

Corrosion et méthodes de protection

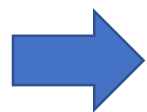
3^{eme} G.M.

Pilier de fer de Delhi



Introduction

- Plus de 1000 a 1600 ans
- 99,72 % de Fe pur (1870)
- Couche protectrice de $\sim 50\mu\text{m}$ (Eng.: misawite // Feroxyhyte - $\delta\text{-FeOOH}$) (2002)
- Plusieurs thèses:
 - Minerai de fer réduit au charbon de bois \rightarrow présence de phosphore
 - Former par forgeage \rightarrow contrainte de compression
 -
- On sais toujours pas exactement pourquoi



La corrosion est un phénomène très complexe dont l'étude est pluridisciplinaire



Corrosion: Généralités et définition

- Définition

Etymologie: Corrosion → lat. „corroder“ qui signifie ronger ou attaquer

La norme DIN/NF EN ISO 8044 définit la corrosion comme suit :

La corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique dont il fait partis.

Au sens plus large(et aussi étymologique), la dégradation frappe essentiellement les matériaux métalliques mais touche aussi :

- les bétons et les minéraux (granite, calcaire, briques ...) par attaque chimique
- Le verre s'opacifie
- les polymères par les rayon UV ...

Corrosion: Généralités et définition



Corrosion: Généralités et définition



Corrosion: Généralités et définition



Corrosion: Généralités et définition



Corrosion: Généralités et définition

Dégradation des matières plastique par les rayons UV



Corrosion: Généralités et définition

Dégradation des matières plastique par les rayons UV



dégradé



Corrosion, Introduction et généralités

Impact économique, social et environnementale de la corrosion

- La corrosion représente la perte de 100 millions de tonne d'acier par an
- (5 fois la production totale française, 15% de la production mondiale !)
- Exemple: La Tour Eiffel:
 - « La tour Eiffel est repeinte tous les sept ans. Pendant quinze mois, vingt-cinq peintres déposent au pinceau 60 tonnes de peinture anti-rouille sur les 200 000 m² de surface à protéger. 50 km de cordes de sécurité, 2 hectares de filets de protection, 1500 brosses, 5000 disques abrasifs, 1500 tenues de travail sont nécessaires. On estime à 15 tonnes la masse de peinture corrodée en sept ans. »
 - 3 millions d'euros (En 2001, 4 millions en 2009)



Corrosion, Introduction et généralités

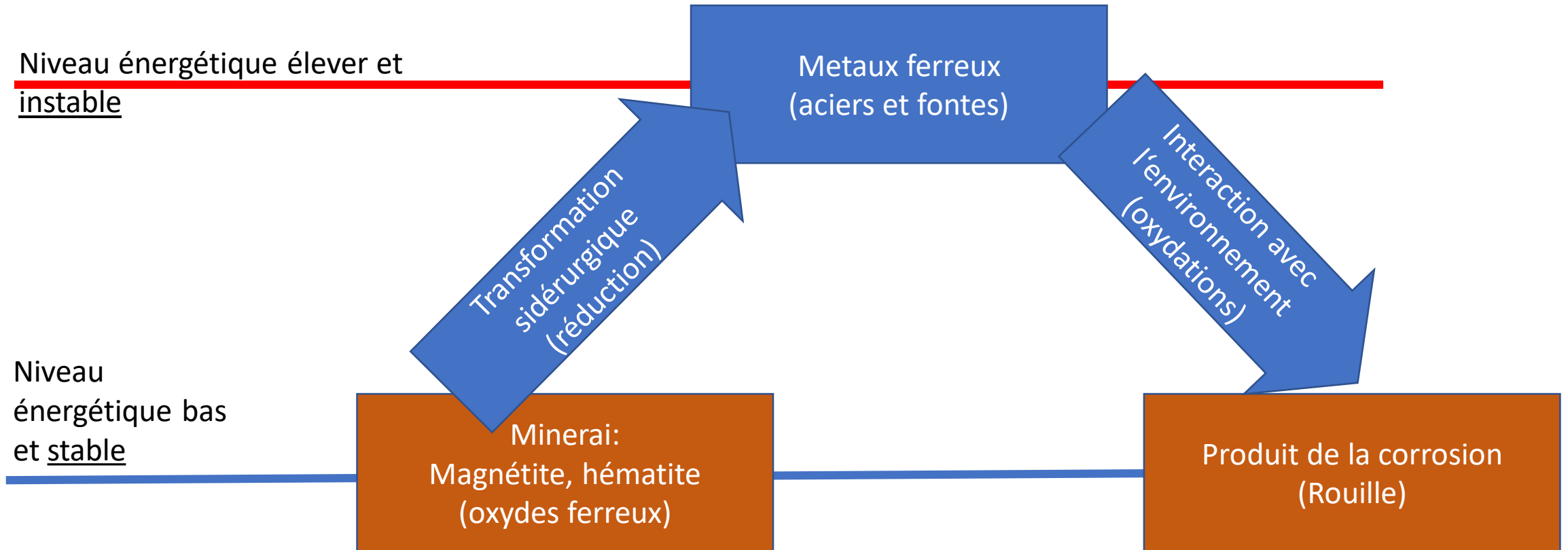
Impact économique, social et environnementale de la corrosion

- Danger pour l'homme → risque d'accident
- Pertes directes : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés,
- Pertes indirectes : couts des réparations et pertes de production (temps), []
- Mesures de protection : inspections, entretiens, etc, []
- Dégradation naturelle des déchets ferreux → impact positif au sens environnementale

Les charge économique dues a la corrosion sont incertaine et très difficile a estimer vue la diversité des coûts, les montants sont sans aucun doute assez élevés surtout s'il ne sont pas intégrer dans le planning d un projet.

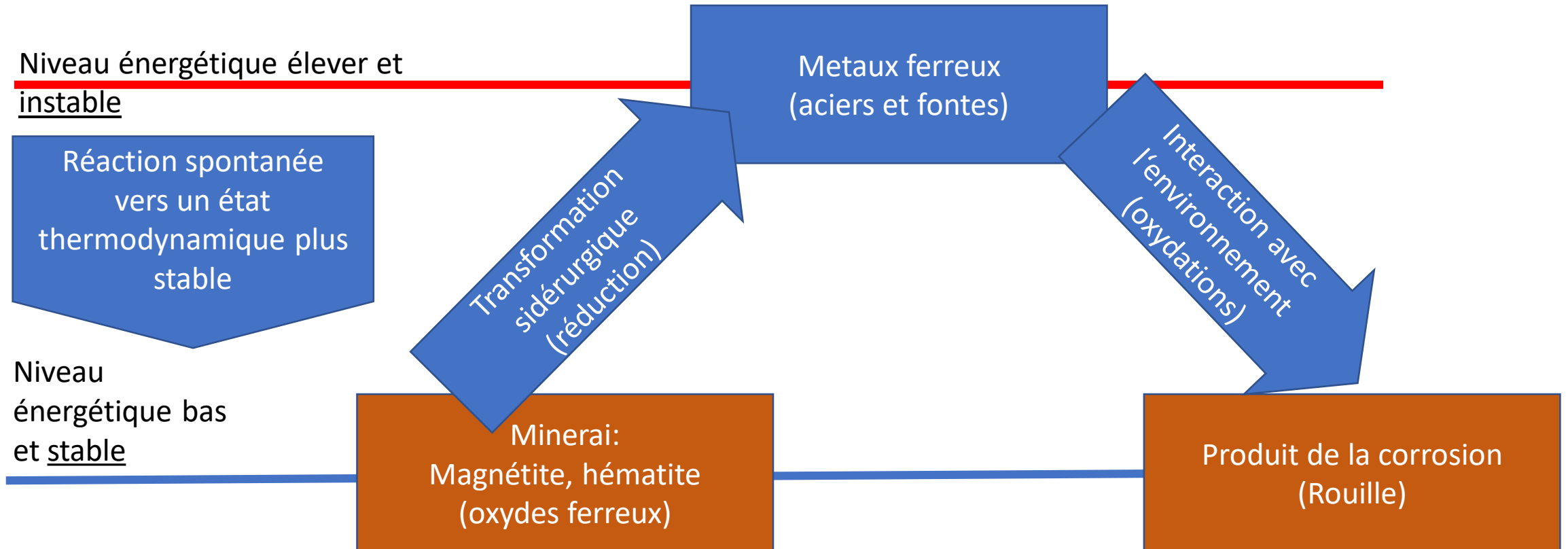
Corrosion, Introduction et généralités

Cause de la corrosion



Corrosion, Introduction et généralités

Cause de la corrosion



Corrosion, Introduction et généralités

Classification de la corrosion

- Corrosion chimique
- Bio-corrosion
- Corrosion électrochimique

Corrosion, Introduction et généralités

Classification de la corrosion: Corrosion chimique

- Un milieu non-conducteur de courant ou,
- absence total d'eau → corrosion sèche ou,
- A haute température → par un métal liquide (sodium liquide Na dans les réacteur nucléaire)
- le métal M réagit a un gaz G (ou liquide) selon une réaction du type :



Où X est un produit de corrosion le plus souvent solide.

- Formation d'une couche d'oxyde superficielle
- souvent l'oxygène mais il faut aussi tenir compte d'autres gaz tels que:

SO₂, Cl₂, Br₂ ou H₂S.

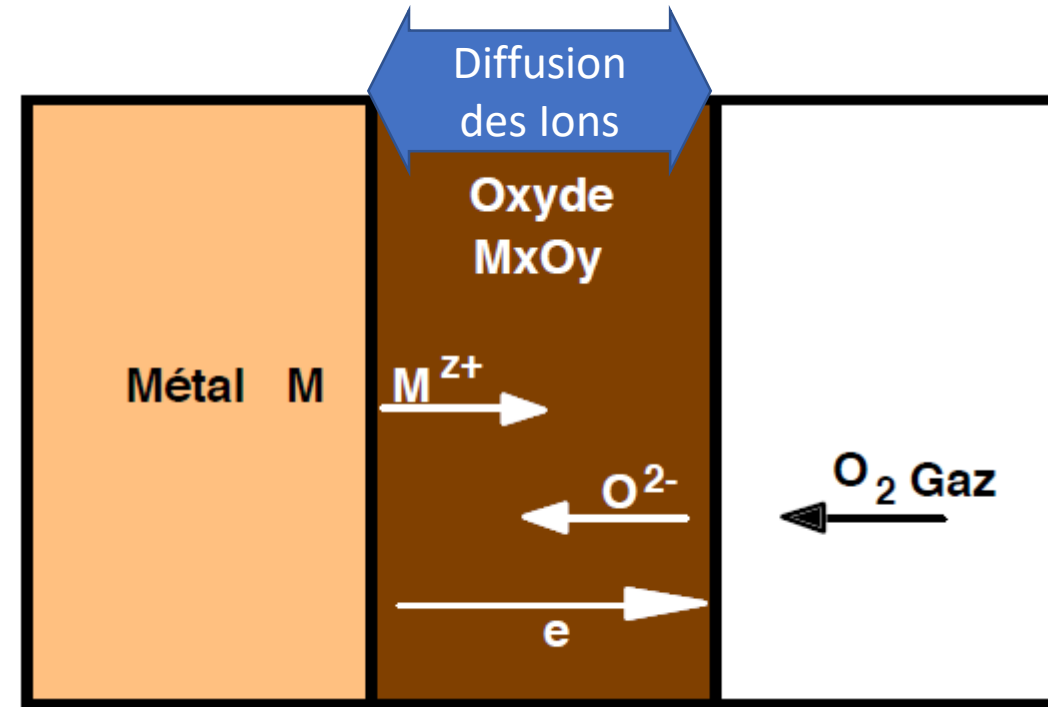


Préchauffeur de camion

Corrosion, Introduction et généralités

Classification de la corrosion: Corrosion chimique

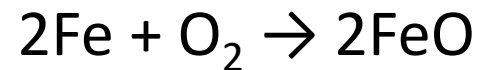
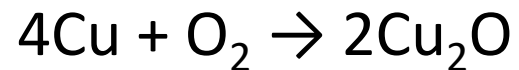
- Fer: une couche d'oxydes non étanche se forme. L'oxygène pénètre par diffusion; croissance de la couche d'oxydes jusqu'à la destruction de la pièce
- Aluminium: l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , l'alumine, constitue très rapidement une barrière étanche et l'oxydation s'arrête
- Cuivre: des couches d'oxydes continues se forment mais partiellement perméables, au moins sous faible épaisseur : il s'ensuit que la corrosion se ralentit au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche augmente, et que de ce fait, elle peut finir par s'arrêter.



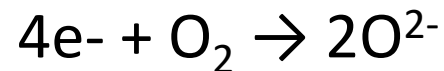
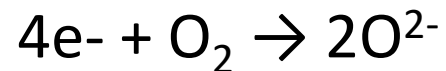
Corrosion, Introduction et généralités

Classification de la corrosion: Corrosion chimique

Exemples :



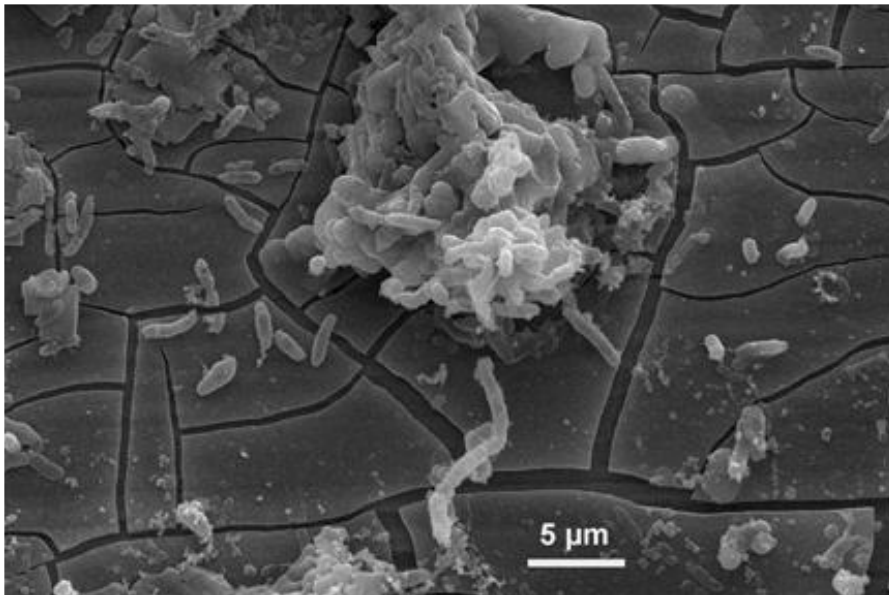
Ces deux réactions se décomposent de la manière suivante:



Corrosion, Introduction et généralités

Classification de la corrosion: Bio-corrosion

les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme
(ex : production d'acide sulfurique (H_2SO_4) par certains types de bactéries)



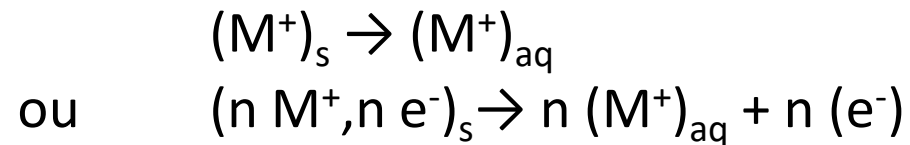
corrosion bactérienne et corrosion dentaire

Corrosion, Introduction et généralités

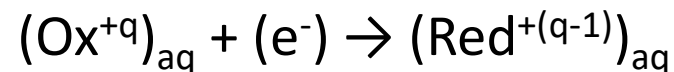
Classification de la corrosion: Corrosion électrochimique

- Appeler aussi corrosion humide → électrolyte → circulation d'un courant
- mode de corrosion le plus important et le plus fréquent
- Correspond a des réaction d'oxydoréduction (Redox)

Oxydation du métal (réaction anodique)



Reduction associée de l'agent oxydant (réaction cathodique)



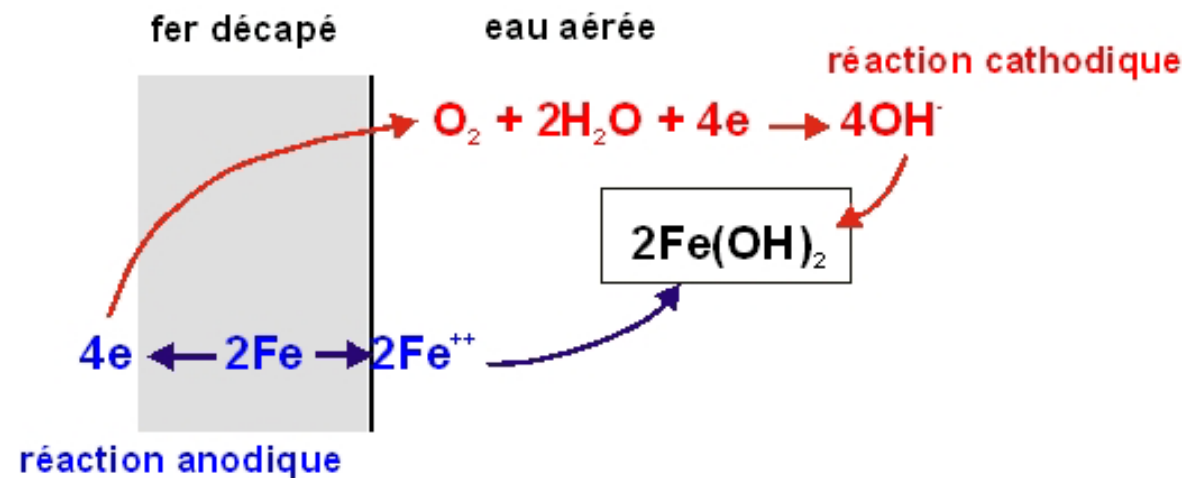
(réducteur: H₂O, O₂, H₂, etc.),

A l'échelle
macroscopique,
elles ont lieu
simultanément et
au même endroit et
sont **indissociables**

Corrosion, Introduction et généralités

Classification de la corrosion: Corrosion électrochimique

- dissolution du métal
- formation d'un dépôt (oxydes, hydroxydes ...) plus ou moins adhérent



Corrosion, Introduction et généralités

Classification de la corrosion: Corrosion électrochimique

- Facteurs d'influence

- 1) du milieu (environnement)

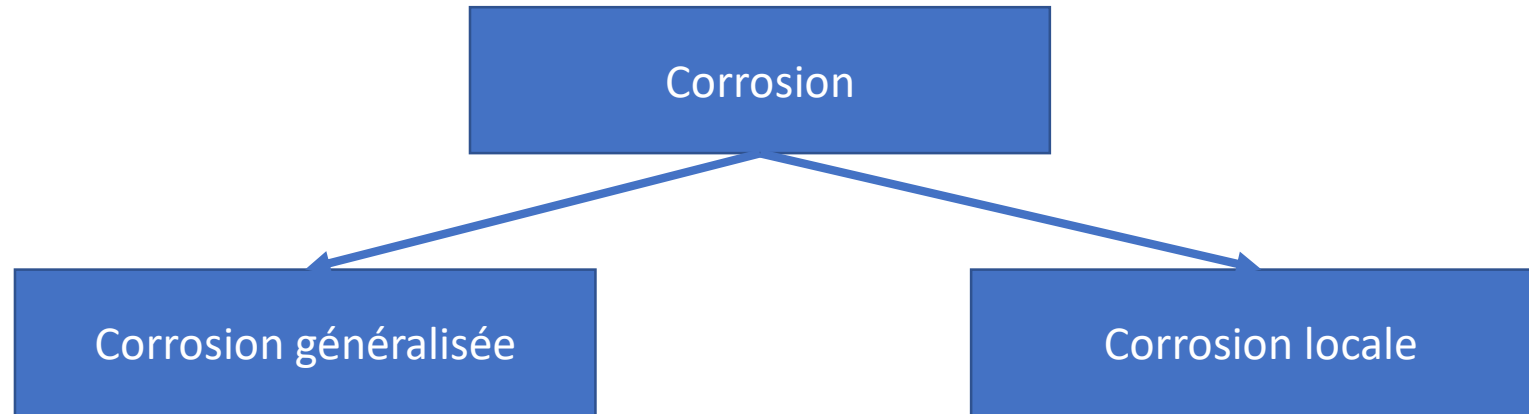
- du pH
- du pouvoir oxydant
- de la température
- de la présence de solutés (acides, sels, ...)
- concentration

- 2) du matériaux (métal)

- de sa composition
- de sa structure et microstructure
- de son état de surface
- des contraintes appliquées ou résiduelles...

Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion DIN EN ISO 8044



- ***Galvanique***
- ***Crevasse***
- ***piqûres***
- ***érosion-corrosion***
- ***intergranulaire***
- ***sous contrainte***
- ...

Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion généralisée ou uniforme

sur la totalité de la surface d'un métal donné en contact avec un milieu environnant corrosif.
Progressant à la même vitesse sur toute la totalité de la surface attaquée (approximativement)
C'est la forme de corrosion la plus simple.



Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion généralisée ou uniforme



Vitesse de corrosion \rightarrow perte de masse / unité de surface / unité de temps

Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée ou zonale

- se produit dans des milieux quelquefois peu agressifs en apparence
- pertes de masse très faibles mais pouvant entraîner la ruine du matériau
- difficile à détecter
- nécessite la mise en place de techniques de CND (contrôles non-destructifs)
ultra-sons, courants de Foucault, rayons X ou γ ...

Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée

La corrosion galvanique (bimétallique)

Elle résulte du contact de deux pièces métalliques de matériaux différents (plus noble et moins noble) dans un milieu corrosif conducteur.

formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux ou alliage

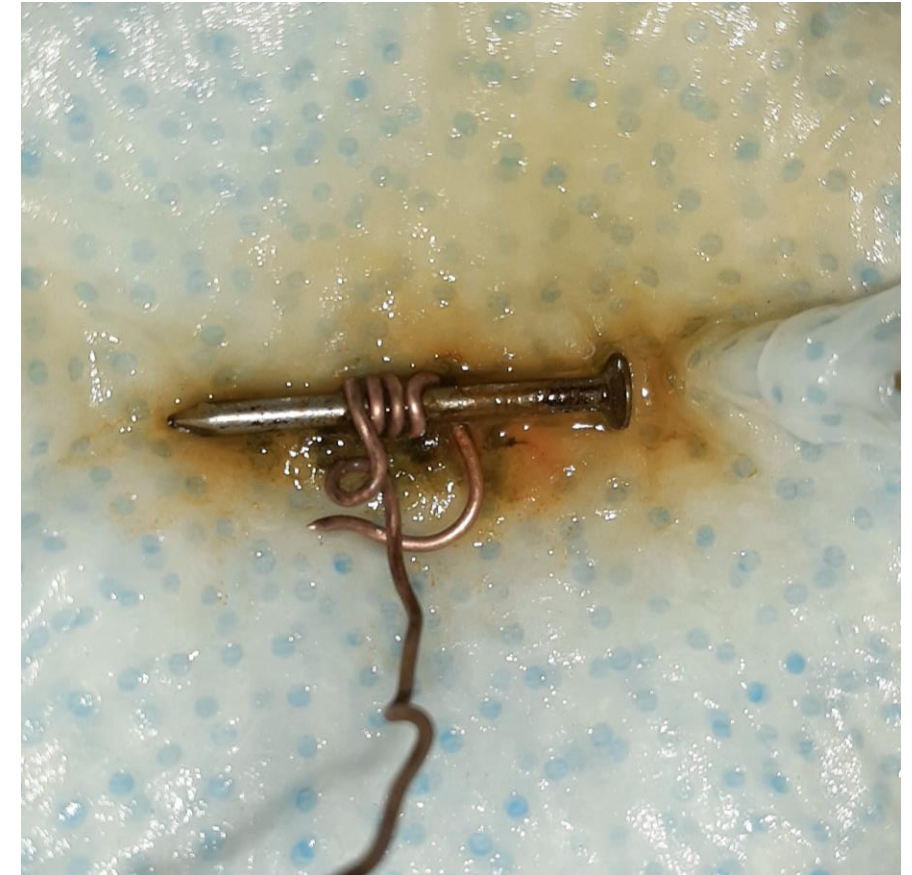
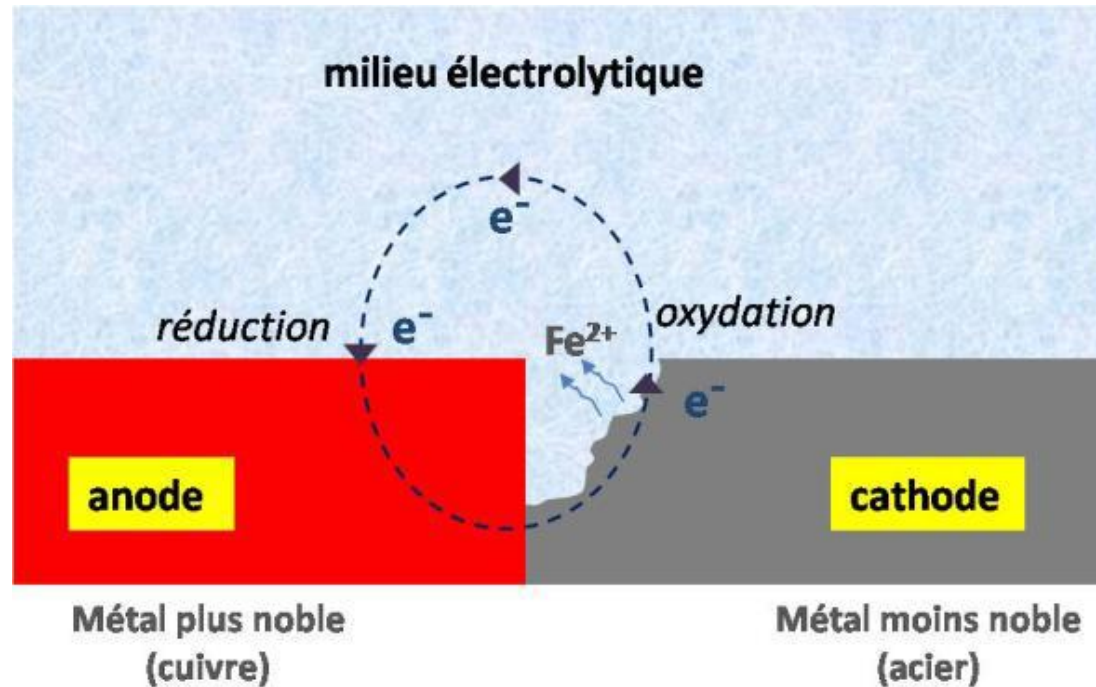
Dégradation du métal le moins noble qui s'accroît avec le temps



Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée

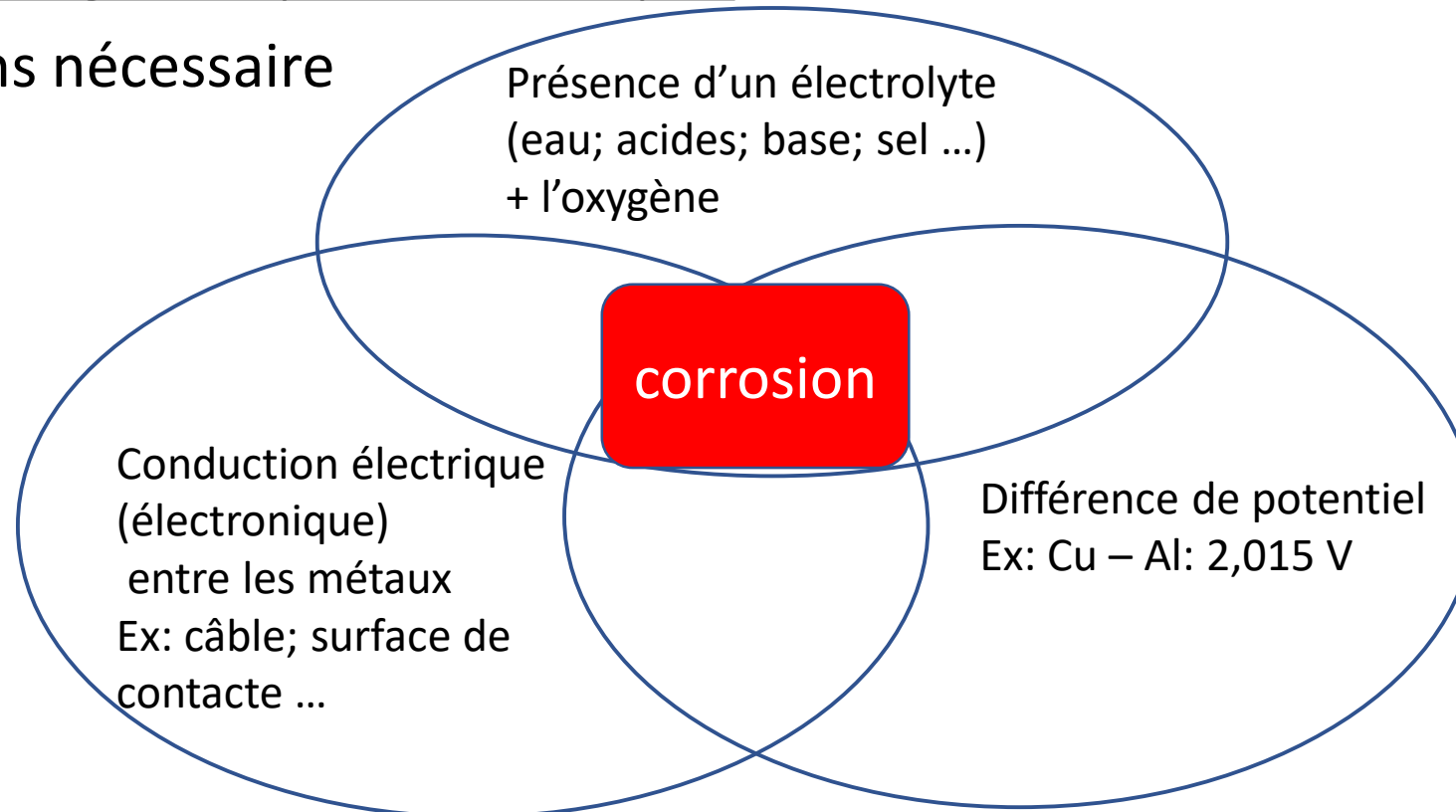
La corrosion galvanique (bimétallique)



Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée

- La corrosion galvanique (bimétallique)
- Conditions nécessaire



Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée

La corrosion caverneuse (par crevasse)

la présence de petits volumes de solution électrolytique stagnante:

- dans des interstices,
- sous des dépôts et des joints,
- ou dans des cavernes ou crevasses,

Exemple: sous les écrous et têtes de rivets.

Les dépôts empêchant le renouvellement (stagnation) du liquide peuvent générer des zones a fort potentiel de corrosion caverneuse

(sable, poussière, tartre, produits de corrosion)

→ Ce phénomène concerne tous les matériaux. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, etc.).

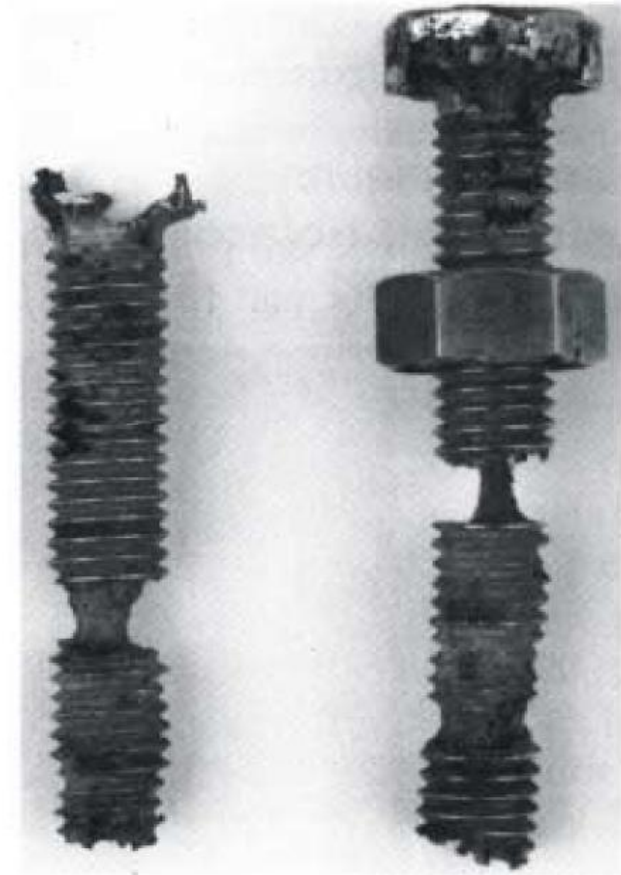


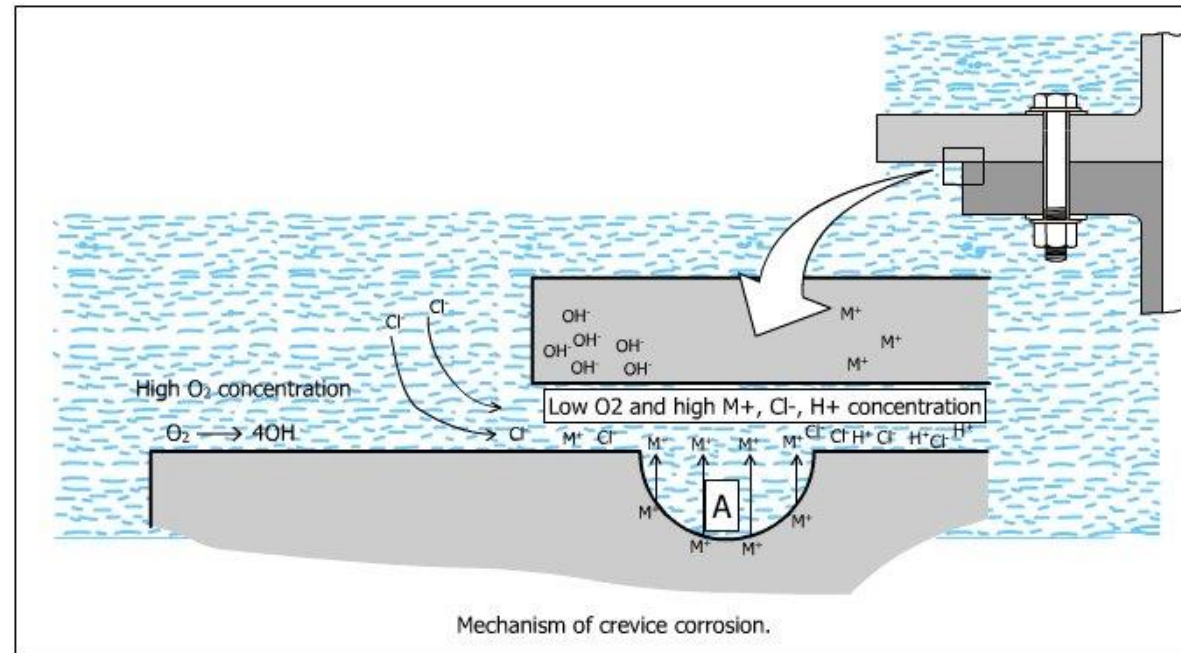
Figure V.1.2. - Corrosion caverneuse sous dépôts d'ensembles boulon/écrou en acier inoxydable austénitique à 18% Cr et 10% Ni en milieu chloruré neutre aéré.

Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée

La corrosion caverneuse (par crevasse)

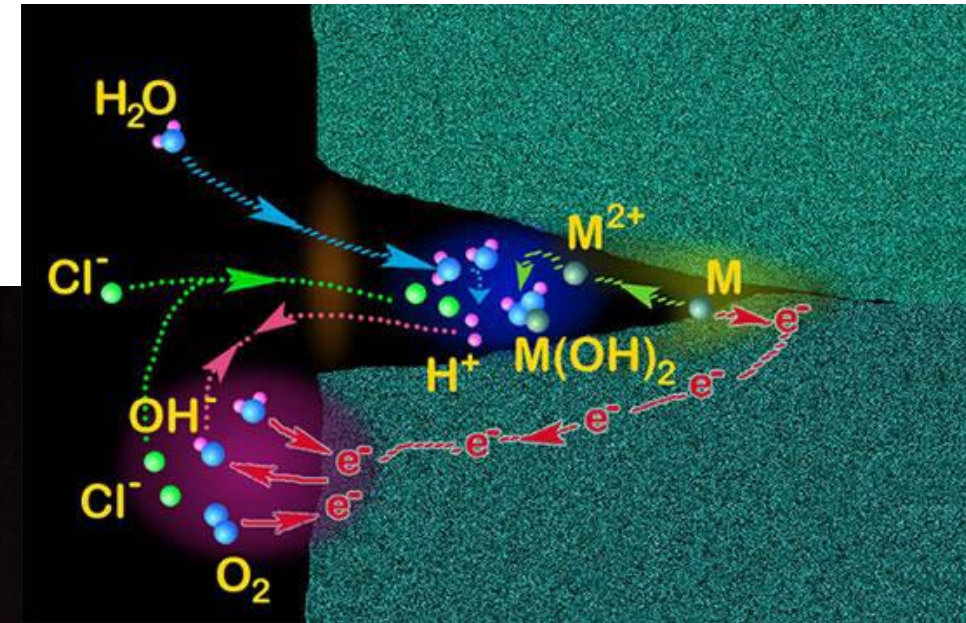
Stagnation et enrichissement en Cl^-



Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée

La corrosion caverneuse (par crevasse)



Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée

La corrosion par piqûres

- l'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur
Les parois peuvent être perforer en quelque jours sans perte de poids appréciable
- Les métaux dits « passivables » (protégés par un film d'oxyde passif) sont susceptible a cette forme de corrosion (aluminium, chrome, cobalt, cuivre, acier inoxydable, acier dans le béton, etc.)
- Due a une détérioration locale du film protecteur:
 - A cause d'une acidité élevée localement (Ex: Chlorure CL-) ou mécaniquement → film passive attaqué
 - Concentration en Oxygène trop basse → stabilité réduite du film protecteur
 - Endommagement localisé d'un revêtement (rayure, poinçonnage...) ou
 - Présence d'élément non uniforme dans le métal (inclusion de corp étranger) → potentiel électrochimique (site anodique)

Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée

La corrosion par piqûres

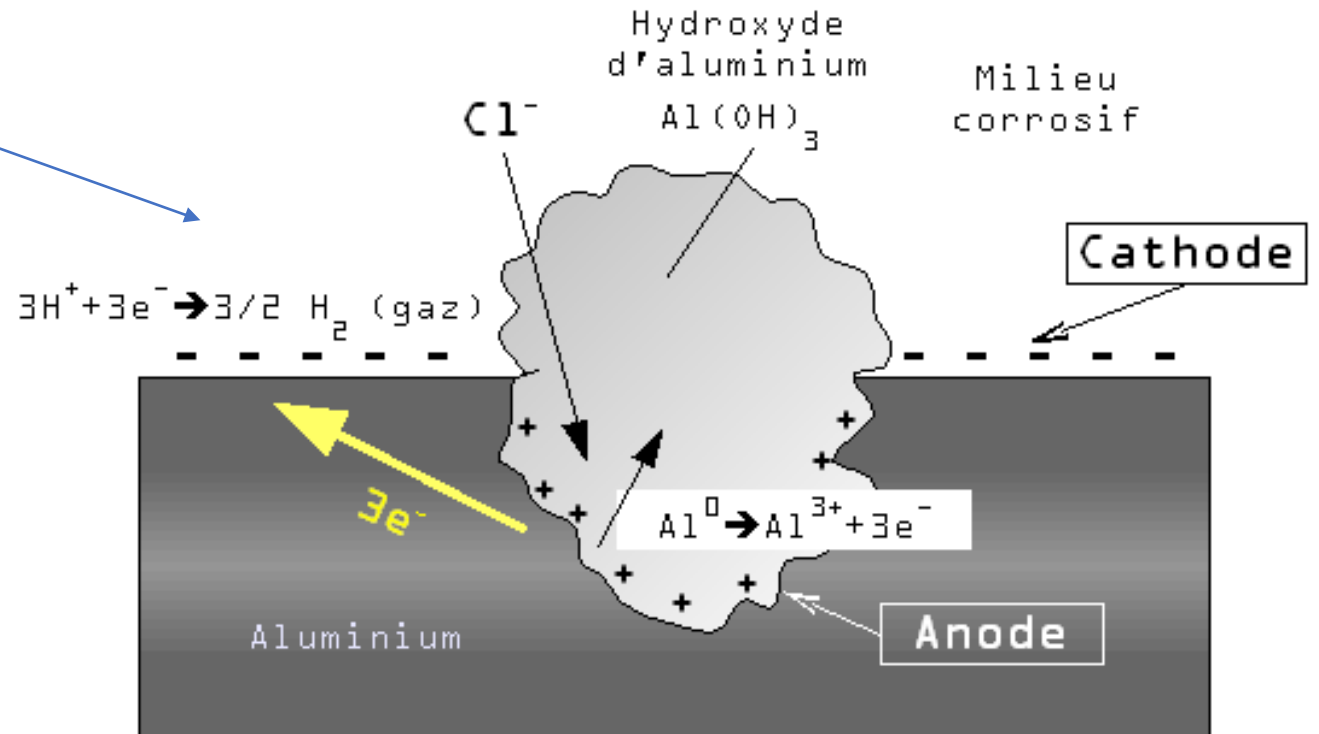
Formation de pustules poreux

(hydroxyde d'aluminium) qui

Favorise l'enrichissement en chlore Cl^-



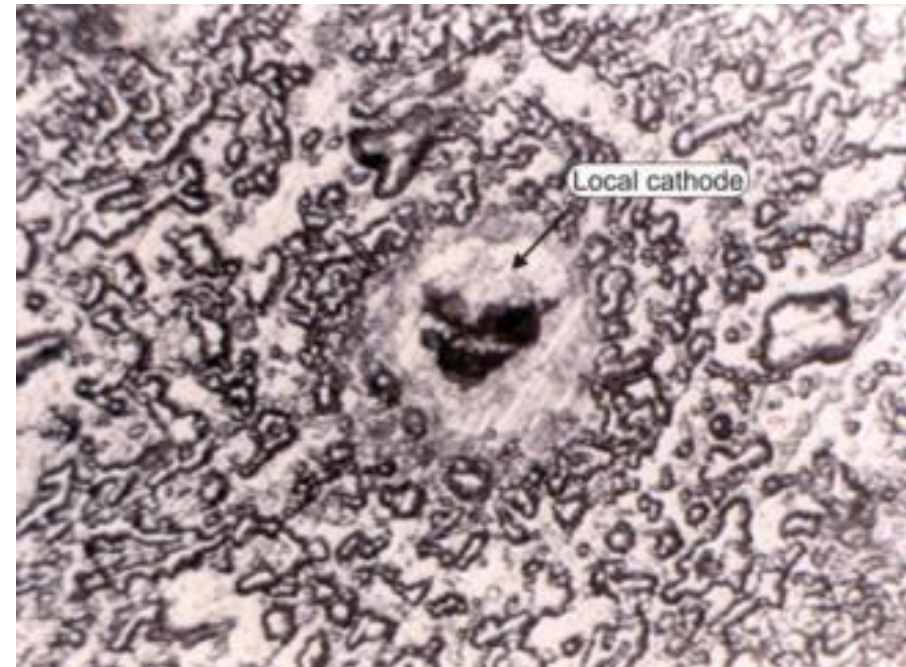
Corrosion par piqûres
d'un acier inoxydable



Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée

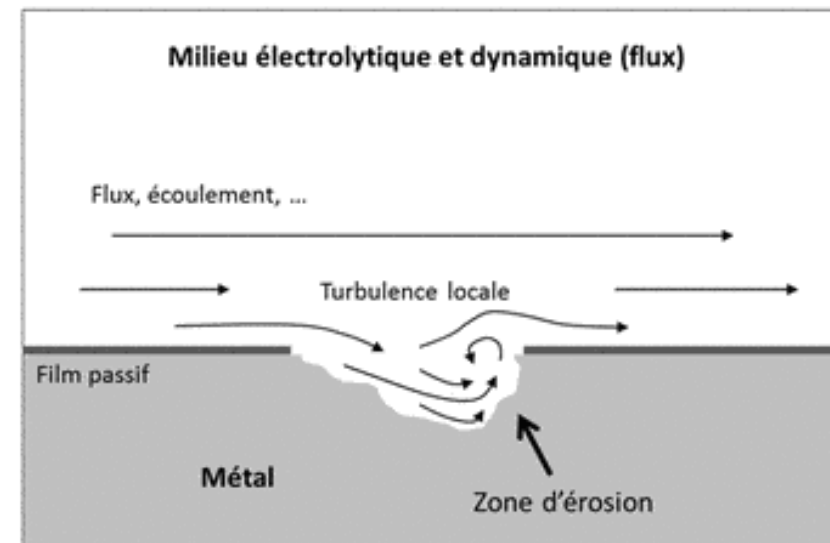
La corrosion par piqûres



Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée: La corrosion érosion

- Elle concerne les pièces sujettes à un écoulement rapide de fluide combiné à une réaction électrochimique
- Touche tout type de métaux et alliages, en particulier:
 - les métaux mous (cuivre, plomb, etc.)
 - aluminium, aciers inoxydables (la couche d'oxydes protectrice est attaquée par érosion et transportée par le flux).

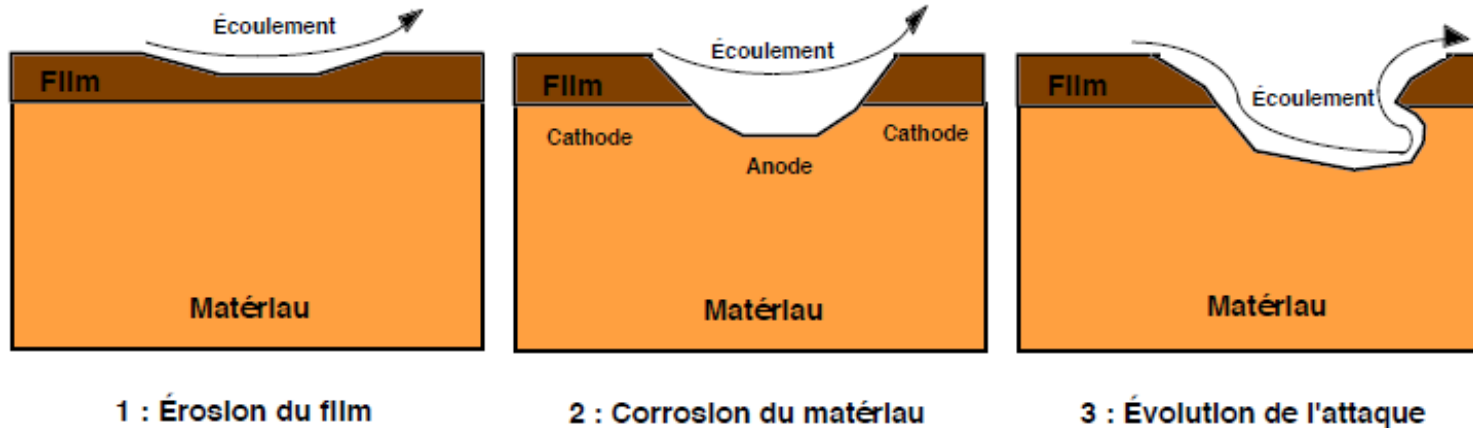


Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée: La corrosion par érosion

Dégradation de la surface par l'impact de particule, gouttelettes, un jet ...

La turbulence contribue à éroder le film protecteur



Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée: La corrosion par cavitation

La corrosion-cavitation désigne la dégradation progressive du matériau sous l'action conjuguée de la corrosion et de cavitation.



