quelques nanomètres. Ce type d'oxydation consomme donc peu de matériel et de ce fait ne pose normalement pas de problèmes du point de vue de la durée de vie des réalisations techniques. Néanmoins, elle influe sur les propriétés de surface des métaux (adhésion, frottement, usure). En plus, elle joue un certain rôle dans la fabrication de circuits intégrés, permettant une oxydation sélective de certaines parties.

La corrosion atmosphérique désigne la réaction d'un métal avec l'oxygène de l'air lorsqu'à la surface, l'humidité et les polluants forment un électrolyte. Contrairement à l'oxydation à basse température, les films d'oxyde et autres produits de corrosion formés sont, en général, non compacts et leur présence à la surface métallique n'arrête pas la corrosion. Le mécanisme de ce type d'oxydation ressemble à celui de la corrosion en milieu liquide, car on a la présence de réactions partielles anodiques et cathodiques aux interfaces métal-électrolyte et oxyde-électrolyte.

Pour expliquer le phénomène d'oxydation, on considère un métal M en contact avec l'oxygène et décrivons les trois étapes de la formation de l'oxydation.

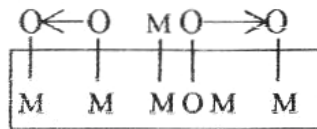
Première étape :

Les molécules O_2 entrent en collision avec la surface du métal et se transforment en atome d'oxygène chimisorbés, donc c'est la première étape de la réaction de la surface métallique avec l'oxygène qui s'appelle chimisorption.



En réalité, une molécule d'oxygène se transforme en deux atomes chimisorbés dont les positions relatives ne sont pas indépendantes, mais varient en fonction de l'orientation cristalline du substrat.

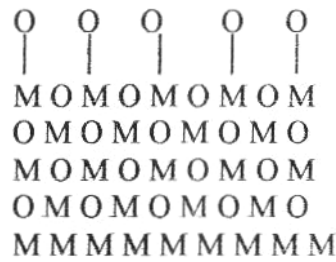
Deuxième étape : La deuxième étape est la formation et croissance latérale d'îlots.



Les atomes d'oxygène absorbés, possèdent une forte affinité pour les électrons de valence du métal et forment des liaisons partiellement ioniques avec celui-ci. Ils acquièrent ainsi une charge négative et se repoussent mutuellement. Le système peut alors atteindre une configuration énergétique plus favorable si certains atomes d'oxygène échangent leur place avec des atomes métalliques superficiels.

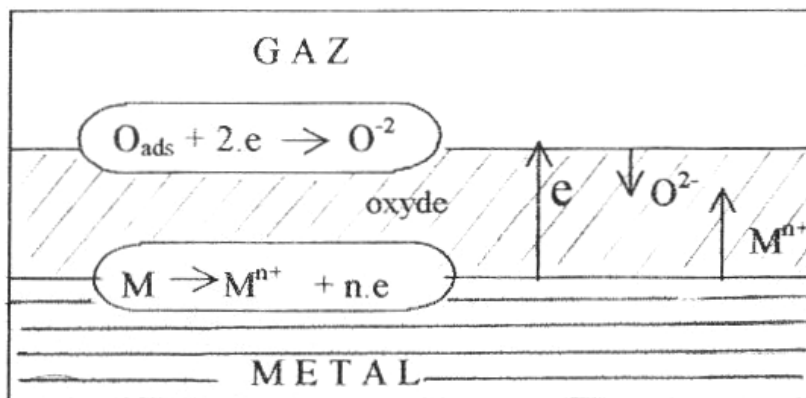
Ce phénomène conduit à la formation d'un germe d'oxyde épais d'une seule couche moléculaire. Or un germe croit seulement s'il dépasse une certaine taille critique. La formation d'un germe stable nécessite donc plusieurs échanges de places, d'abord la croissance latérale des germes, puis leur coalescence, aboutit à la formation d'une couche d'oxyde.

Troisième étape : La troisième étape est la croissance d'un film compact.