Corrosion-cavitation d'une aube de pompe

Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée: La corrosion par cavitation

Le phénomène de cavitation consiste en la formation de bulles dans un écoulement turbulent suite à une diminution locale de la pression en dessous de la tension de vapeur du fluide suivit par une implosion qui génère une onde de choc → fatigue local et arrachement du matériau

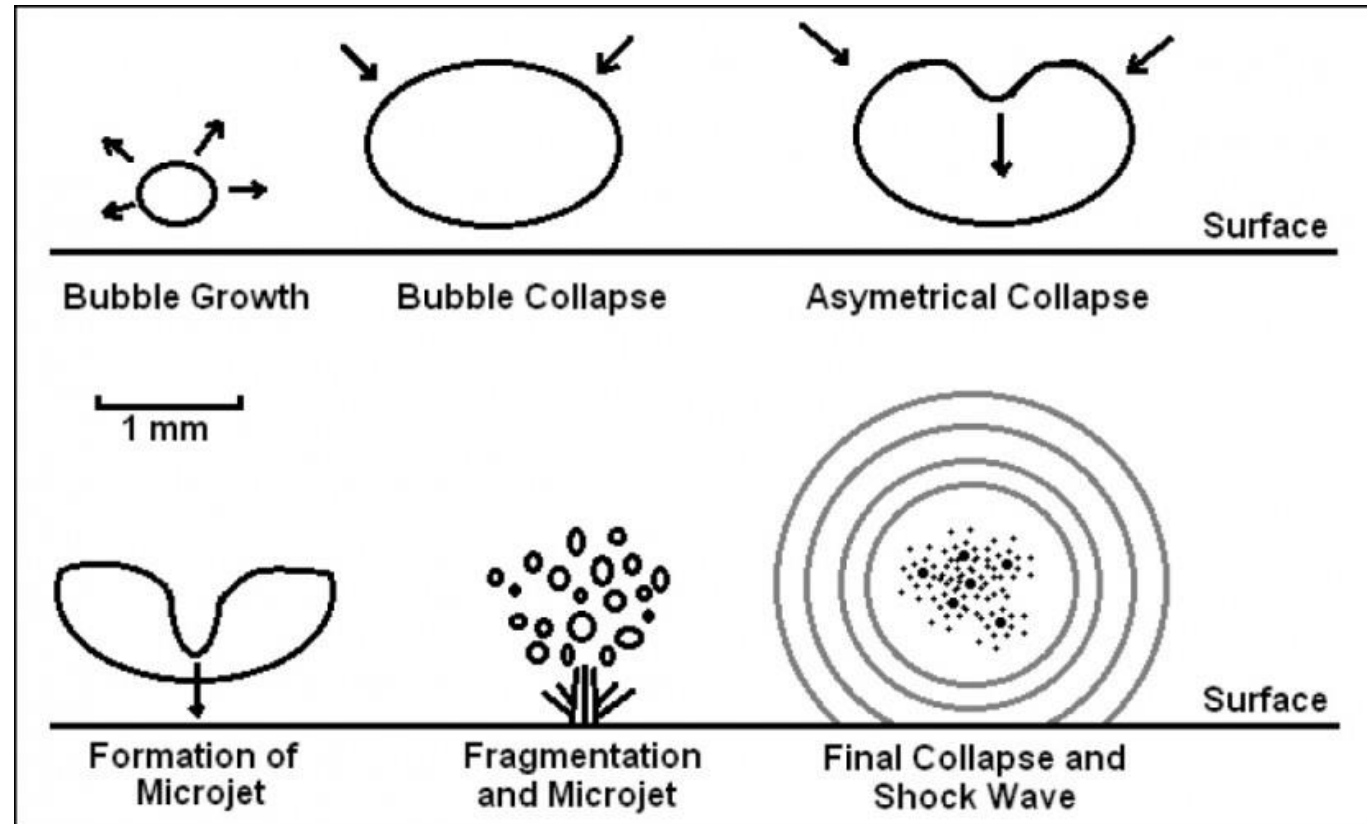


Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée: La corrosion par cavitation

Etape de formation et de collapse d'une bulle par cavitation

Proche d'une paroi l'onde de choc peut provoquer la fatigue locale du matériaux ou même l'arrachement de petites particule a la paroi.

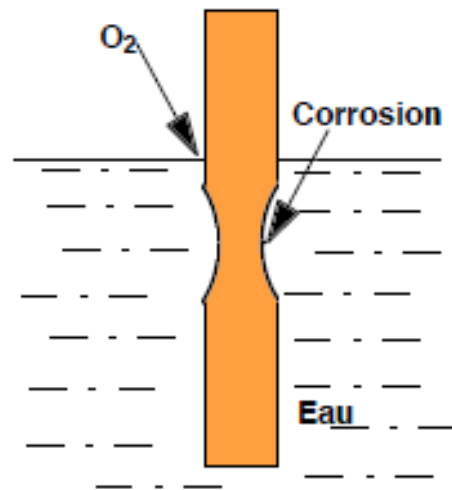


Corrosion, Introduction et généralités

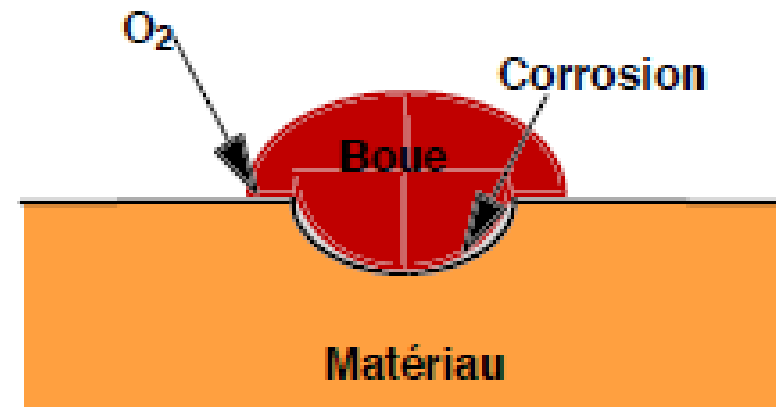
Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée: La corrosion milieu hétérogène

Un couplage galvanique est créé par une différence de concentration locale du milieu

- aération différentielle d'une structure partiellement submergée



a) : Structure partiellement immergée



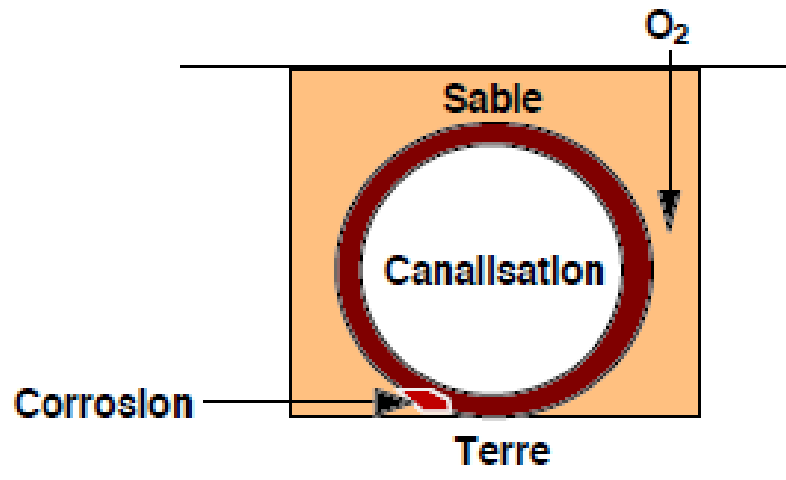
b) : Dépôt de boue

Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée: La corrosion milieu hétérogène

Un couplage galvanique est créé par une différence de concentration locale du milieu

- Différence de température (réactivité) dans un réservoir (la zone chaude joue le rôle d'anode)
- Conduit enterré dans des sol avec une perméabilité différente à l'oxygène

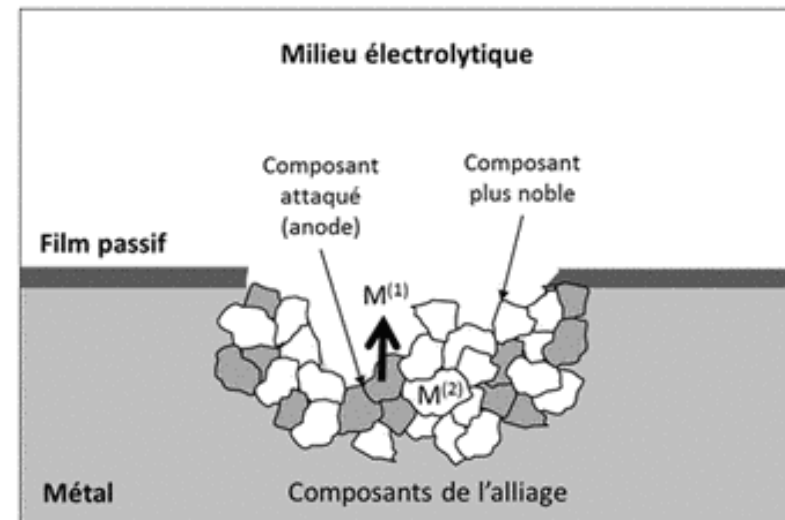
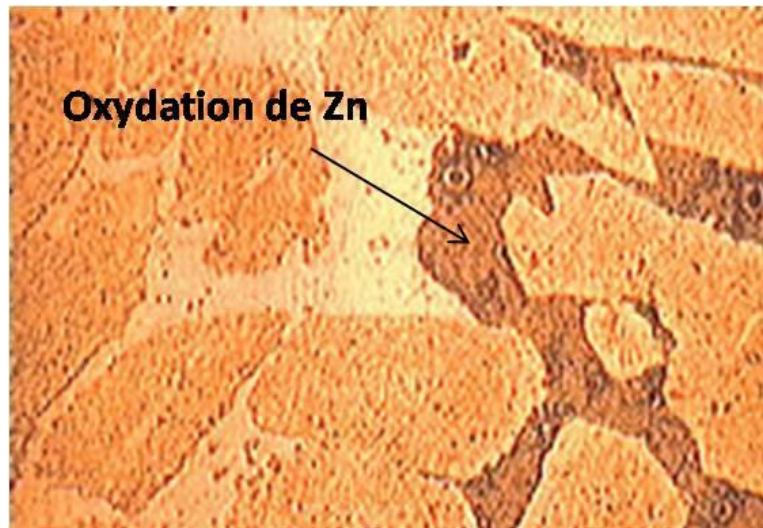


c) : Perméabilités des sols différentes

Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée: La corrosion sélective

- dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage (ou l'une des phases)
- formation d'une structure métallique poreuse et donc perte des caractéristique mécanique
- Exemple: La dézincification du laiton

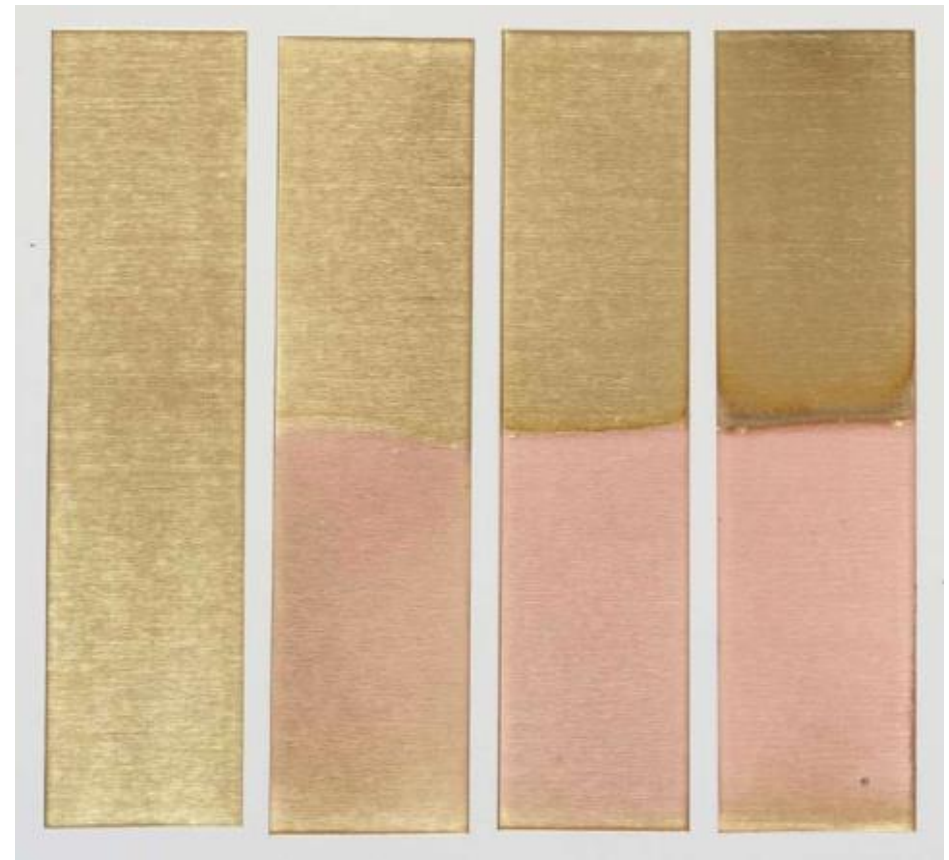


Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée: La corrosion sélective

différentes durées de trempage dans de l'acide chlorhydrique 0,1 M, sans agitation. De gauche à droite :

- aucune exposition à l'acide chlorhydrique,
- 6 heures d'exposition,
- 24 heures d'exposition et
- 72 heures d'exposition.



Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée: La corrosion sélective



Taches rose à rougeâtre du cuivre d'un instrument de musique en laiton du à la dézincification

Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée: La corrosion intergranulaire

attaque sélective aux joints de grains ou à leur voisinage immédiat

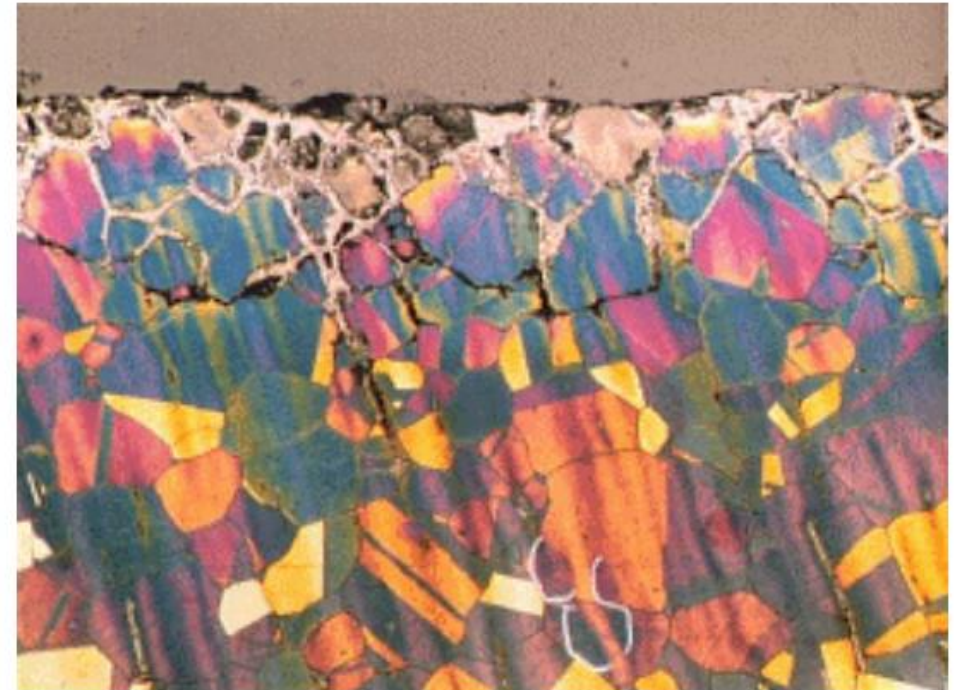
Les aciers inoxydables austénitiques sont protégés de la corrosion par une couche superficielle d'oxyde de Cr protectrice Si la teneur en Cr est supérieure à 12%

Précipitation de Carbure de Cr sur les joints de grains et appauvrissement des zones proche

→ Initier entre autre par la température lors d'un traitement thermique (600 à 700° C) ou soudage (fusion local) → sensibilisation

→ Désagrégation du matériau et perte de toutes ses propriétés mécaniques

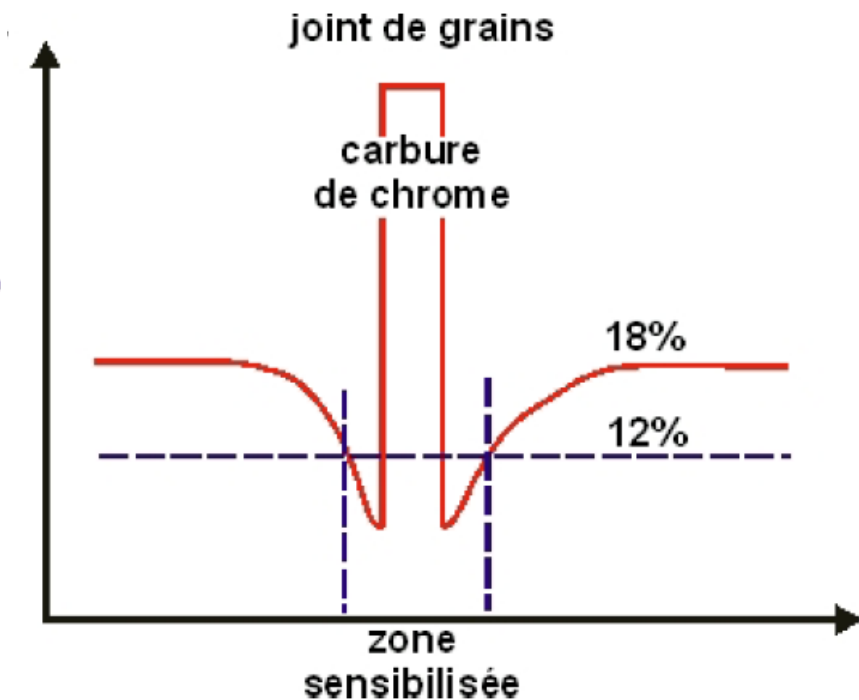
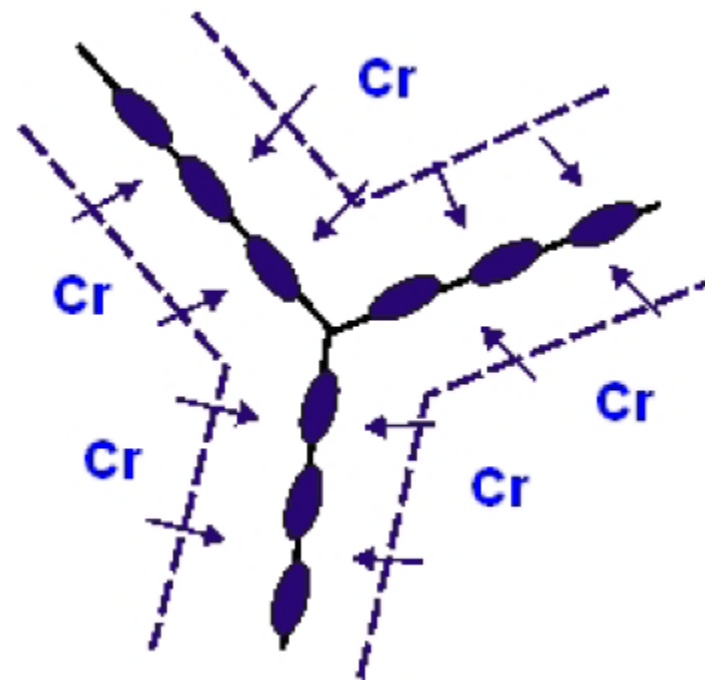
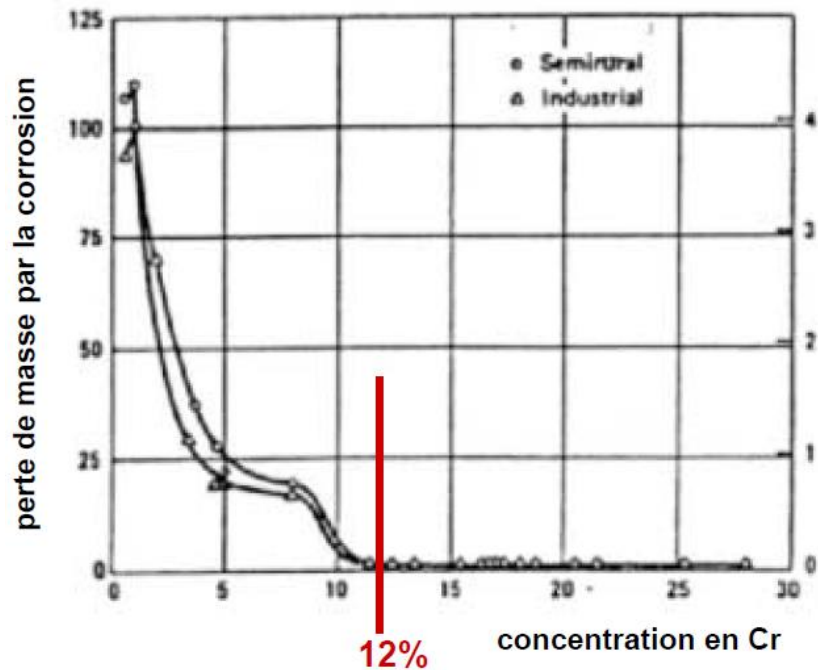
→ souvent difficile à détecter par un examen non destructif



Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl

Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée La corrosion intergranulaire

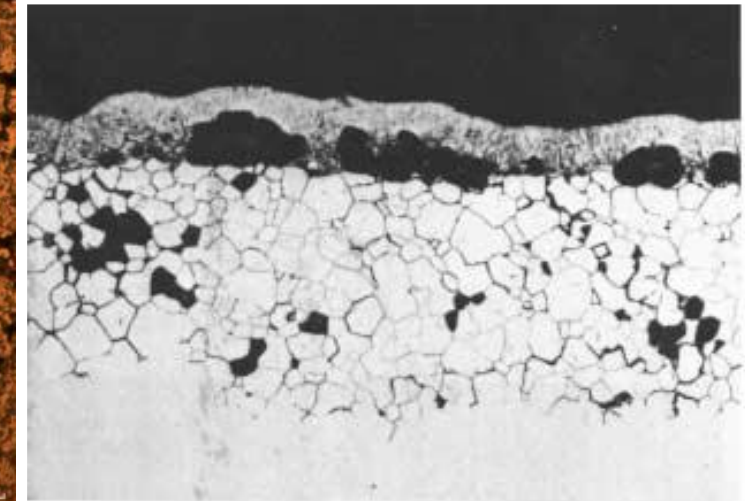
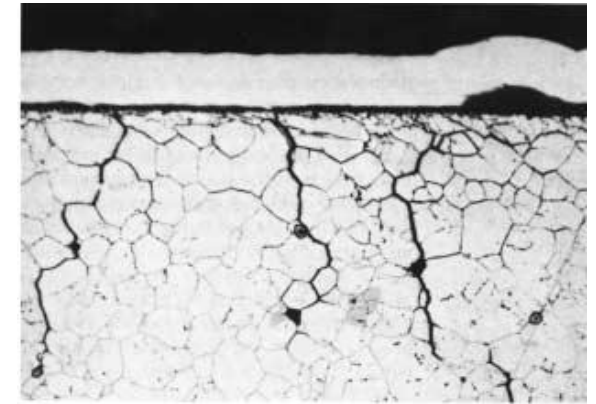
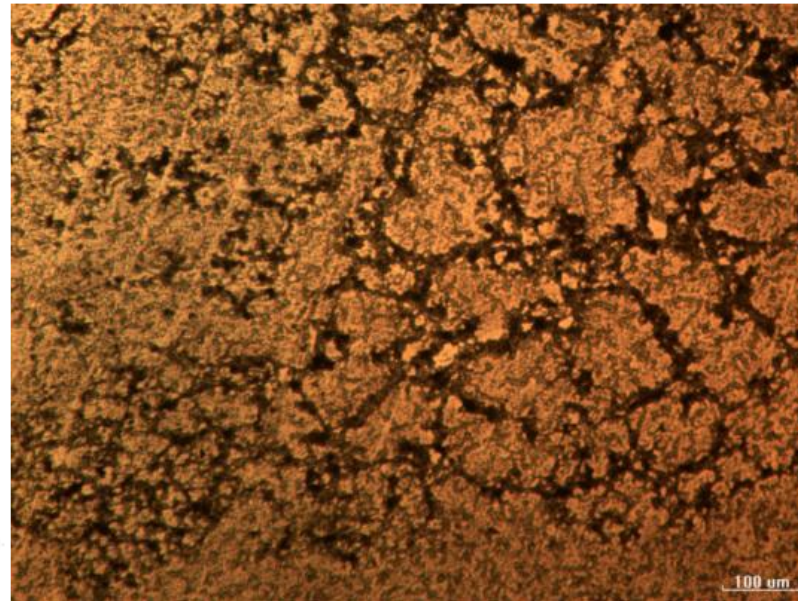
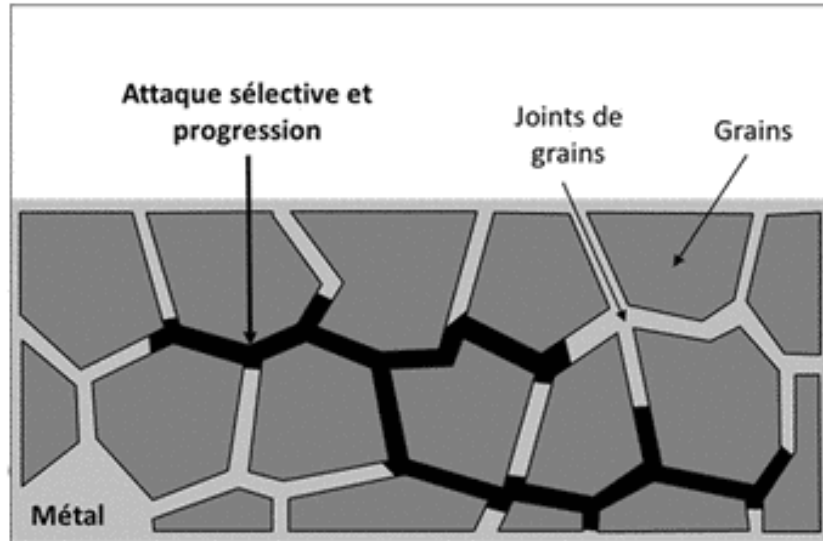


Lorsque le carbone précipite sous forme de carbure de Cr dans les joints de grains, on observe une diminution locale de la teneur en Cr qui peut devenir $<12\%$... et rendre l'alliage sensible au niveau des joints de grains

Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée

La corrosion intergranulaire

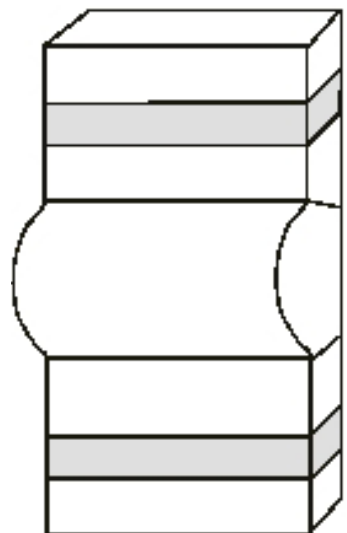


Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée

La corrosion intergranulaire

Joint soudé



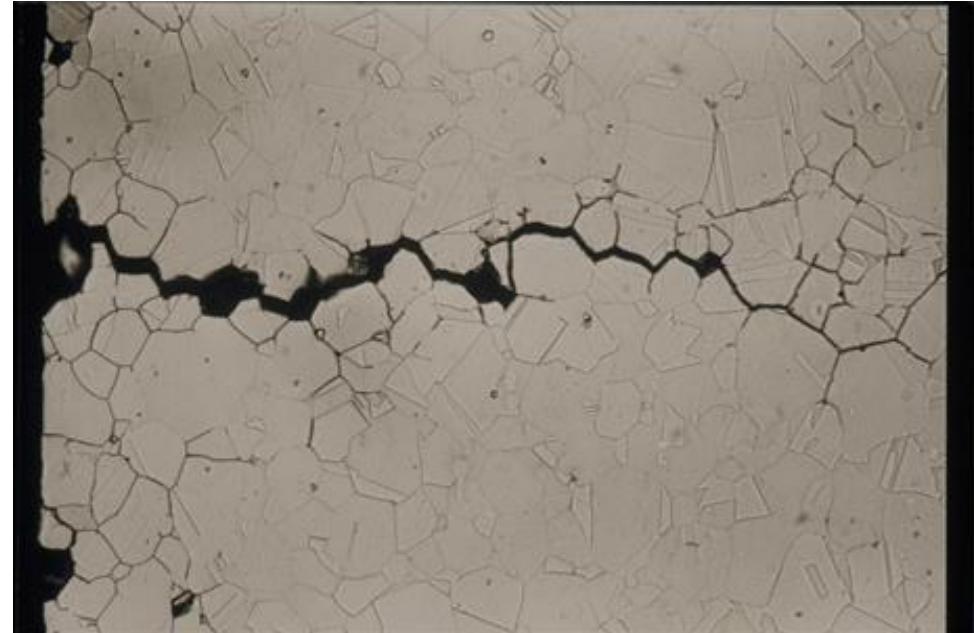
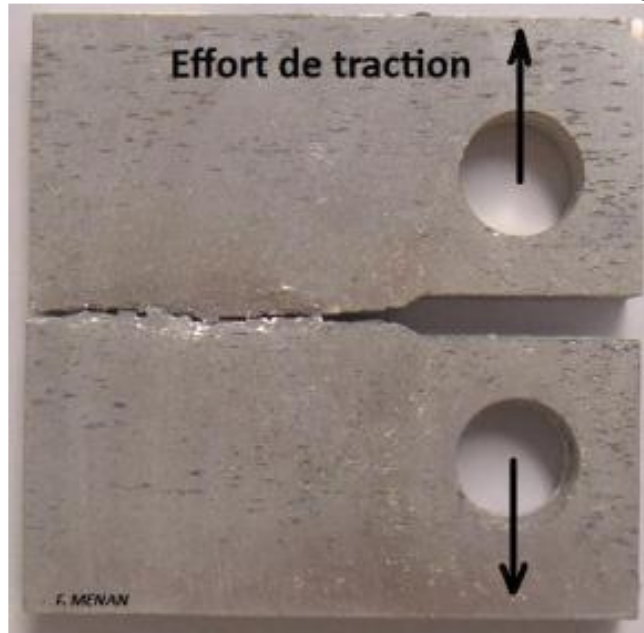
zone sensible
(500-800°C : précipitation de Cr_{23}C_6)



Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée: La corrosion sous contrainte

- Combinaison de tension et de milieu corrosif qui résulte en une propagation de fissure plus rapide et donc à la rupture prématurée de la pièce.
- Les contraintes de tension sont dangereuses. Celle de compression sont par contre protectrices



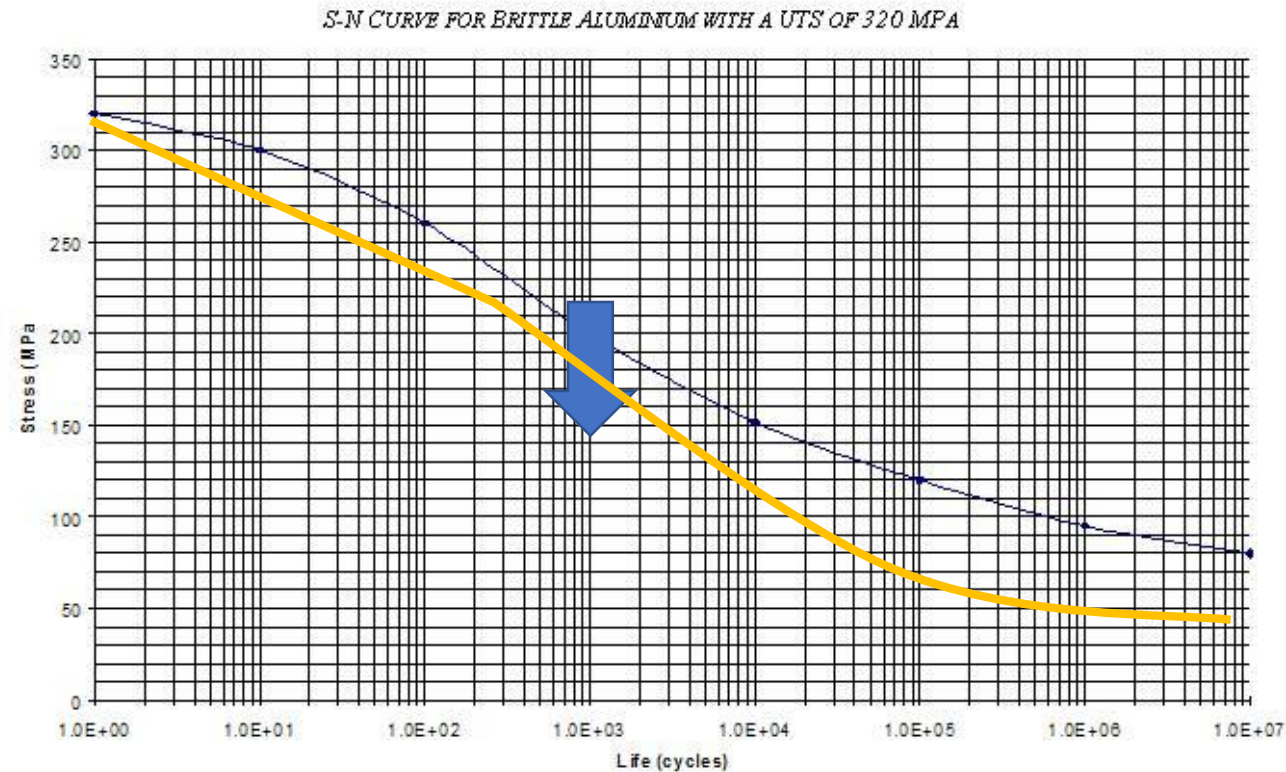
Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée: La corrosion sous contrainte cyclique ou corrosion par fatigue

- très comparable à la corrosion sous contrainte
- la sollicitation est cyclique
- Risque de rupture même si la contrainte appliquée est très inférieure à la résistance mécanique du matériau
- → diagramme de Wöhler

Corrosion, Introduction et généralités

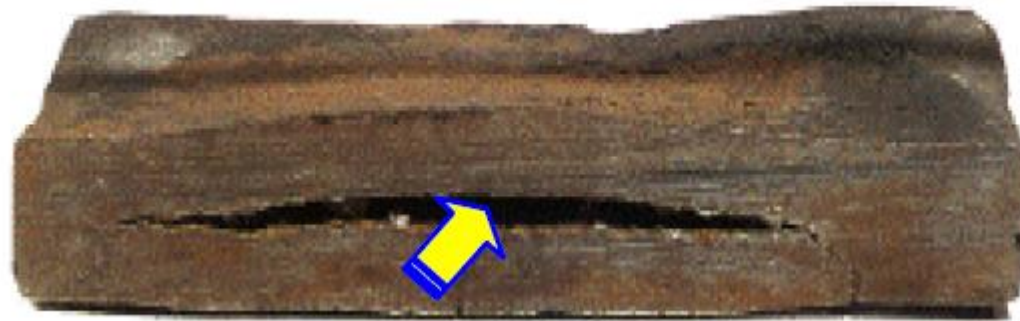
Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée: La corrosion sous contrainte cyclique ou corrosion par fatigue



Corrosion, Introduction et généralités

Morphologie de la corrosion: Corrosion localisée: Fragilisation par hydrogène

- La présence d'hydrogène dans un réseau métallique génère de très fortes pressions à l'intérieur du métal pouvant aboutir à une rupture différée.
- Ces atomes d'hydrogène ont pour origine : l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique.



Corrosion I: Questions intermédiaires

- Quelle est la définition de la corrosion [norme]?
- Quelle est la cause naturelle de la corrosion des métaux en particulier?
- Donnez deux exemples d'une dégradation au sens large de matériaux autre que métalliques
- Quelles sont les classes de la corrosion?
- Décrivez l'impact de la corrosion du point de vue économique, social et environnemental

Corrosion I: Questions intermédiaires

- Quelle est la différence entre la corrosion chimique et électrochimique? Donnez des exemple
- Quelle sont les conditions nécessaire a la corrosion électrochimique?
- quelques facteurs d influence de celle-ci?
- Qu'est ce qui protège l'aluminium de la corrosion?
- Distinguez et décrivez les type majeurs de la corrosion du point de vue morphologique
- Donnez des exemples (minimum 2) de corrosion localisée. (schéma + explication)
- Expliquez l'amorcement de la corrosion dans un tuyau coudé (en acier inox), quel est le mécanisme de corrosion?

Corrosion I: Questions intermédiaires

- Donnez un exemple de corrosion sélective.
- Qu'est ce que c'est la corrosion intergranulaire?
- Quels sont les matériaux sujet a ce mécanisme?
- Quel type de réaction est associe a la corrosion électrochimique?
- Laquelle des électrode est sujette a la corrosion?
- Comment les aciers dits inoxydables sont ils protégés contre la corrosion?
- Décrivez par une courbe la sensibilisation d'un aciers inoxydable au joint de grains
- Qu'est ce que la corrosion sous contrainte? Comment la corrosion influent elle la propagation de la fissure?

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- *Introduction et définition*
- *Thermodynamique des réactions de corrosion*
- *Potentiel d'équilibre d'une électrode (potentiel réversible)*
- *Calcul du potentiel d'électrode à l'équilibre : Equation de Nernst*
- *Diagramme E(pH) → Diagramme de Pourbaix*
 - *EAU*
 - *Fer*
 - *Cuivre*
 - *Aluminium*

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

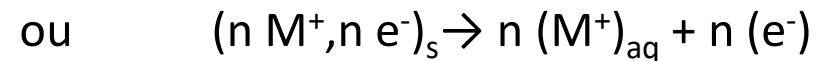
- Introduction
 - *la corrosion est un phénomène très complexe dont l'étude nécessite une approche multidisciplinaire faisant appel à des notions de la chimie, l'électrochimie, la métallurgie et la thermodynamique.*
 - *Motivation: connaître les mécanismes qui gouvernent le phénomène de la corrosion afin de pouvoir prédire son déroulement et donc pouvoir la prévenir*
 - *Traiter les aspects thermodynamique et cinétique de la corrosion*

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

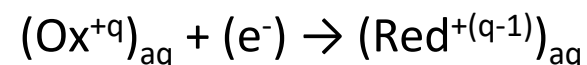
- Introduction
- *La corrosion électrochimique (ou corrosion humide) est le mode de corrosion le plus répandu.*
- *Elle correspond à une réaction d'oxydoréduction (Redox) irréversible entre le métal et un agent oxydant présent dans son environnement.*

Métal + agent oxydant → métal oxydé + agent réducteur

Oxydation du métal (réaction anodique)



Reduction associée de l'agent oxydant (réaction cathodique)



A l'échelle macroscopique, elles ont lieu simultanément et au même endroit et sont **indissociables**

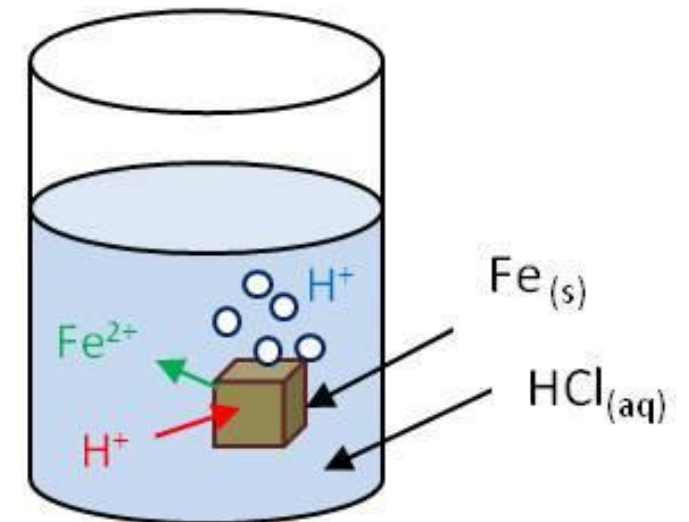
Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Introduction

Métal + agent oxydant → métal oxydé + agent réducteur

Exemple :

La corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction :



Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Définition

- **Oxydation**: C'est une perte d'électron :



- **Réduction** : C'est un gain d'électron :



Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Définition

Oxydant (Ox) :

Réactif capable de provoquer une oxydation. C'est donc une espèce (atome, ion ou molécule) capable de fixer des e^- .

les deux principaux oxydants rencontrés en pratique en corrosion humide sont:

Les protons solvates. ($H_3O^+_{(aq)}$; $HO^-_{(aq)}$)

L'oxygène dissous.

D'autres oxydants peuvent aussi corroder les métaux, tels que :

Les cations métalliques oxydants : Cu^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} , etc.

Les anions oxydants : NO_2^- , NO_3^- , CrO_4^{2-} , OCl^- , etc.

Les gaz dissous oxydants : O_3 , Cl_2 , SO_3 , etc.

Réducteurs (Red) :

Réactif capable de provoquer une réduction. C'est donc une espèce capable de céder des e^- .

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Définition

Réaction d'oxydoréduction (Redox) :

- *Les réactions d'oxydoréduction correspondent à un transfert d'électron, ce sont des réactions électrochimiques*
- e^- cédé par le réducteur à l'oxydant.
- L'oxydant et le réducteur constituent le couple « Ox/Red »

Ox : Oxydant, c'est la forme oxydée du couple Ox/Red,

Red : Réducteur, c'est la forme réduite du couple Ox/Red.

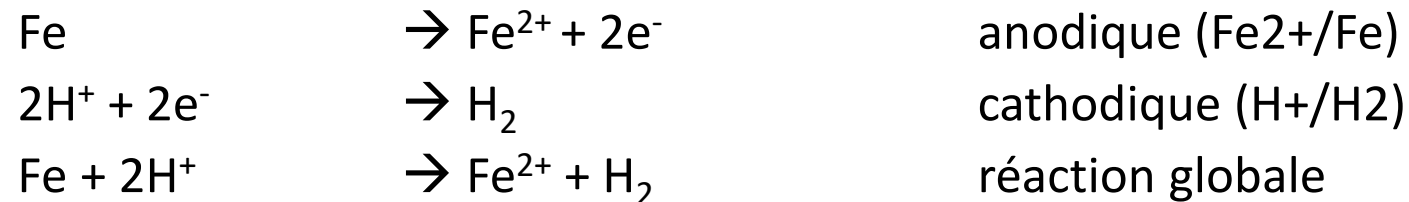
Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Définition

Réactions partielles :

- Toute réaction redox se compose de deux réactions partielles :
 - Réaction partielle d'oxydation ou réaction anodique.
 - Réaction partielle de réduction ou réaction cathodique.

- *Exemple :*



- La réaction globale correspond à l'oxydation d'un atome de fer contre la réduction de deux protons.

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Définition

Nombre d'oxydation (n.o.) (ou degré d'oxydation):

caractérise l'état d'oxydation d'un élément

Exemple :

- Dans la molécule CuO : n. o. (Cu) = II, n.o. (O) = -II . → on écrit : Cu IIO-II
- Dans la molécule ZnCl₂ : n. o. (Zn) = II, n.o. (Cl) = -I . → on écrit : ZnIICl-I

- **NB :**

le n.o. pour un atome isolé (non lié) est nul : Fe, Cu, Cl, etc.

le n.o. pour un corps simple est nul : H₂, Cl₂, O₂, S₈, etc.

le n. o. d'un ion simple est égale à sa charge : Al⁺³ (III), Cl⁻ (-I), etc.

la somme des n.o. d'une molécule neutre est nulle, AgCl : Ag(I) + Cl(-I) = 0

la somme des n.o. d'un ions polyatomique est égale à sa charge, OH⁻ : O(-II) + H (I) = -I

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Définition

Nombre d'oxydation (n.o.) (ou degré d'oxydation):

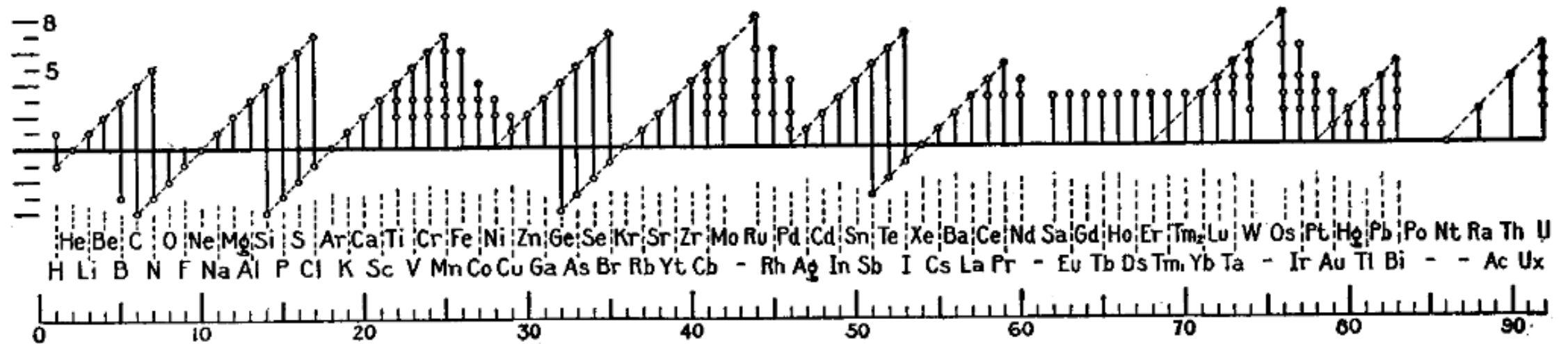


Fig. 1.

Représentation graphique des nombres d'oxydation en fonction du numéro atomique

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Définition

Nombre d'oxydation (n.o.) (ou degré d'oxydation):

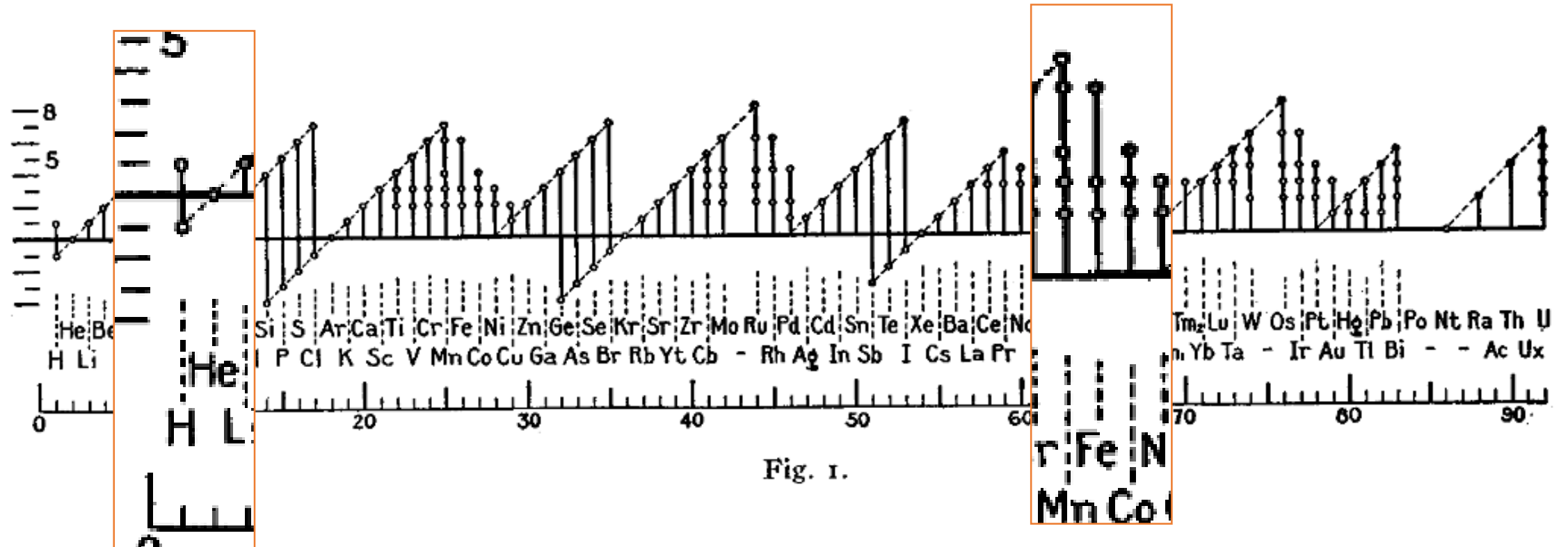


Fig. 1.

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Définition

Electrode: L'électrode est un système diphasé constitué par un conducteur électronique (métal, semi conducteur, graphite ...) en contact avec un conducteur ionique (électrolyte).

- *Conducteur électronique : (isolant ionique)*

Laisse passer le courant sans subir de modifications chimiques, les porteurs de charges électronique sont les e^-

- *Conducteur ionique (isolant électronique)*

Il est constitué par un milieu dans lequel les ions sont susceptibles de se déplacer. Il peut être solide, liquide ou gazeux.

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Définition

Electrode

- *Conducteur ionique (isolant électronique)*

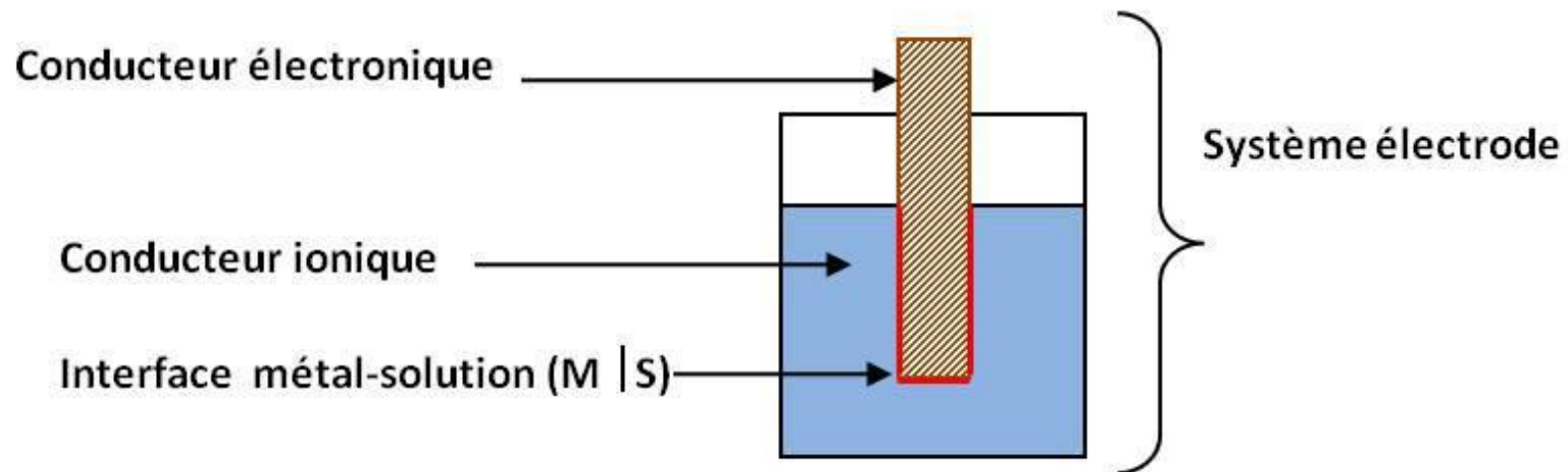
Exemples:

- solution électrolytiques, comme une solution de KCl
- sels fondus comme NaCl à haute température
- oxydes solides, électrolyte polymères. .