Les étapes 1 et 2 ne sont pas observables que pour des doses d'oxygène très faibles. Dès que la pression partielle devient élevée, équivalente à la pression atmosphérique, par exemple, la couche d'oxyde recouvre très rapidement toute la surface et seule l'étape 3 reste mesurable. La vitesse de croissance de l'oxyde dicte alors la cinétique de réaction.

Les réactions qui contribuent à la croissance d'une couche d'oxyde compacte sont résumées sur la figure 58.



(fig. 58)

A l'interface oxyde-gaz, l'oxygène se réduit en O^{2-} en acceptant deux électrons. A l'interface métal-oxyde, les atomes métalliques s'oxydent en cations M^{n+} et libèrent n électrons. Ces électrons doivent donc traverser l'oxyde pour réagir avec l'oxygène. De plus les cations M^{n+} se déplacent vers la surface extérieure du film tandis que les anions O^{2-} migrent vers l'intérieur, le plus lent de ces processus déterminent la vitesse de croissance.

9.13.2. Corrosion atmosphérique

L'air ambiant se compose approximativement de 77 % N_2 , 21 % O_2 , 1 % Ar, 1 à 2 % H_2O , 0,03 % CO_2 . On y trouve en plus des traces de gaz rares (He, Kr, etc.) des polluants notamment du SO_2 et de NO_2 , des ions Cl^- et des poussières. Le SO_2 est le polluant le plus important, il provient essentiellement de la combustion du pétrole et du charbon. Le NO_2 provient de la combustion à haute température notamment dans les moteurs d'automobiles et joue un rôle moins important que le SO_2 et les ions Cl^- .

Les chlorures n'existent normalement que dans les régions maritimes. Ils proviennent de gouttelettes d'eau salée emportées par le vent. Par ailleurs, le salage des routes en hiver constitue une autre source de chlorures. Les poussières sont d'origine naturelle ou dues à des

sources de pollution. Les particules de suie, par exemple, provenant d'une combustion incomplète, ont des propriétés corrosives qui les rendent particulièrement nuisibles.

La température d'un métal exposé à l'atmosphère diffère parfois de celle de l'air. Cela explique deux phénomènes souvent rencontrés : la condensation sur la paroi extérieure d'un tuyau de refroidissement mal isolé ou sur une toiture froide dans un garage chauffé.

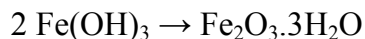
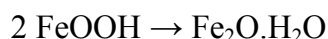
Des sels déposés sur la surface, issus de réactions avec des polluants, réduisent la pression de vapeur saturante. Un tel cas favorise d'autant plus la corrosion que les composés ioniques augmentent la conductivité de l'électrolyte qui se forme. Les surfaces des métaux exposés à l'atmosphère sont souvent recouvertes par des produits de corrosion poreux ou par des poussières

9.13.3. Oxydation des métaux ferreux

On peut présenter la corrosion atmosphérique de l'acier par l'équation stœchiométrique suivante :



La formule chimique FeOOH désigne globalement la rouille. Il s'agit d'un oxyde hydraté, d'une stœchiométrie intermédiaire entre l'oxyde ferrique Fe_2O_3 et l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



En réalité, la réaction du fer avec l'oxygène et l'eau peut, suivant les conditions, donner naissance à une multitude d'oxydes et hydroxydes comme le montre le tableau ci-dessous.

Formule	Nom	Système cristallin
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hématite	Trigonal
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghémite	Cubique
Fe_3O_4	Magnétite	Cubique
FeO	Wustite	Cubique
$\alpha\text{-FeOOH}$	Goethite	Rhomboédrique
$\beta\text{-FeOOH}$	Acaganéite	Tétragonal
$\gamma\text{-FeOOH}$	Lépidocrocite	Rhomboédrique
$\delta\text{-FeOOH}$		Héxagonal
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Hydroxyde ferreux	
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Hydroxyde ferrique	
$\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-}4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{-FeSO}_4\text{-}n\text{H}_2\text{O}$	Rouille verte du type II	

La rouille désigne un mélange complexe de différentes phases, cristallines et amorphes, d'oxydes et d'hydroxydes du fer. Sa stœchiométrie ne correspond approximativement à la formule FeOOH.