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Définition

Electrode



Système électrode.

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

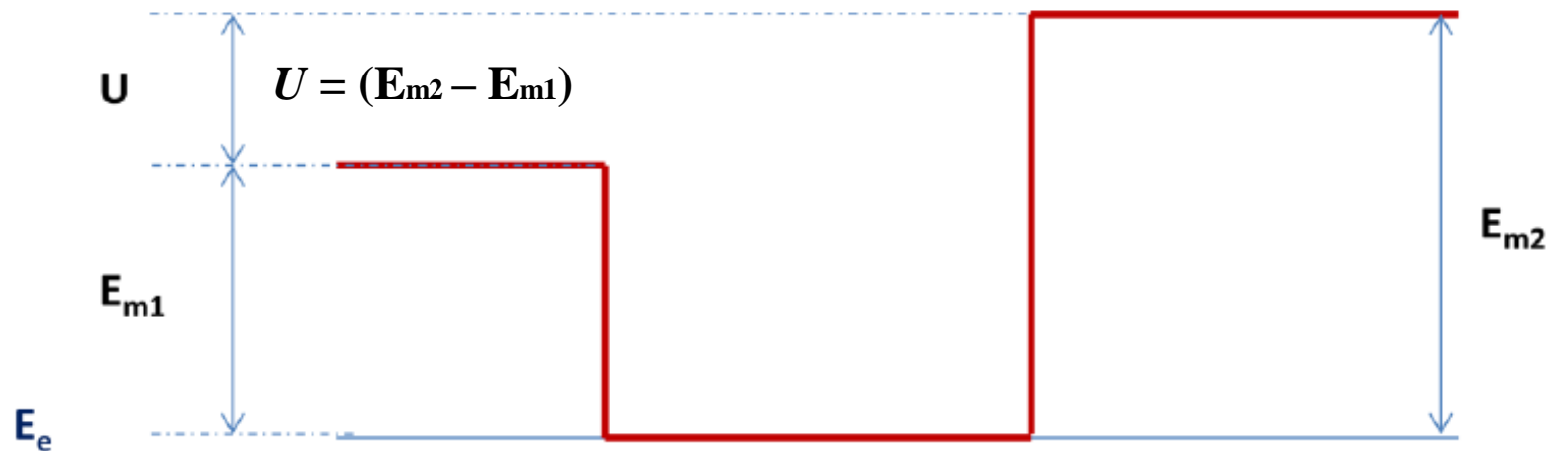
- Thermodynamique des réactions de corrosion

Potentiel d'équilibre d'une électrode

Le potentiel d'équilibre (E_{eq}) est le potentiel que prend un métal ou une électrode par rapport à la solution de l'un de ses sels. (aussi Potentiel réversible)

représente la différence de potentiel (d.d.p.) électrique entre le métal et la solution

N.B: Le potentiel d'électrode ne peut se mesurer dans l'absolu, car en réalité, on ne mesure qu'une d.d.p. entre deux électrodes



Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

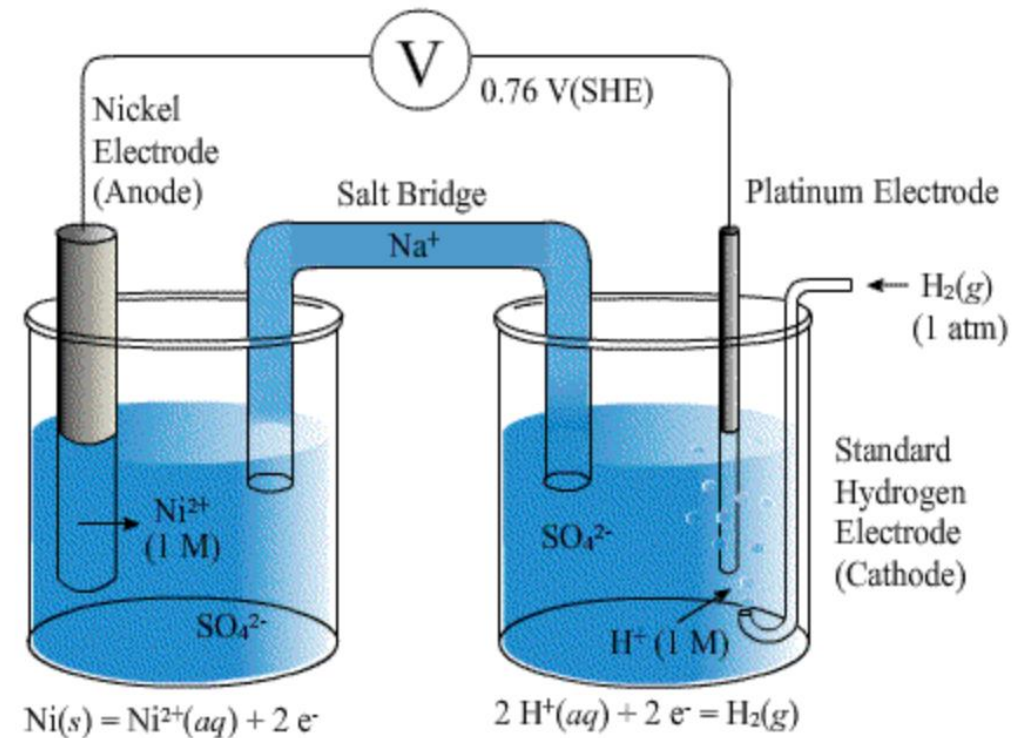
- Définition

Electrode de référence: → Voir Présentations

Une électrode de référence constitue une demi pile qui mise en circuit avec une deuxième électrode (constituée d'un couple Red/Ox de travail) formera une pile dont on peut mesurer la différence de potentiel et ainsi déterminer le potentiel du couple Red/Ox de travail

Condition pour une électrode de référence

- avoir un potentiel reproductible,
- être non polarisables,
- être facile à utiliser.



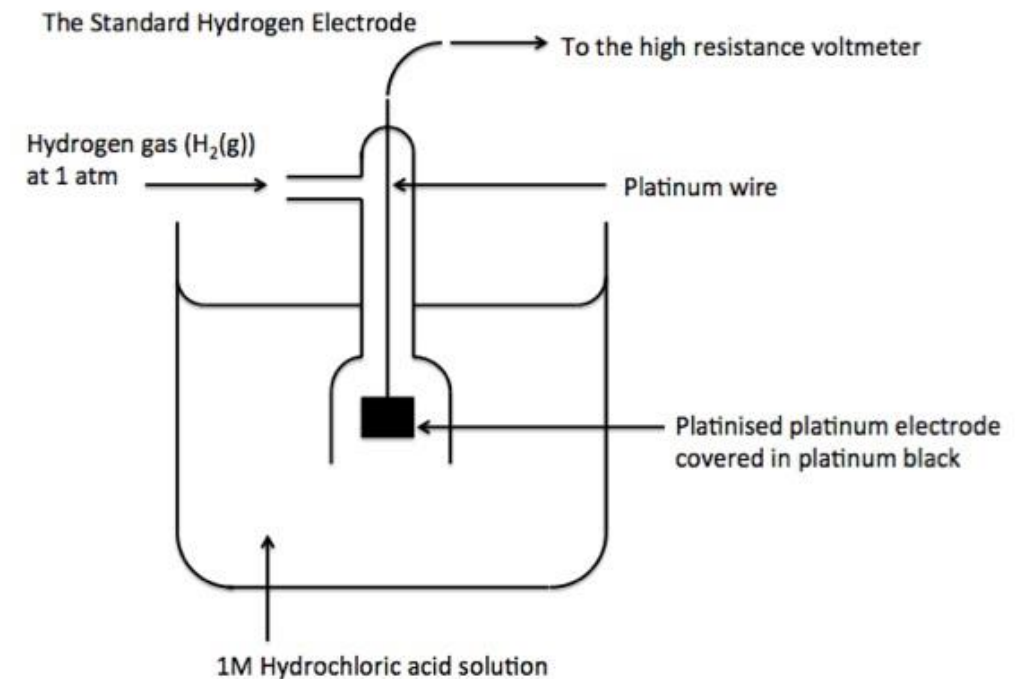
Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Définition

Electrode standard a l'hydrogène (ESH ou ENH)

Le couple redox H^+/H_2 est choisit comme référence en électrochimie en lui attribuent par convention un potentiel standard nul

$$E^0_{H^+/H_2} = 0 \text{ V}$$



Aspects thermodynamique électrochimique

- Thermodynamique des réactions de corrosion

Potentiel standard de différent couple Red/Ox:

À 298 K

Concentration de 1 mol/L

Par rapport a l'hydrogène

Plus noble	↓	Or
		Platine
		Palladium
		Argent
		Mercure
		Cuivre
		Etain
		Plomb
		Nickel
		Cobalt
		Fer
		Chrome
		Zinc
		Titane
		Aluminium
Moins noble	↓	Magnésium

Quelques potentiels redox standard à 25°C :

Oxydant	Réducteur	E° (V)
F ₂	F ⁻	2,87
S ₂ O ₈ ²⁻	SO ₄ ²⁻	2,01
H ₂ O ₂	H ₂ O	1,77
MnO ₄ ⁻	MnO ₂	1,69
MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	1,51
Au ³⁺	Au	1,50
PbO ₂	Pb ²⁺	1,45
Cl ₂ (g)	Cl ⁻	1,36
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	1,33
MnO ₂	Mn ²⁺	1,23
O ₂ (g)	H ₂ O	1,23
Br ₂ (aq)	Br ⁻	1,08
NO ₃ ⁻	NO(g)	0,96
Hg ²⁺	Hg	0,85
NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	0,84
Ag ⁺	Ag	0,80
Fe ³⁺	Fe ²⁺	0,77
O ₂ (g)	H ₂ O ₂	0,68
I ₂ (aq)	I ⁻	0,62
Cu ²⁺	Cu	0,34
CH ₃ CHO	C ₂ H ₅ OH	0,19
SO ₄ ²⁻	SO ₂ (aq)	0,17
S ₄ O ₆ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	0,09
H ⁺	H ₂ (g)	0,00
CH ₃ COOH	CH ₃ CHO	-0,12
Pb ²⁺	Pb	-0,13
Sn ²⁺	Sn	-0,14
Ni ²⁺	Ni	-0,23
Co ²⁺	Co	-0,29
Cd ²⁺	Cd	-0,40
Fe ²⁺	Fe	-0,44
Zn ²⁺	Zn	-0,76
Al ³⁺	Al	-1,66
Mg ²⁺	Mg	-2,37
Na ⁺	Na	-2,71
K ⁺	K	-2,92

↑

pouvoir oxydant
croissant

↓

pouvoir réducteur
croissant

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Thermodynamique des réactions de corrosion

Equation de Nernst: potentiel d'électrode à l'équilibre

Le potentiel d'une électrode dans une réaction RedOx dépend aussi de l'activité chimique et de la température.

L'équation de Nernst permet de calculer le potentiel réversible à partir du potentiel standard d'une électrode

à l'équilibre

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[aox]}{[ared]}$$

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Thermodynamique des réactions de corrosion

Equation de Nernst: potentiel d'électrode a l'équilibre

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[a_{ox}]}{[a_{red}]}$$

E : potentiel d'équilibre ou réversible relatif au couple Ox/Red en (V),

E° : potentiel standard associé en (V),

R : constante des gaz parfait (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T : température absolue (K),

F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹)

n : la valence (nombre d'électrons échangés)

a_{ox} et a_{red} : activités chimique des espèces oxydante et réductrice

(pour une espèce ionique : a = [], pour un gaz : a = p_i, pour un solide : a = 1).

$$E_{rev} = E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{[ox]}{[red]}$$

a_{ox} et a_{red} : activités chimique des espèces oxydante et réductrice

(pour une espèce ionique : a = [], pour un gaz : a = p_i, pour un solide : a = 1).

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Thermodynamique des réactions de corrosion

Equation de Nernst: potentiel d'électrode à l'équilibre

$$E_{rev} = E^0 + \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{[ox]}{[red]}$$

- l'équilibre de ce système redox correspond à une valeur définie du rapport $\frac{[ox]}{[red]}$ à laquelle correspond une valeur du potentiel E_{rev}
- Lorsque ce rapport est supérieur à la valeur d'équilibre le système évolue dans le sens direct (réduction de Ox),
- Lorsque ce rapport est inférieur à la valeur d'équilibre le système évolue spontanément dans le sens inverse (oxydation de Red),
- La quantité des réactifs et des produits ne sont pas les seuls paramètres qui influent sur l'évolution du système, on peut aussi jouer sur le potentiel.

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Thermodynamique des réactions de corrosion
 - Généralement Un métal a un potentiel qui dépend fortement de son environnement !
 - Certains potentiels d'électrode sont sensiblement influencés par le pH du milieu environnant. $E = f(\text{pH})$

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Thermodynamique des réactions de corrosion

Digramme de Pourbaix $E=f(\text{pH})$

Le potentiel réversible de nombreuses réactions, notamment celle faisant intervenir des oxydes, dépend du pH (peut aussi dépendre de la présence des réactions de précipitation ...)

Les diagrammes potentiel-pH, aussi appelés diagrammes de Pourbaix, représentent le potentiel réversible, calculé par l'équation de Nernst, en fonction du pH du milieu électrolytique

Ce sont des diagrammes d'équilibre qui permettent de définir les espèces stables, leurs domaines de stabilité et le sens des réactions possibles.

Ces prévisions ne font pas intervenir de considérations cinétiques... Aucune déduction sur la vitesse de la corrosion ne peut être faite

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Thermodynamique des réactions de corrosion

Espèces prépondérantes

- Domaine de Prédominance
 - *Le matériau existe en solution et donc on parle de prédominance*
- Domaine d'existence
 - *Le matériaux existe en état solide et donc on parle d'existence*

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Thermodynamique des réactions de corrosion

Digramme de Pourbaix $E=f(\text{pH})$

3 équilibres sont représentés:

- Equilibre entre deux espèces solides : sol/sol
- Equilibre entre deux espèces en solution : aq/aq
- Equilibre Entre une espèce solide et une espèce en solution sol/aq.

II- Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Thermodynamique des réactions de corrosion

Digramme de Pourbaix $E=f(\text{pH})$

Les diagrammes de Pourbaix sont constitués de plusieurs domaines des 3 états possibles suivants :

- Domaine de corrosion : où l'espèce stable est une forme dissoute du métal,
- Domaine de passivation : où l'espèce stable est un oxyde ou hydroxyde de ce métal,
- Domaine d'immunité : où le métal est inactif.

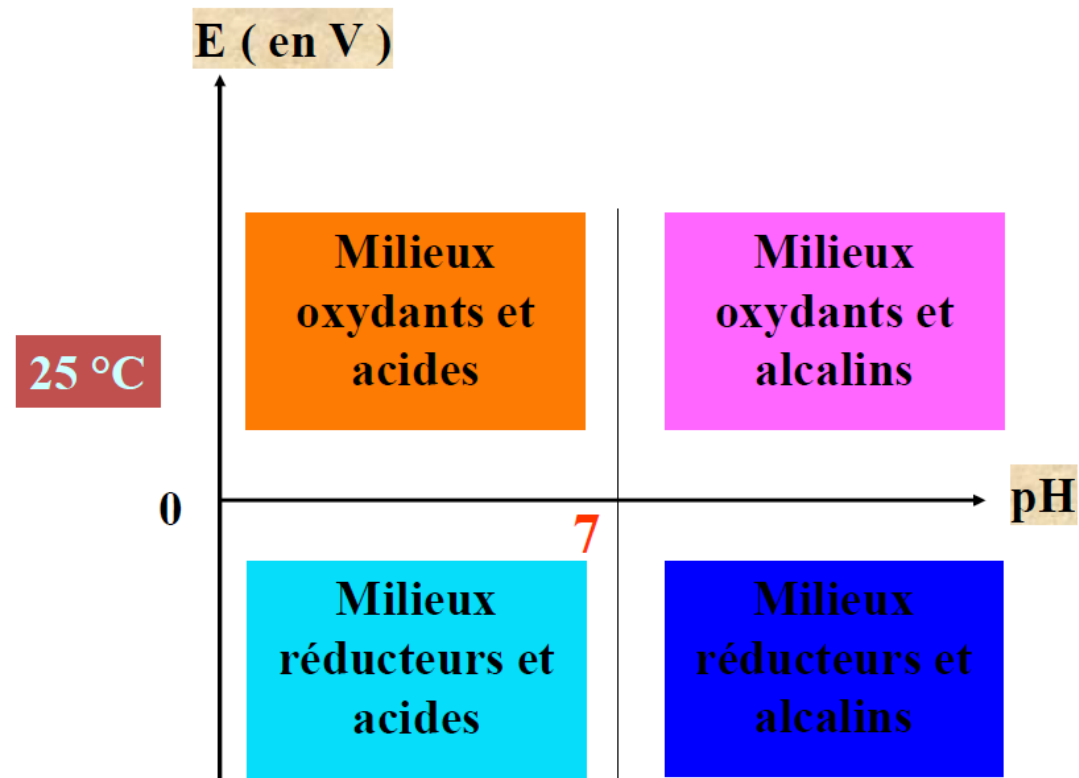
Les diagrammes de Pourbaix sont tracés dans un liquide idéal, eau chimiquement pure à 25°C, pour un métal aussi pur que possible et jamais pour un alliage.

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Thermodynamique des réactions de corrosion

Digramme de Pourbaix $E=f(\text{pH})$

Condition générale dans un Diagramme $E=f(\text{pH})$



Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Thermodynamique des réactions de corrosion

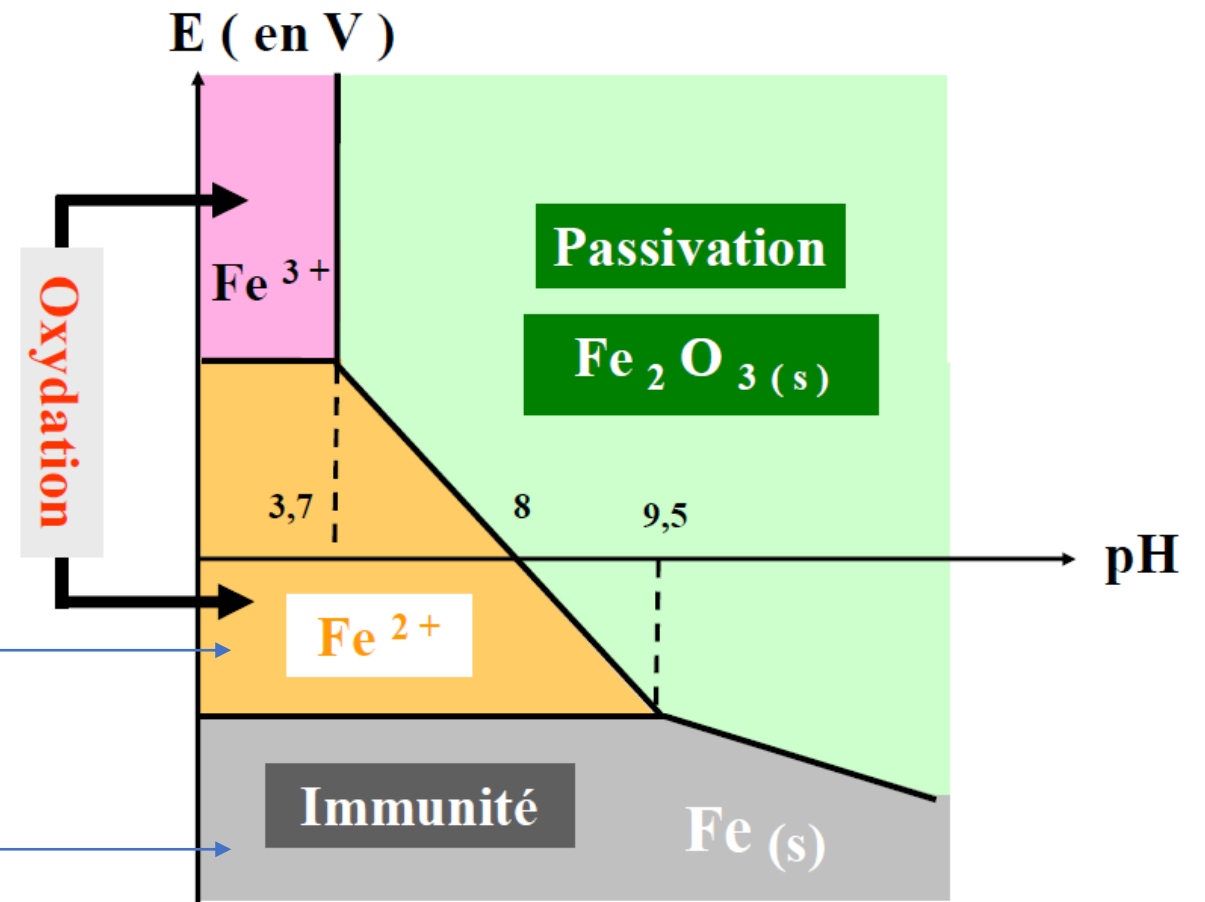
Digramme de Pourbaix $E=f(\text{pH})$

Ex: Diagramme simplifier du Fer

Dans ce diagramme, les zones délimitées indiquent les couple de valeurs (E , pH) pour lesquelles une espèce est stable.

Domaine de predominance du Fe^{2+} (en solution)

Domaine d'existence du Fer



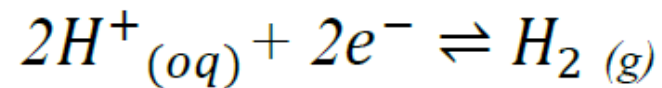
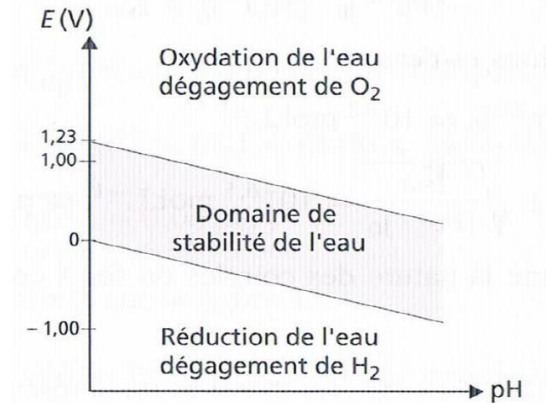
Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Thermodynamique des réactions de corrosion

Digramme de Pourbaix de l'eau

L'eau se compose de trois entités intéressantes en équilibre : H₂O, H₃O⁺ et O₂.

Couple (1) H₂O/H₂ . → L'eau est l'oxydant du couple H₂O/H₂ soit H(+I)/H(0).



$$E_1 = E^0_{H^+/H_2} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

P_{H_2} est fixée à 1 atm

E_{H^+/H_2} est fixée à 0 V par convention

$$E = -0,059 \text{ pH}$$

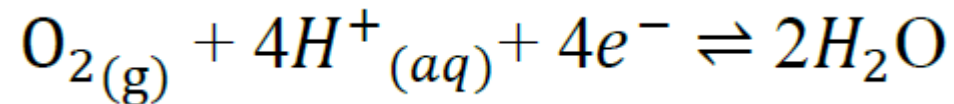
(avec $\log[H^+] = -\text{pH}$)

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Thermodynamique des réactions de corrosion

Digramme de Pourbaix de l'eau

Couple (2) O₂ / H₂O → L'eau est le réducteur du couple O₂/H₂O, soit O (0)/O (-II)



$$E_2 = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + \frac{0,059}{4} \lg p\text{O}_2 \cdot [\text{H}^+]^4$$

$$E_2 = E^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - 0,059 \text{ pH}$$

$$E = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$$

(avec $\log[\text{H}^+] = -\text{pH}$)

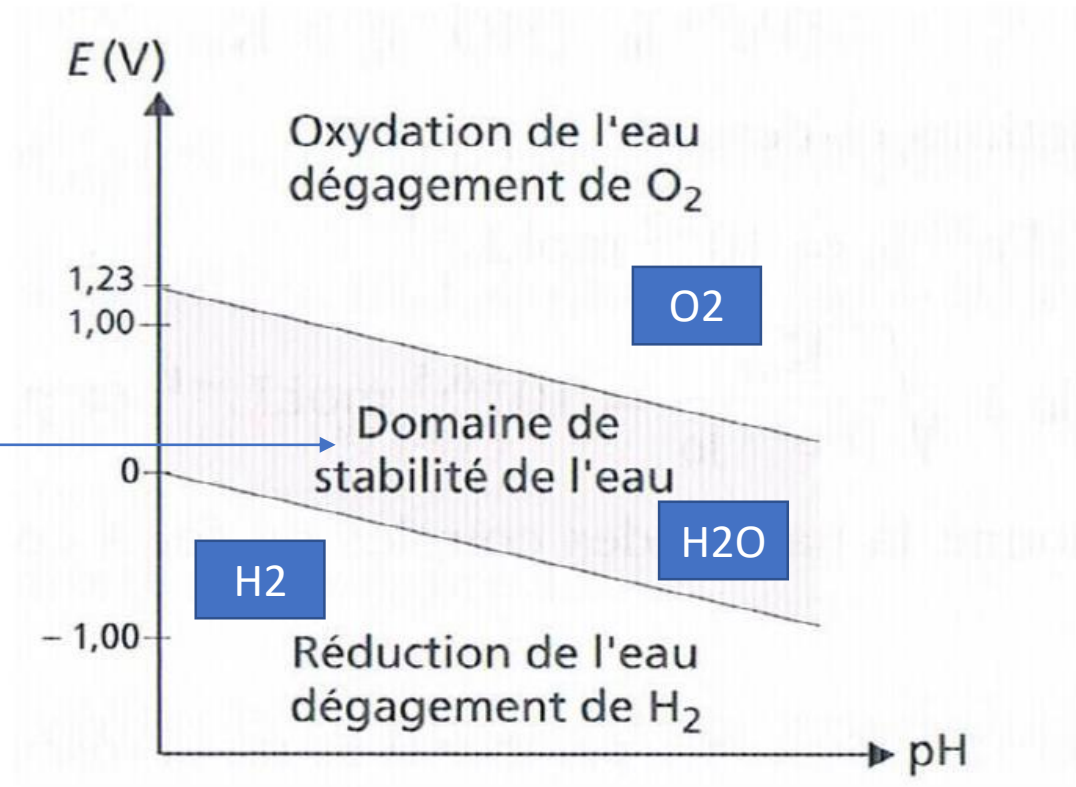
P_{O₂} est fixée a 1 atm

Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Thermodynamique des réactions de corrosion

Digramme de Pourbaix de l'eau

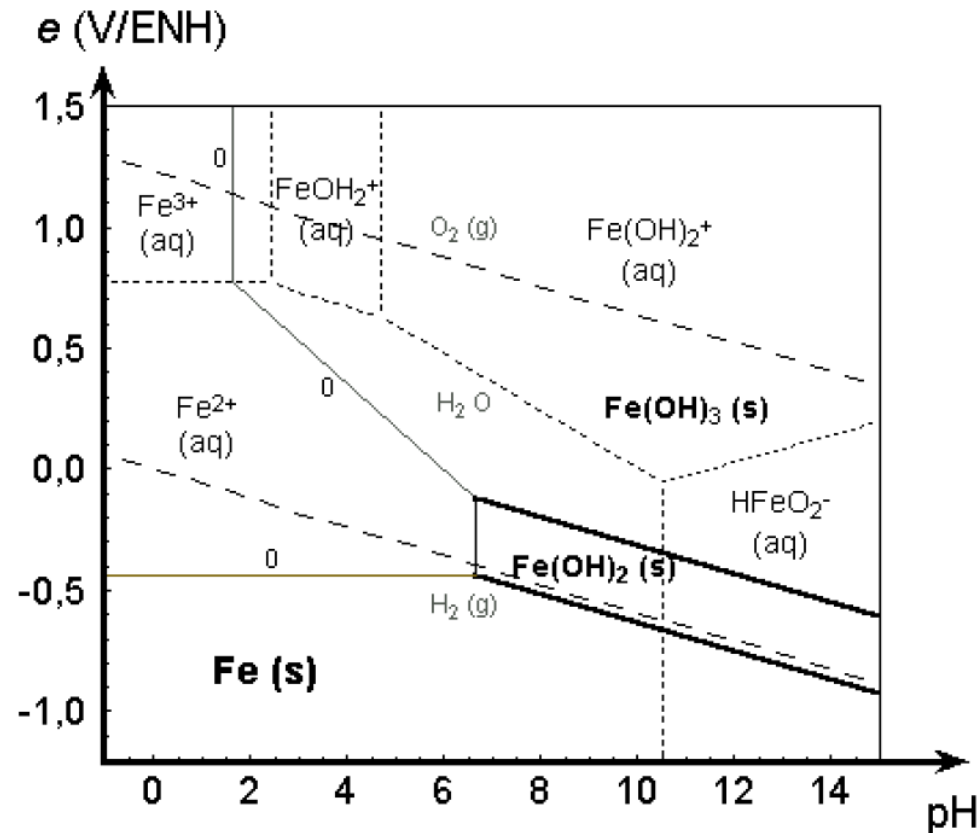
Domaine de stabilité de l'eau



Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Thermodynamique des réactions de corrosion

Digramme de Pourbaix du Fer a 25°C

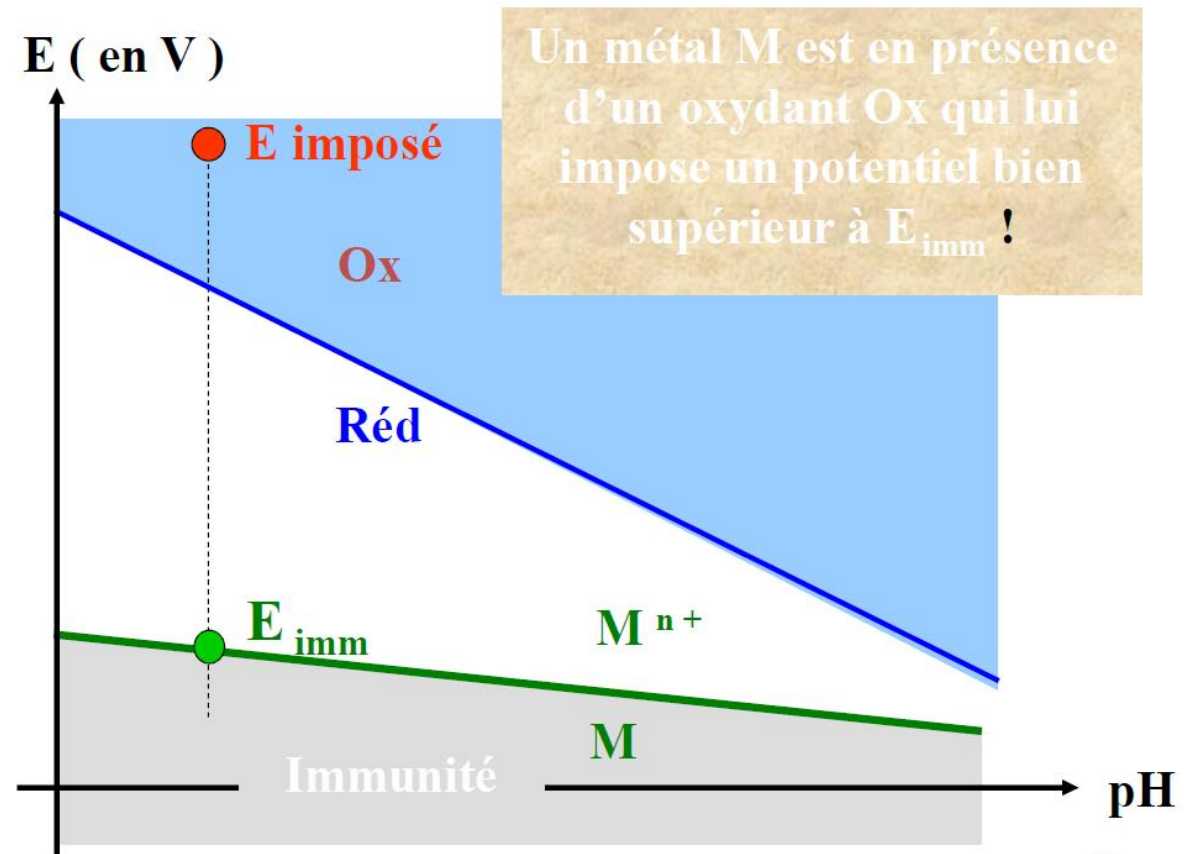


Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Interprétation par superposition du Diagramme de Pourbaix

Si les domaines des espèces concernées sont disjointes, alors il peut y avoir une réaction pour réduire la différence de potentiel et atteindre l'équilibre.

Plus la différence de potentiel est grande, plus la réaction est favorisée. À condition d'évoluer dans le sens direct.

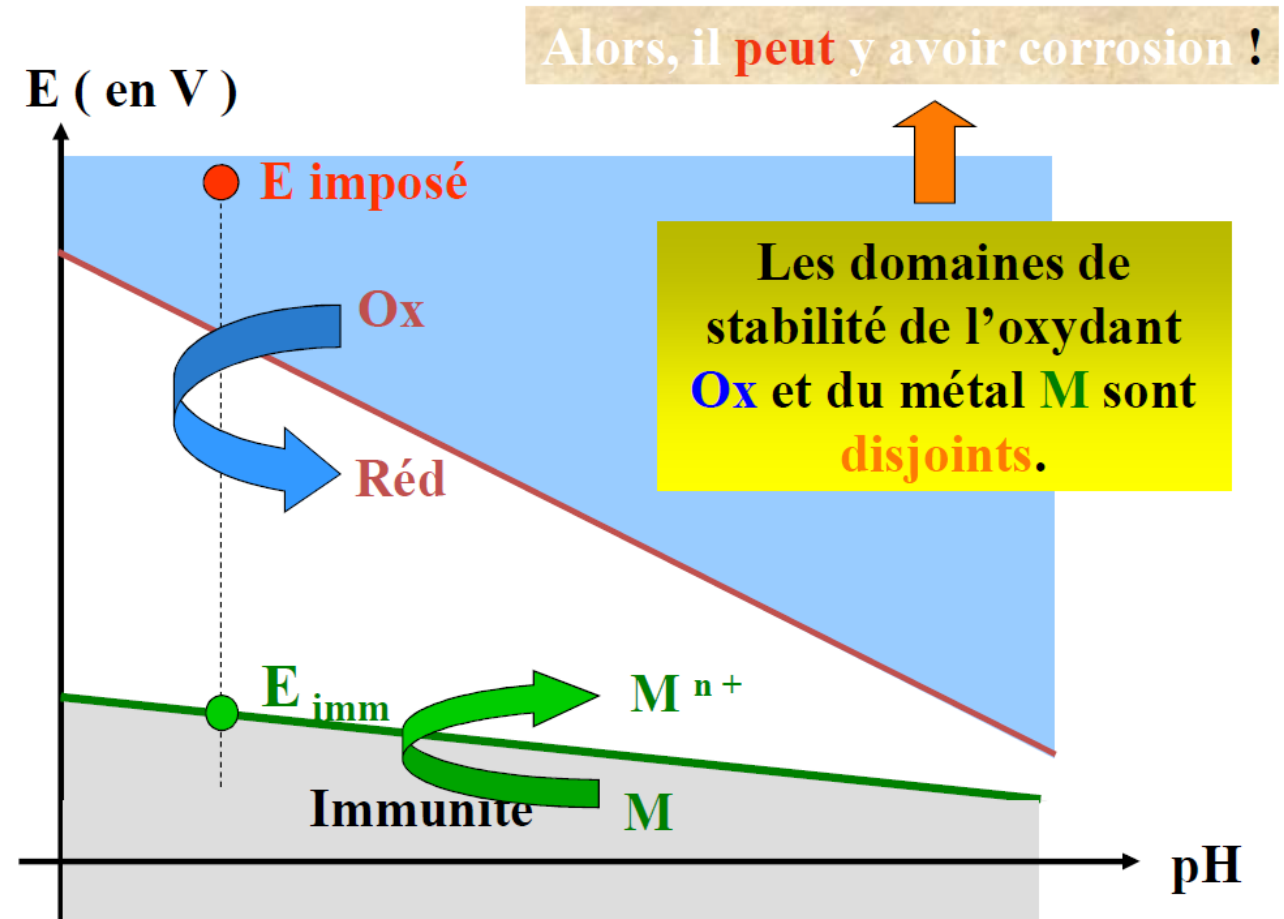


Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Interprétation par superposition du Diagramme de Pourbaix

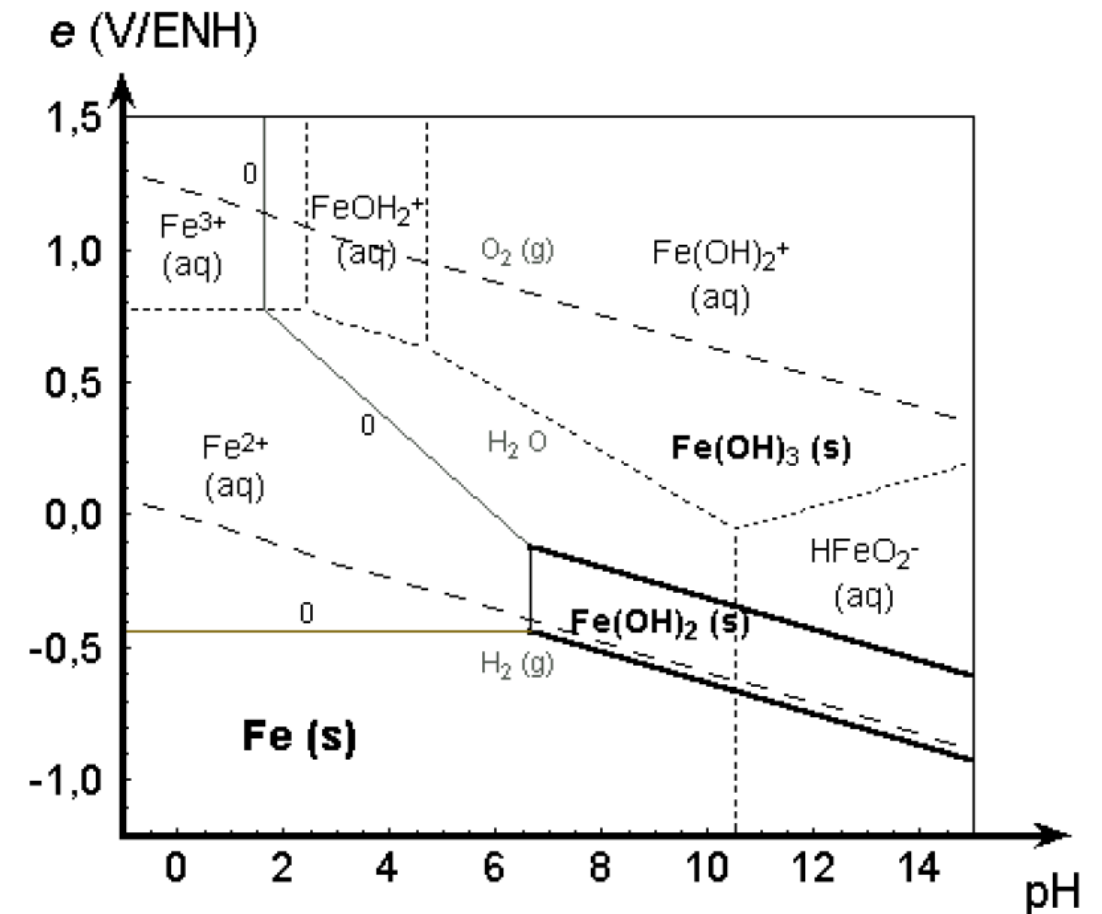
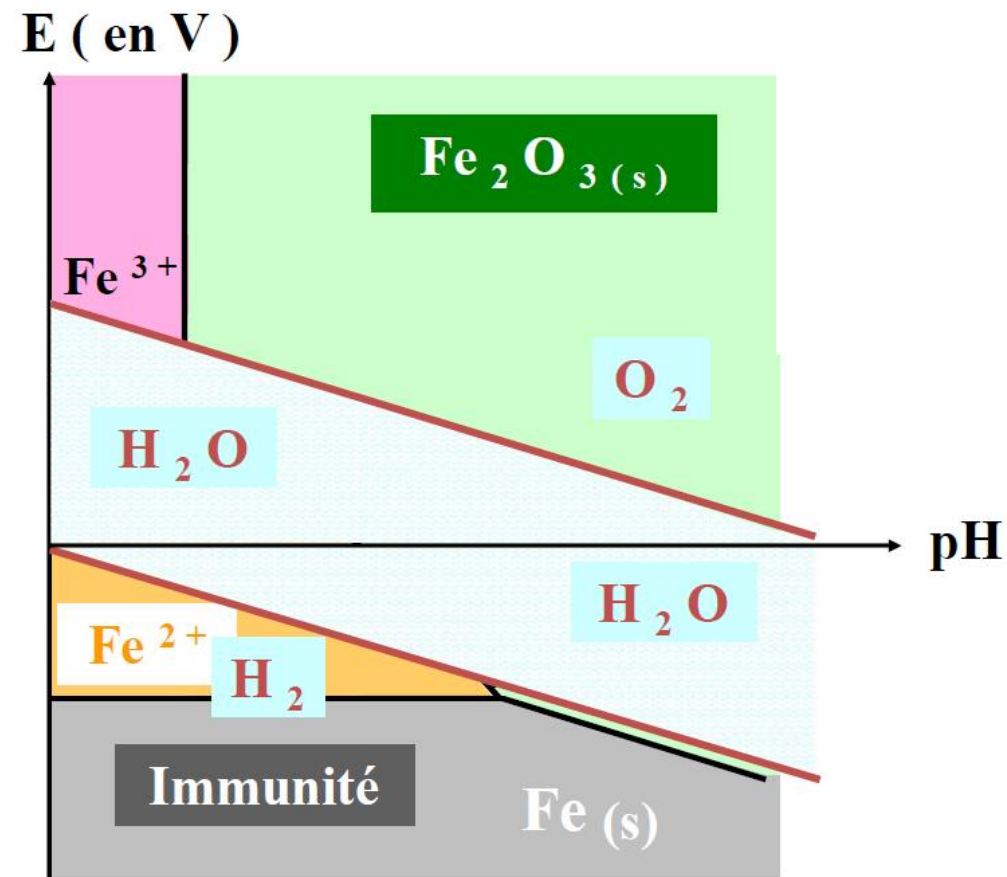
les domaine des espèce concernée sont disjoint, Alors il peut y avoir une réaction pour réduire la différence de potentiel et atteindre l'équilibre

Cependant aucune déduction sur la vitesse de la réaction ne peut être faite.



Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

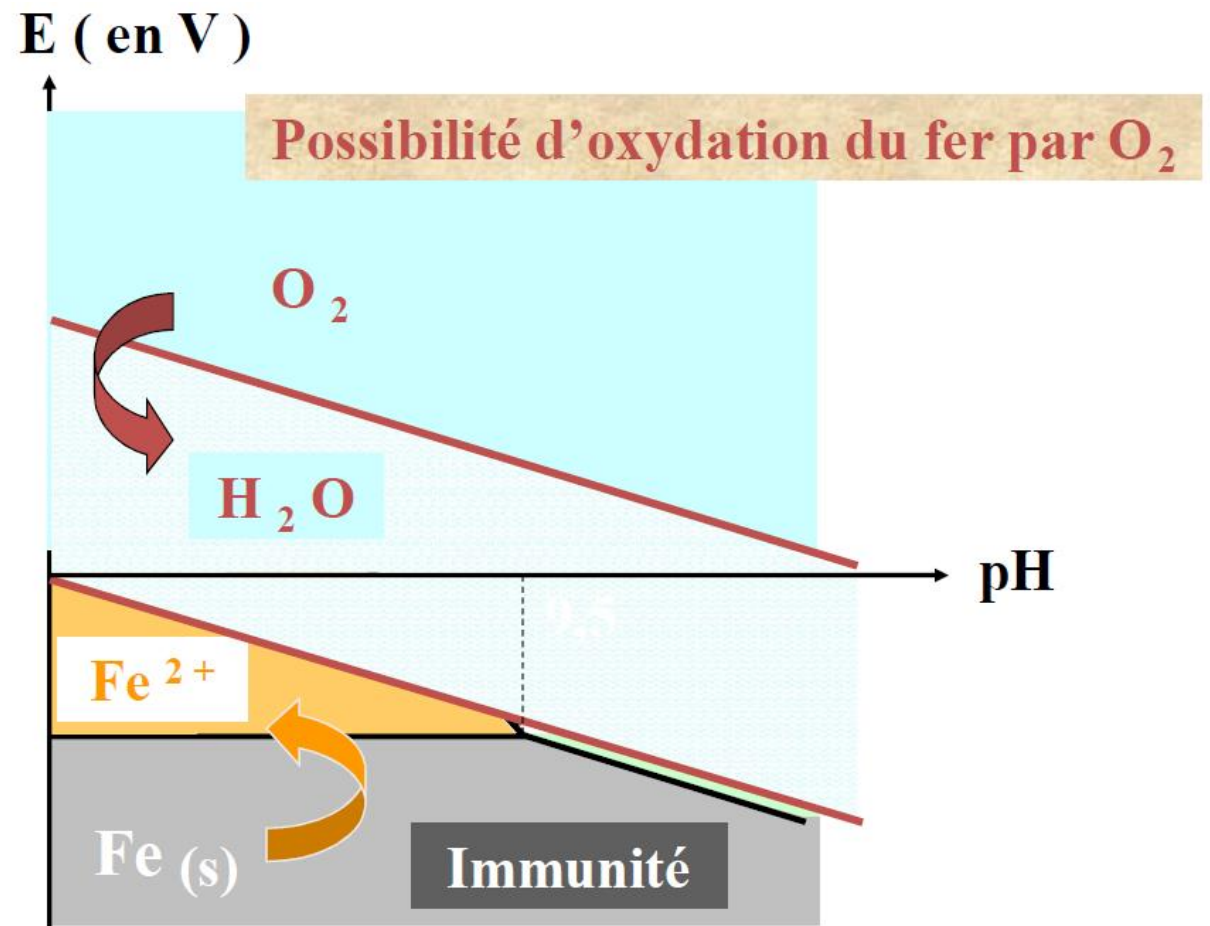
- Interprétation par superposition du Diagramme de Pourbaix



Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Interprétation par superposition du Diagramme de Pourbaix

L'oxygène et le Fer figurent dans des domaines disjoints.
Alors O₂ peut oxyder le Fer sur toute la plage indépendamment de la valeur du pH

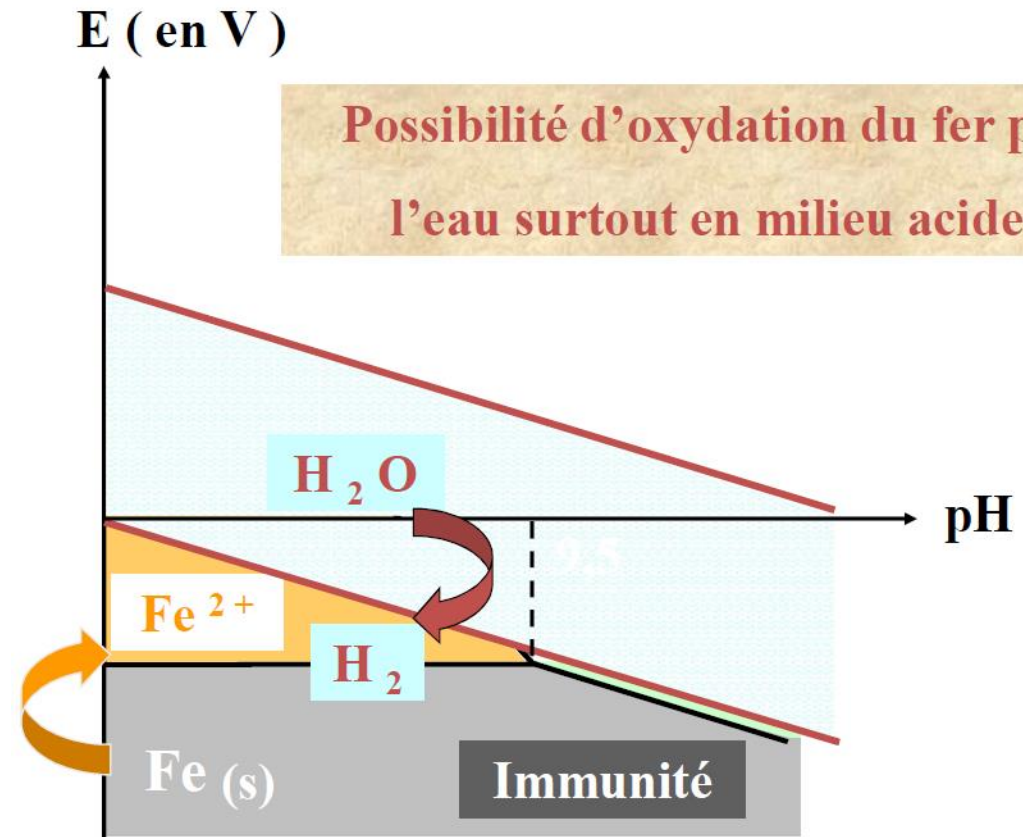


Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Interprétation par superposition du Diagramme de Pourbaix