Les trois composants principaux de la rouille sont :

- a. α -FeOOH (géothite).
- b. γ -FeOOH (lépidocrocite).
- c. Fe_3O_4 (magnétite).

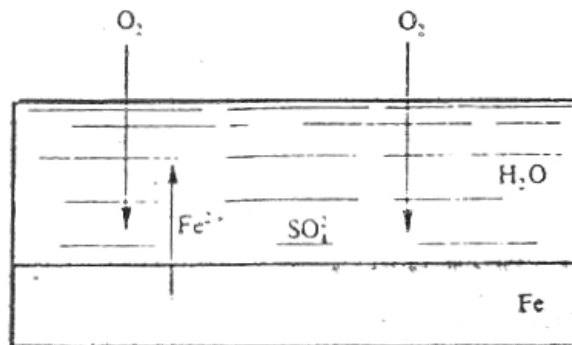
La composition de la rouille varie en fonction des conditions climatiques et de la durée d'exposition à l'atmosphère. De plus, elle varie généralement entre l'intérieur et l'extérieur de la couche. En effet, les couches de rouille contiennent normalement une partie intérieure (adjacente au métal), relativement dense, formée de magnétite et de phases amorphes du FeOOH, ainsi qu'une partie extérieure, poreuse, principalement constituée de lépidocrocite et de géothite.

La rouille influence la vitesse de corrosion atmosphérique de deux façons. D'une part, sa porosité augmente la surface exposée à l'atmosphère par rapport à la surface géométrique initiale de l'échantillon. Le nombre de sites d'adsorption augmente donc considérablement. Une plus grande quantité de polluants adhèrent à la surface et l'eau condense plus facilement. La rouille crée donc des conditions favorables à la corrosion.

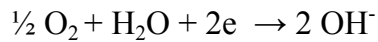
D'autre part, les couches de rouilles ralentissent la corrosion car elles masquent partiellement la surface réactivée et diminuent la vitesse de transport de l'oxygène. Lorsqu'on expose un acier non corrodé à l'atmosphère, l'effet de ralentissement domine en premier temps. La vitesse de corrosion diminue avec le temps d'exposition. Après une certaine période, qui dure souvent plusieurs années, la vitesse de corrosion atteint une valeur constante qui ne dépend que de la corrosivité de l'environnement et du type d'acier. L'effet d'accélération compense alors l'effet de ralentissement.

Mécanismes réactionnels :

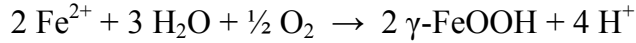
Une surface d'acier polie et humide exposée à l'atmosphère, se couvre rapidement d'un film mince, brunâtre, composé de produits de corrosion. Cette réaction est d'autant plus rapide que la surface est contaminée par des ions, notamment de sulfates. L'explication de ce phénomène réside dans le mécanisme suivant. L'oxygène de l'air, diffusé au travers du film liquide, et se réduit à la surface du métal simultanément, le fer s'oxyde en ions ferreux qui se dissolvent alors dans l'électrolyte, (fig. 59).



(fig. 59)



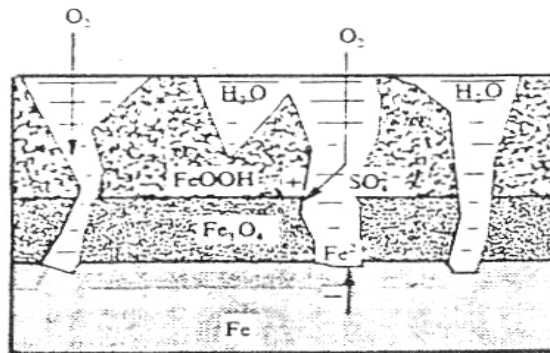
Les ions ferreux réagissent avec l'oxygène et on observe la précipitation de γ -FeOOH.