L'eau et le Fer sont plus disjoint en milieu acide. Donc l'eau peut oxyder le Fer. Car la différence de potentiel est plus forte en milieu acide

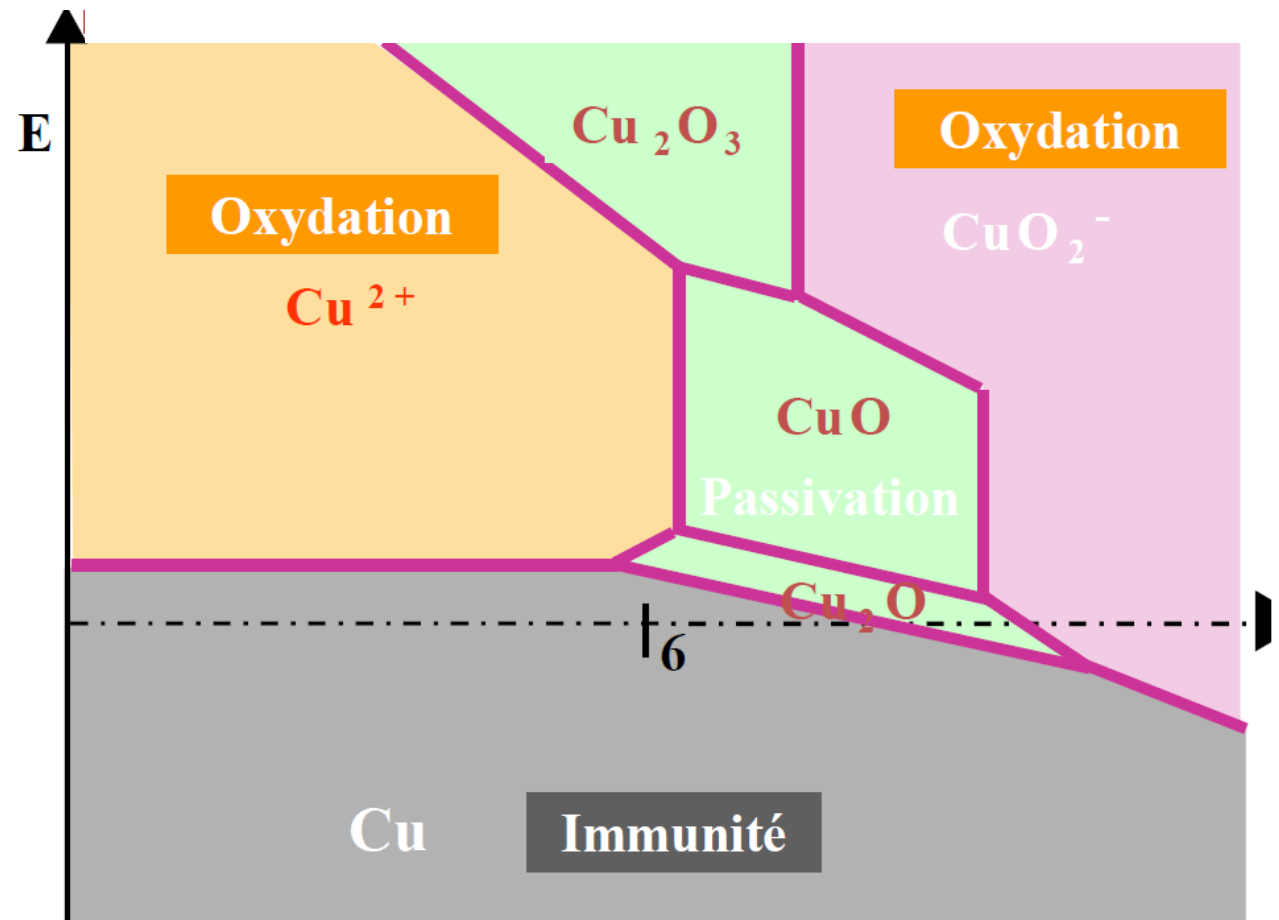
En milieu alcalin, les domaines de stabilité de l'eau et de l'existence du Fer sont bien proches. L'oxydation est moins probable. Mais pas impossible!



Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Interprétation par superposition du Diagramme de Pourbaix

Diagramme de Pourbaix simplifié du Cuivre



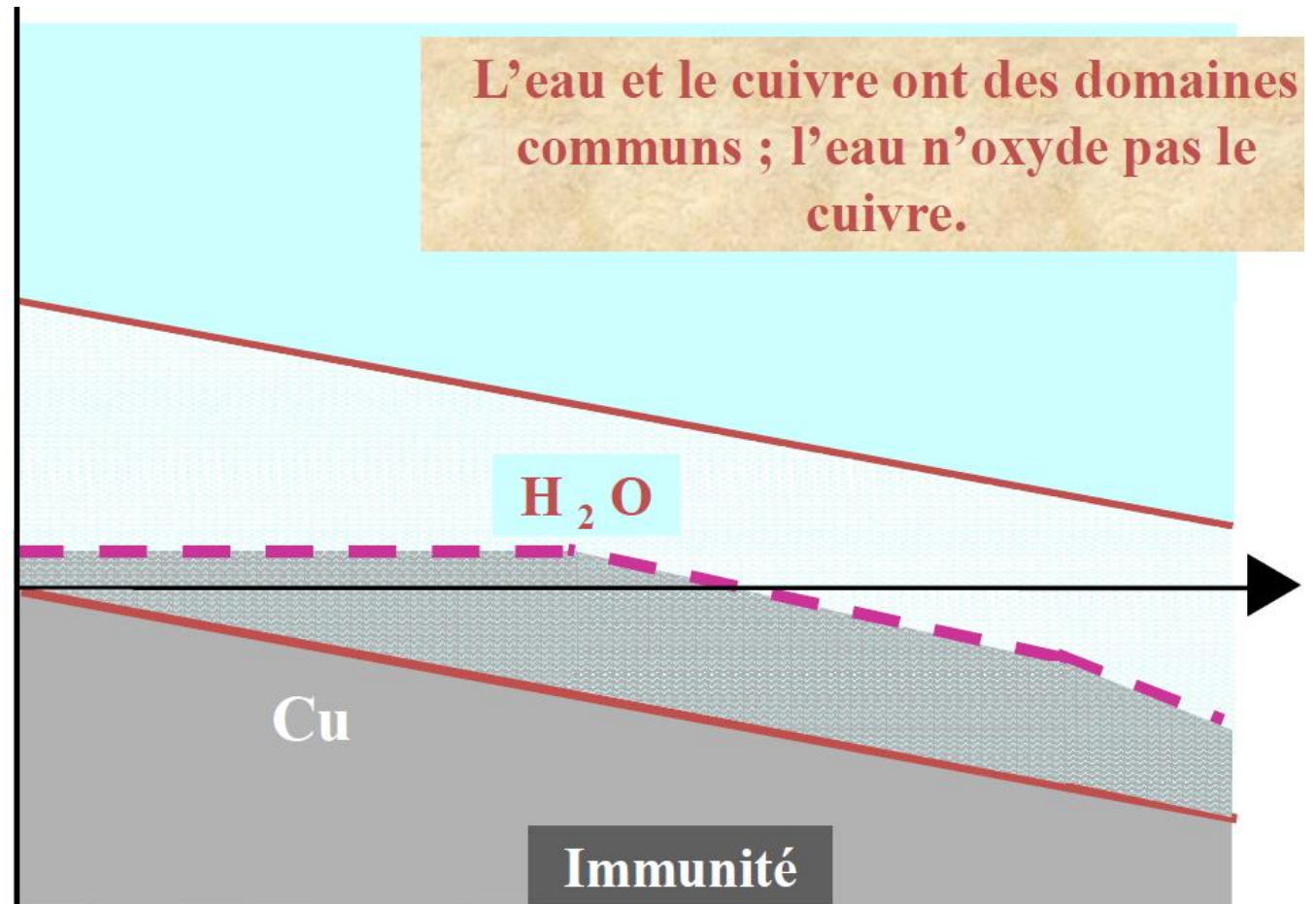
Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

- Interprétation par superposition du Diagramme de Pourbaix

Diagramme de Pourbaix simplifié du Cuivre

Superposition avec l'eau:

L'eau n'oxyde pas le cuivre



Aspects thermodynamique de la corrosion électrochimique

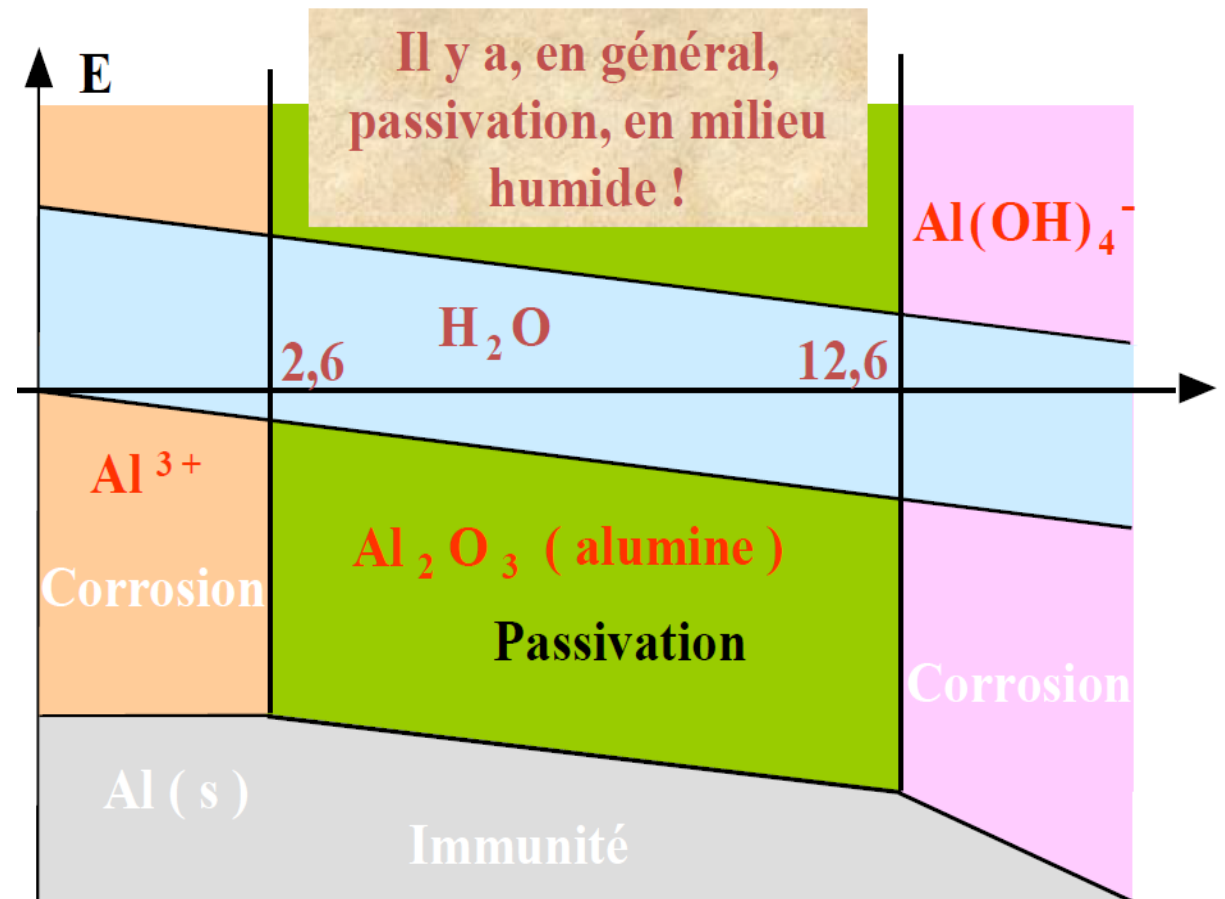
- Interpretation par superposition du Diagramme de Pourbaix

Digramme de Pourbaix simplifié de l'aluminium

Superposition avec l'eau:

Généralement l'oxyde d'aluminium est formé ce qui protège l'aluminium de la corrosion
On parle alors de passivation.

Cependant, en milieu fortement acide ou fortement alcalin, une corrosion peut se produire



Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- Vitesse de réaction

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface d'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement. On assimile donc la vitesse à un changement de masse par unité de temps.

Dans le cas de réaction Red/Ox, soit un échange d'électron, donc un échange de charge, étudier la vitesse de corrosion revient à étudier les courants de celle-ci (ou une densité de courant J [A/m^2]).

Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- Potentiel d'une électrode au repos

Le potentiel au repos correspond au potentiel que prend spontanément l'électrode en l'absence d'un courant externe. Pour une électrode simple le potentiel au repos équivaut an potentiel réversible

$$E_{(I = 0)} = E_{\text{rev}}$$

Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- Electrode mixte:

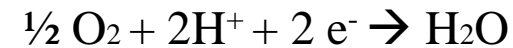
En pratique, plusieurs réactions d' électrode peuvent souvent avoir lieu de manière simultanée dans un système métal-sol. On appelle ce type de système « électrode mixte »

Ex: Du cuivre métallique immergé dans une solution de sulfate de cuivre aérée. Deux réactions partielles apparaissent :

Oxydation du Cu :



Réducteur de l'O :



Réaction globale :



Pour une électrode mixte le potentiel au repos est aussi appelé « potentiel de corrosion »

il dépend des paramètres qui dictent la vitesse de réaction anodique et cathodique

Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- La surtension η

Si le potentiel d'une électrode diffère du potentiel au repos un courant électrique traverse l'interface électrode/électrolyte.

La surtension représente l'écart entre le potentiel d'électrode ($I \neq 0$) et le potentiel réversible ($I = 0$)

$$\eta = E_{(I \neq 0)} - E_{(I = 0)} = E_{(I \neq 0)} - E_{\text{rev}}$$

Si la surtension est positive on dit qu'elle est anodique. elle indique qu'un courant anodique travers l'interface,

Si la surtension est négative on dit qu'elle est cathodique.

Plusieurs mécanismes de surtension existent

Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- Mécanisme de la surtension

Surtension ohmique: peut être liée à la formation de couche superficielle non conductive. une résistance supplémentaire au passage du courant apparaît.

Surtension de cristallisation: un dépôt métallique lors d'une réaction cathodique (électrodéposition) les atomes qui viennent de se décharger sont dans un état énergétique différent de celui de base. Les atomes ont tendance à se déposer ou diffuser vers des sites de plus basse énergie, ce qui modifie en conséquence le potentiel d'électrode et de la surtension.

Surtension de concentration: due à l'apparition de différentes concentrations des ions entre l'interface électrode/sol et le sein de la solution. Elle dépend des phénomènes de diffusion dans la couche limite électrode/solution.

Surtension d'activation: permet de déterminer la vitesse d'un processus dans le cas d'un transfert de charge qui règle seul la vitesse du processus global. Un tel régime cinétique est dit régime de transfert électronique ou régime d'activation.

Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- La polarisation:

A l'équilibre, le potentiel E de l'électrode est donné par la loi de Nernst. Le courant global est nul ($I=0$). Le système est réversible thermodynamiquement.

Cet équilibre thermodynamique existe du fait qu'une quantité égale de courant circule dans les deux sens (anodique et cathodique).

$$(I_a)_{eq} = -(I_c)_{eq}$$

$$(I_a)_{eq} = |(I_c)_{eq}| = I_0$$

I_0 étant le courant d'échange à cet équilibre

Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- La polarisation:

En faisant circuler un courant à travers une électrode, on force une surtension qui peut être anodique ou cathodique. L'électrode est dite polarisée. De ce fait une réaction est favorisée vis-à-vis d'une autre

→ L'interdépendance entre le potentiel et le courant prendra la forme $I=f(E)$ ou $E=f(I)$

Les graphes obtenus s'appellent « courbes de polarisation »

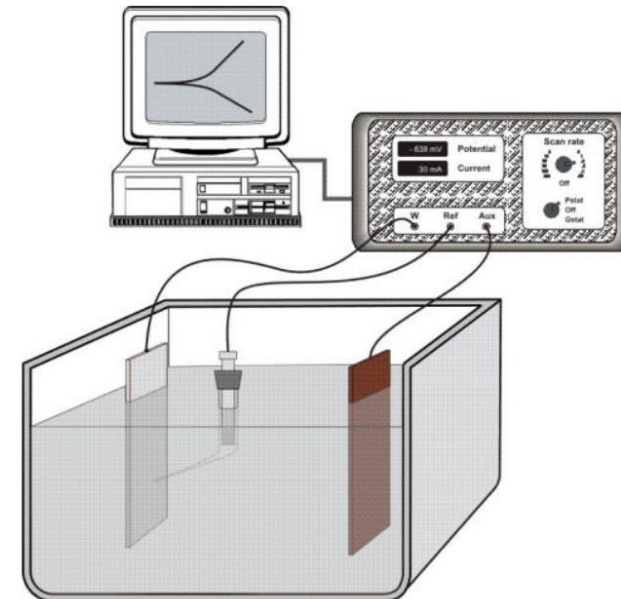
Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- La polarisation:

Prélèvement des « courbes de polarisation »

Pour relever ces courbes on utilise un montage dit: montage en chaine ou montage a trois électrode dans une solution aqueuse.

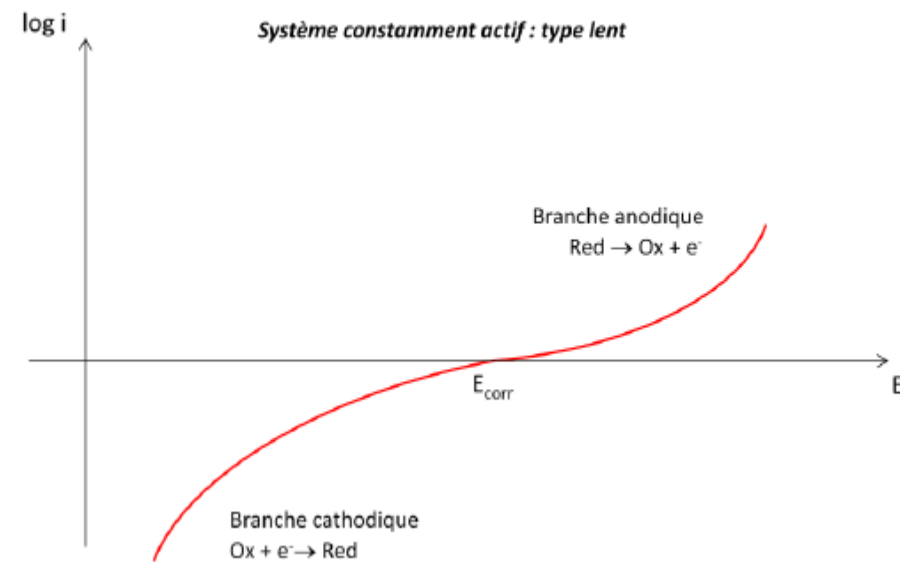
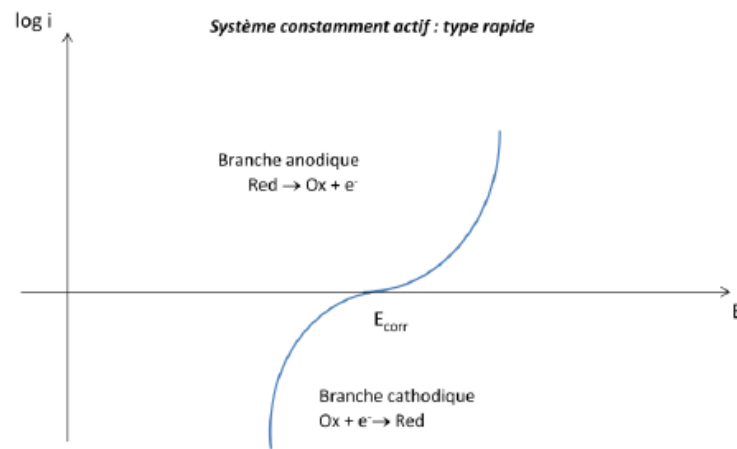
Le système impose une Tension et prélève le courant qui se manifeste alors entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire



Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- La polarisation:

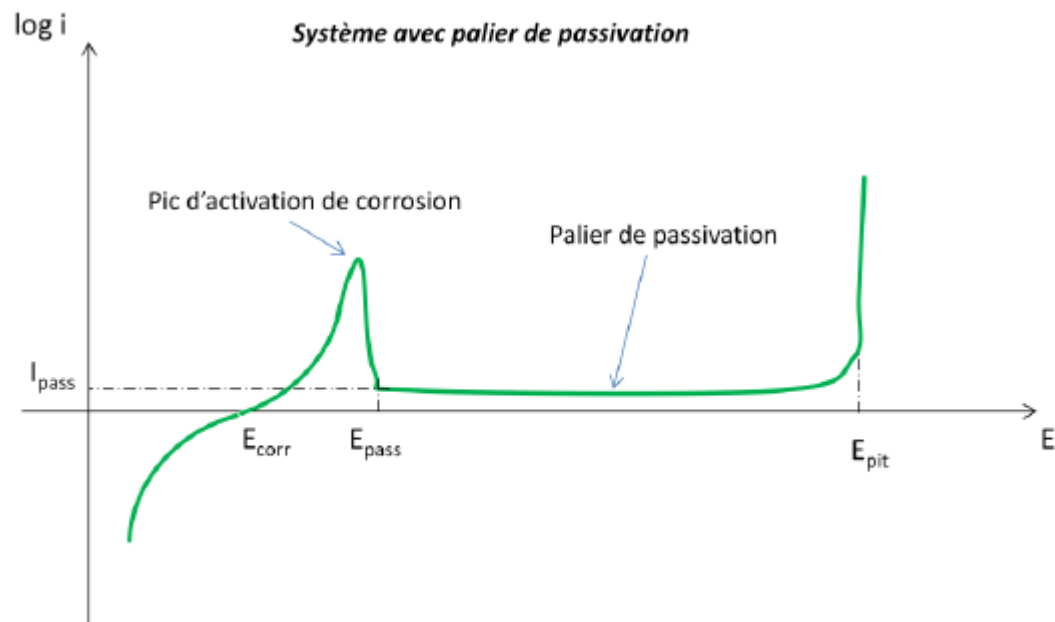
Exemple de « courbes de polarisation »



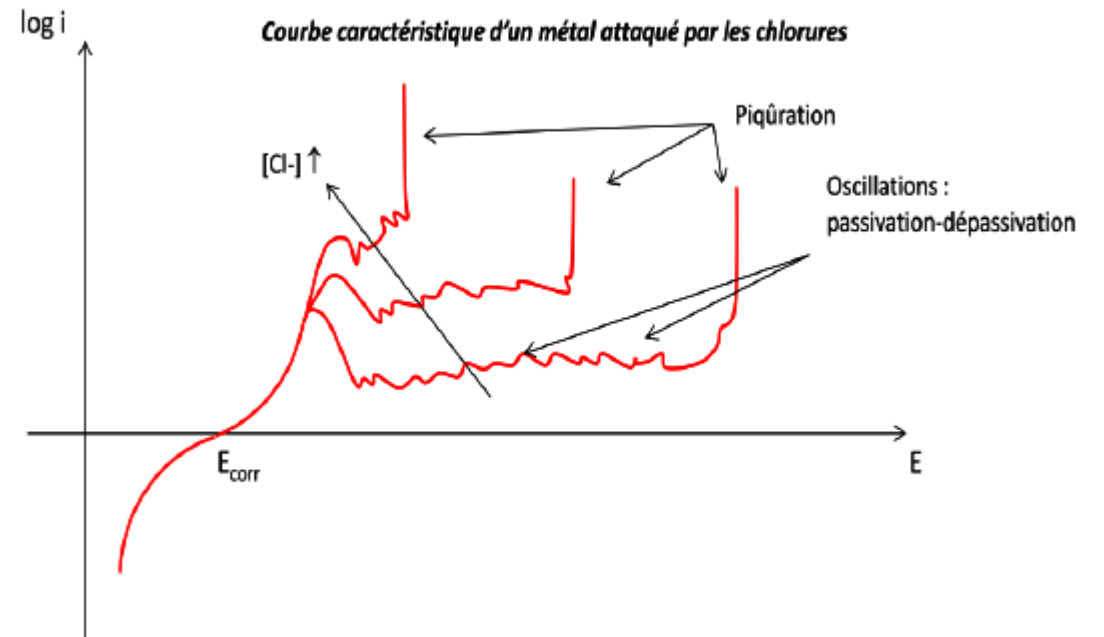
Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- La polarisation:

Exemple de « courbes de polarisation »