Le γ -FeOOH n'est pas le seul produit de réaction (rouille verte). D'autres phases cristallines et amorphes apparaissent aussi, tels que le $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Le transport de l'oxygène vers la surface, limite la vitesse de corrosion du fer. La quantité de rouille augmente au fur et à mesure que la corrosion progresse pour deux raisons :

- L'oxygène diffuse sur une distance de plus en plus grande.
- La surface métallique active, ayant un contact direct avec l'électrolyte, diminue.

Le film ci-dessous représente la surface d'un acier recouvert d'une couche de rouille poreuse à l'état mouillé, (fig. 60). Sur cette surface, le fer se dissout en formant des ions ferreux, cette réaction a lieu au fond des pores où le métal touche l'électrolyte.

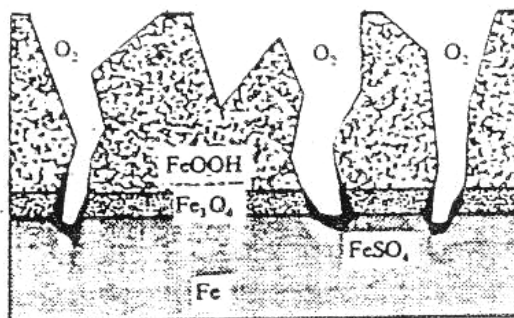


(fig. 60)

Deux réactions partielles cathodiques sont possibles en présence de la rouille :

- La réduction de l'oxygène.
- La réduction du γ -FeOOH.

La figure 61 représente une surface à l'état sec.



(fig. 61)

9.13.4. Oxydation des métaux non ferreux

Parmi les métaux non ferreux, les plus utilisés, sont : Zn, Al et Cu, car ils sont souvent employés en construction. Le tableau suivant indique leur vitesse de corrosion moyenne dans différents atmosphères. Par rapport aux aciers, ces vitesses sont plutôt faibles. Les valeurs entre parenthèses indiquent la profondeur maximale des piqûres (μm) après vingt ans d'exposition.

Atmosphère	Zinc	Cuivre	Aluminium
Rurale	0,2 à 2	< 1	< 0,1
			(10 à 55)
Urbaine et industrielle	2 à 16	1 à 3	< 1
			(100 à 190)
Marine	0,5 à 8	1 à 2	0,4 à 0,6
			(85 à 260)

Le taux d'humidité relative et les polluants atmosphériques ont des effets très remarquables sur la vitesse de corrosion du zinc, la durée d'exposition a peu d'influence, tandis que la teneur en SO_2 dans l'atmosphère possède une grande influence.

Dans l'atmosphère, l'aluminium se corrode très lentement, car un film d'oxyde mince ($< 5\mu\text{m}$) le protège. La partie du film, adjacente au métal, contient notamment de l'alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) et la partie extérieure de la boémite ($\gamma\text{-AlOOH}$) et de la bayerite ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

En revanche la présence de chlorures ou de sulfates, entraîne l'apparition de piqûres microscopiques. Au contact de l'atmosphère, le cuivre forme des patines brun-noires qui deviennent bleu-vertes avec les années. En effet, dans un premier temps, il se forme des oxydes Cu_2O et CuO . Puis en présence de polluants, ces produits se transforment en :

- Hydro-sulfates : $\text{Cu}(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y$
- Hydroxy-carbonates : $\text{Cu}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$
- Hydroxy-chlorures : $\text{Cu}(\text{OH})_x \text{Cl}_y$

Les principaux produits de corrosion du Zn, Cu et Al sont :

Zn	ZnO	$\text{Zn}(\text{OH})_2$		$\text{Zn}(\text{OH})_x \text{Cl}_y$	$\text{Zn}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$
Cu	Cu_2O	CuO	$\text{Cu}(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y$	$\text{Cu}(\text{OH})_x \text{Cl}_y$	$\text{Cu}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$
Al	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-AlOOH}$	$\text{Al}(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y$	$\text{Al}(\text{OH})_x \text{Cl}_y$	$\text{Al}(\text{OH})_3$