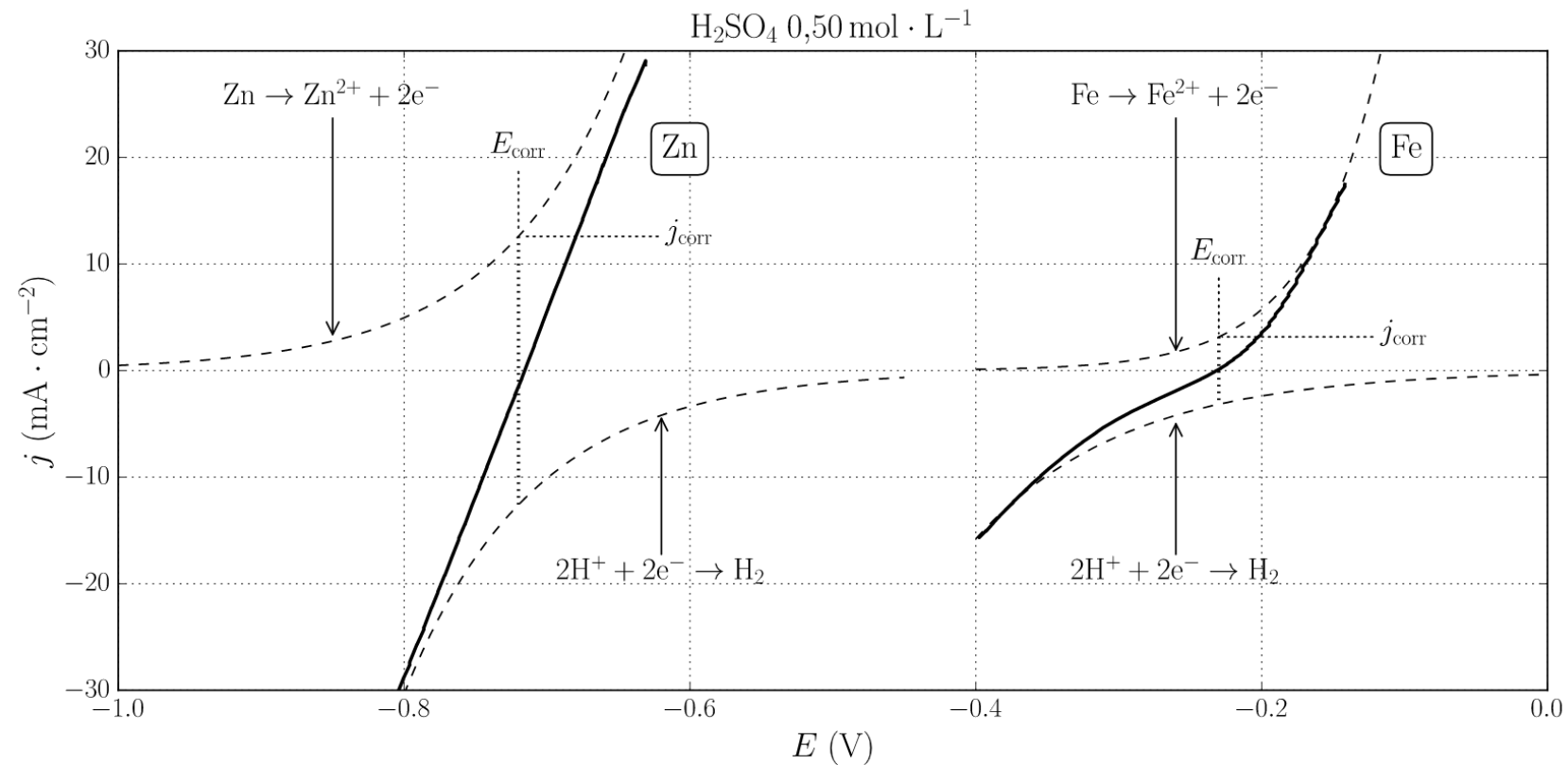
I_{pass} : courant de passivation, E_{pass} : potentiel de passivation,
 E_{pit} : potentiel de piqûration, E_{corr} : potentiel de corrosion



Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- La polarisation:

Exemple de « courbes de polarisation »



Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

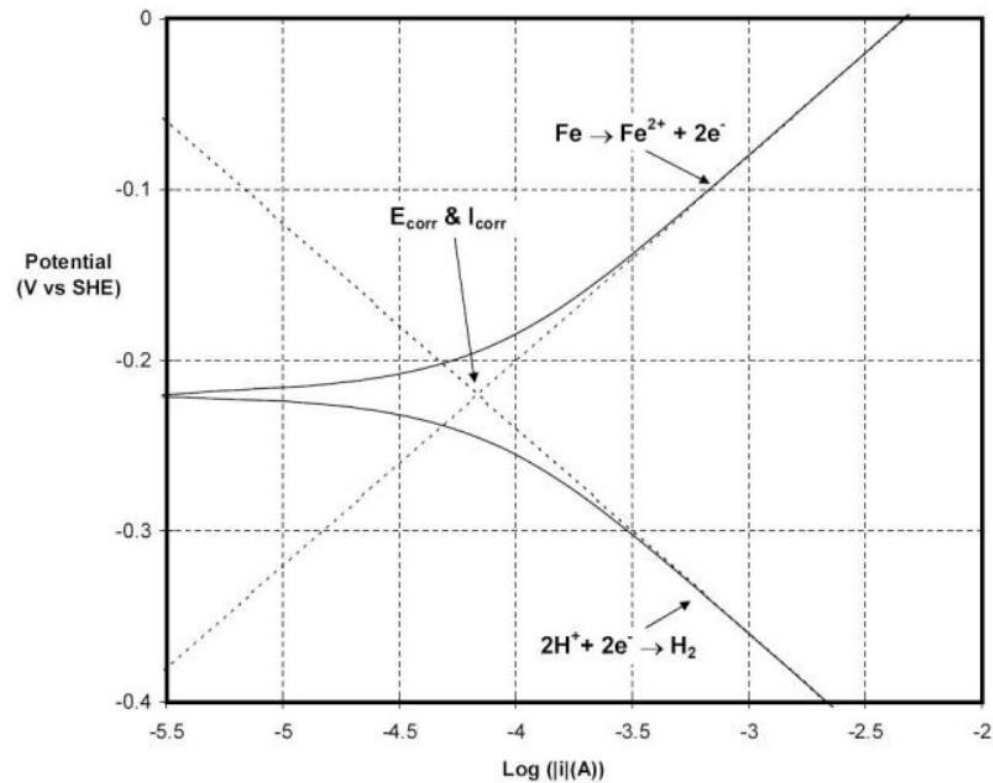
- Diagramme d'Evans:

un système métallique simple soumis à une corrosion est assimilable à une cellule galvanique (pile électrochimique). Dans un diagramme d'Evans, on porte en abscisse le logarithme des valeurs absolues des intensités du courant ($\log|I|$) et en ordonnées les valeurs correspondante des potentiels cathodique et anodique.

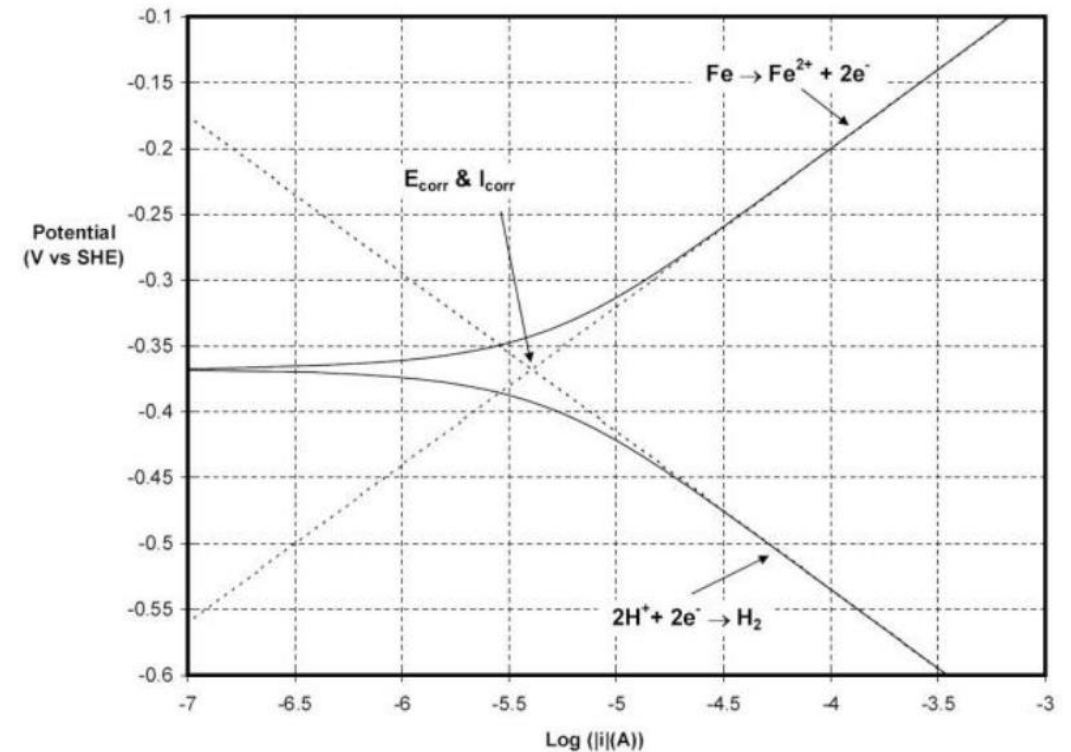
deux segments sensiblement rectilignes sont déterminés, qu'on appelle droites de Tafel. L'extrapolation de ces deux droites permet de déterminer en leur point d'intersection l'intensité du courant de corrosion (I_{corr}) et la valeur du potentiel de corrosion ou de dissolution (E_{corr})

Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- Diagramme d'Evans: Influence du pH



Polarization behavior of carbon steel in a deaerated solution maintained at 25°C and a pH of zero

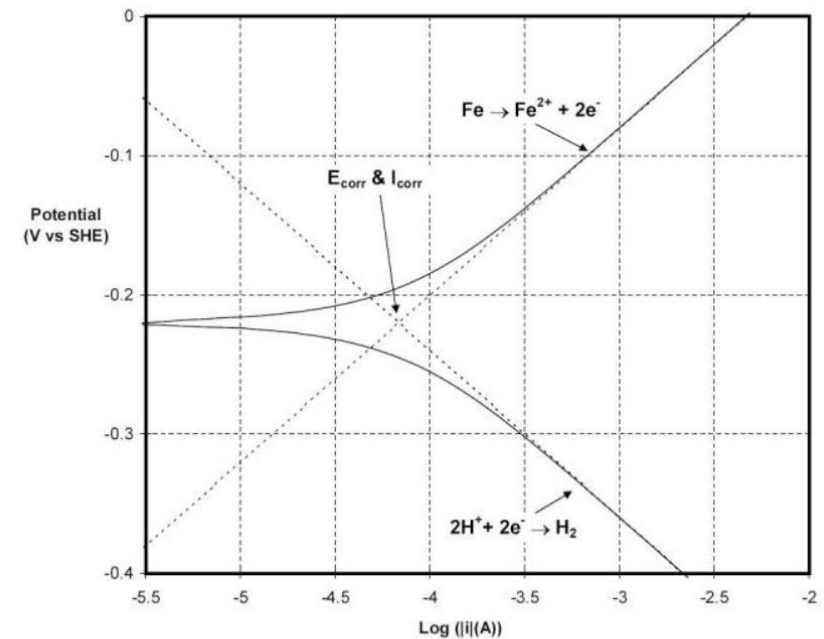


Polarization behavior of carbon steel in a deaerated solution maintained at 25°C and a pH of five

Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- Diagramme d'Evans:

Considérons deux métaux différents plongés dans une solution électrolytique. Chaque métal prend un potentiel différent E_a et E_c par rapport à la solution avec $E_a < E_c$. On forme ainsi une pile électrochimique.



Polarization behavior of carbon steel in a deaerated solution maintained at 25°C and a pH of zero

Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

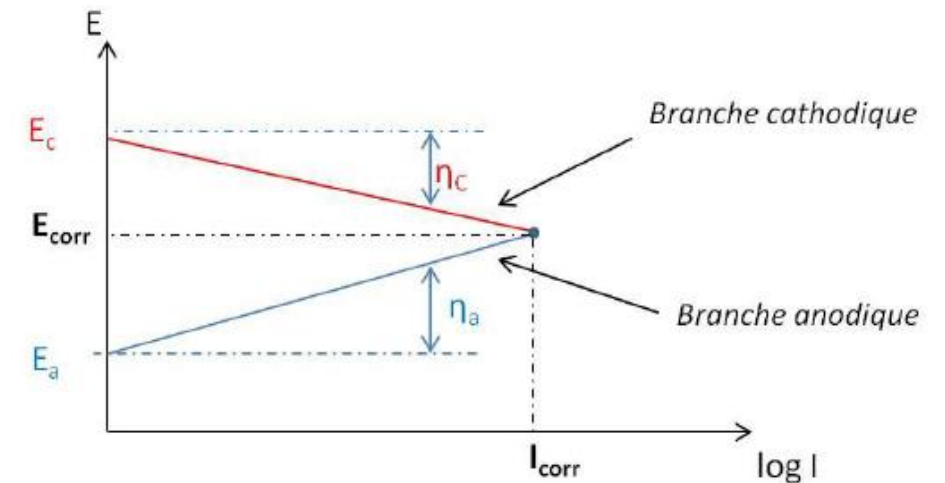
- Diagramme d'Evans:

Si on ferme le circuit (circuit $R=0$)

$E_c = E_a = E_{corr}$ et $I = I_{corr}$

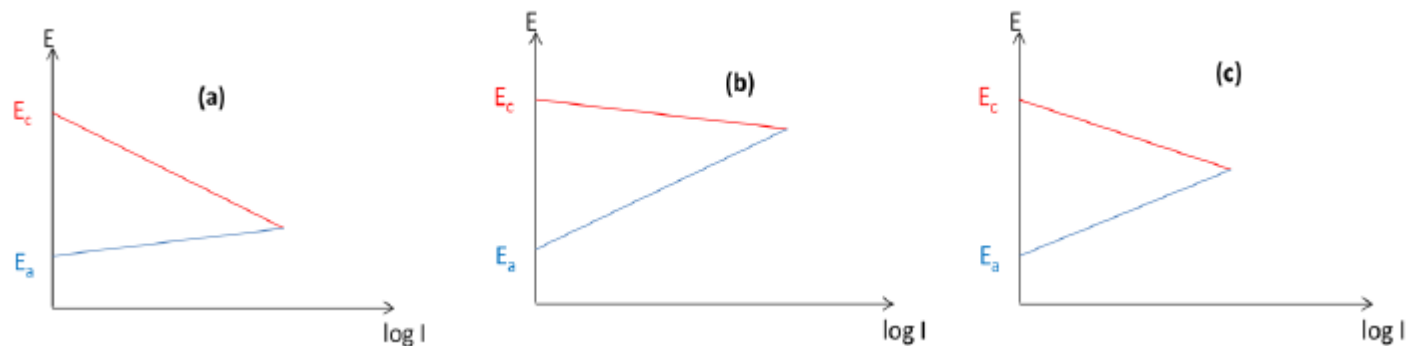
E_c : potentiel de corrosion, il correspond au potentiel du début de corrosion

I_c : courant de corrosion est maximale (courant donné par la cellule au début de la réaction).



Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

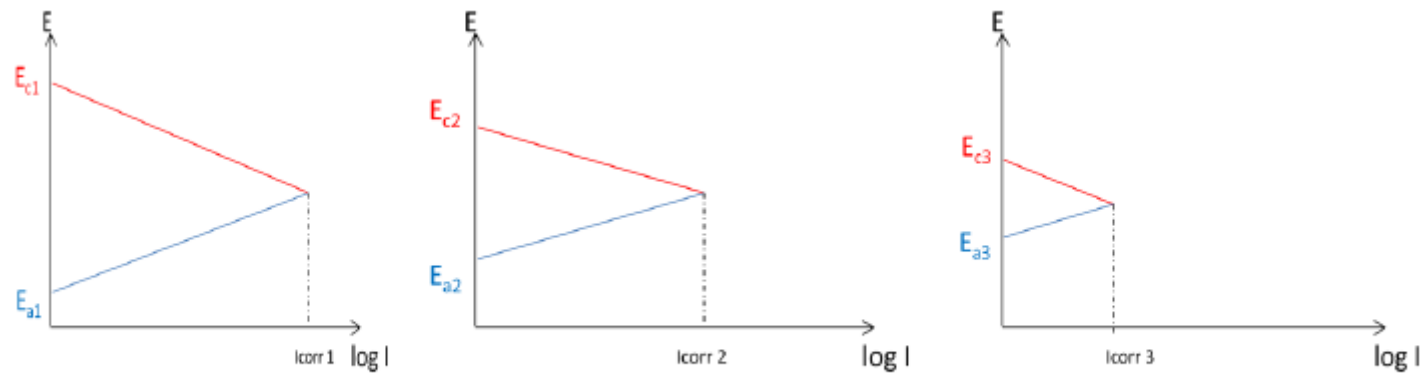
- Diagramme d'Evans:
- Exemple: branches de polarisation asymétriques



- a- La pente de la branche anodique est plus faible que celle de la branche cathodique, on dit que le processus de corrosion est sous contrôle cathodique,
b- La pente de la branche anodique est plus grande que celle de la branche cathodique, le processus de corrosion est sous contrôle anodique,
c- Les droites ont les mêmes pentes, c'est le cas d'un contrôle mixte.

Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- Diagramme d'Evans:
- Exemple: différence entre E_a et E_c



$$(E_{c1} - E_{a1}) > (E_{c2} - E_{a2}) > (E_{c3} - E_{a3}) \rightarrow I_{corr1} > I_{corr2} > I_{corr3}$$

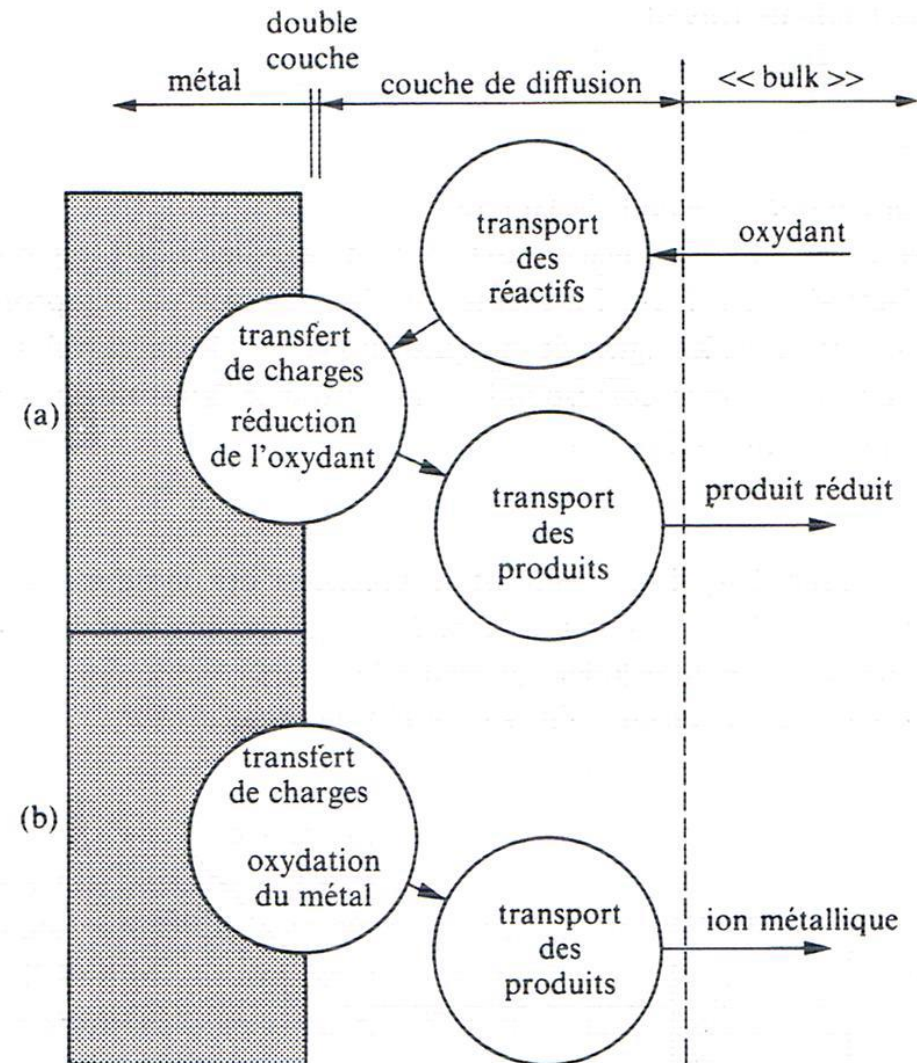
Plus les potentiels sont proches plus le courant de corrosion est faible.

Ainsi, lors de l'assemblage des pièces métalliques il faut choisir des métaux qui ont des potentiels plus proches.

Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- Etapas qui limite une réaction de corrosion

La vitesse est limitée par la réaction partielle la plus lente. On distingue ainsi des réactions de corrosion sous contrôle anodique et des réactions sous contrôle



Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- Etapas qui limite une réaction de corrosion

D'un point de vue cinétique, on distingue trois catégories de réaction de corrosion suivant l'étape réactionnelle limitante :

1. Corrosion contrôlée par la cinétique de transfert de charges (surtension d'activation cathodique ou anodique) à l'interface métal-électrolyte. La corrosion de l'acier dans un milieu acide est un exemple,
2. Corrosion contrôlée par la rapidité de transport de masse de l'oxydant ou de produit de la réaction de corrosion ; un cas bien connu est celui de la corrosion de l'acier en milieu neutre aéré,
3. Corrosion contrôlée par les propriétés des films passifs ; la réaction est alors généralement sous contrôle anodique. Exemple du comportement des aciers inoxydables dans l'eau.

Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- Réaction limitée par le transfert de charges : (surtension d'activation)

Selon la loi de Faraday, la densité de courant est proportionnel a la vitesse de la réaction

$$i = n F v$$

Avec

i : densité de courant de transfert de charges (A.m⁻²)

n : valence du métal

F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹)

v : vitesse de réaction (mol.s⁻¹.m⁻²)

En introduisant $i=I/S$, S étant la surface de la réaction

$$V_{\text{corr}}=I/(n.F.S)$$

Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- Réaction limitée par le transfert de charges : (surtension d'activation)

Généralement la vitesse de corrosion est exprimée en unité de longueur (μm , mm , etc.) par unité de temps (s, min, an, etc.).

$$V_{\text{corr}} = 10 \cdot i \cdot t \cdot M / (n \cdot F \cdot \rho)$$

V_{corr} : vitesse de corrosion (mm/an)

i : densité de courant ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)

t : temps en seconde correspondant à une année,

M : masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$),

n : la valence,

F : constante de Faraday ($\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$),

ρ : densité ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- Réaction limitée par le transfert de charges : (surtension d'activation)

application: une plaque en acier d'une surface S totale de 3m^2 perd 80g en une année.
Quelle est la vitesse de corrosion en mm/an ? (densité: $7,8\text{ g/cm}^3$)

$V_{\text{corr}} =$

Quel est le courant associé a cette vitesse? (masse molaire 55.8 g/mol)

Densité de courant selon la loi de Faraday:

$i =$

Attention t est en secondes!!!

Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- Réaction limitée par le transfert de charges : (surtension d'activation)

application: une plaque en acier d'une surface S totale de 3m² perd 80g en une année.
Quelle est la vitesse de corrosion en mm/an? (densité: 7,8 g/cm³)

$$V_{\text{corr}} = M / (S \cdot \rho \cdot t) \rightarrow 0,0034 \text{ mm/an}$$

Quel est le courant associé a cette vitesse? (masse molaire 55.8 g/mol)

Densité de courant selon la loi de Faraday:

$$i =$$

Attention t est en secondes!!!

Aspects cinétique de la corrosion électrochimique

- Réaction limitée par le transfert de charges : (surtension d'activation)

application: une plaque en acier d'une surface S totale de 3m² perd 80g en une année.
Quelle est la vitesse de corrosion en mm/an? (densité: 7,8 g/cm³)

$$V_{\text{corr}} = M / (S \cdot \rho \cdot t) \rightarrow 0,0034 \text{ mm/an}$$

Quel est le courant associé a cette vitesse? (masse molaire 55.8 g/mol)

Densité de courant selon la loi de Faraday:

$$i = V \cdot n \cdot F \cdot \rho / (10 \cdot t \cdot M) \rightarrow 0,000295 \text{ mA/cm}^2 \cdot 30000 \text{ cm}^2 \rightarrow 8,84 \text{ mA}$$

Attention t est en secondes!!!

Méthodes de protection contre la corrosion

- Introduction:

Il très important d'intégrer des réflexion sur la corrosion dans la phase de conception d'un système. Des mesures préventives baser sur la connaissance des mécanismes de corrosion peuvent en effet être très efficaces pour prévenir la dégradation prématurer et assurer le fonctionnement le long de la durée de vie du produit. Elle permettent aussi de définir des intervalles de maintenance adéquats et réduire ainsi les risque d accidents.

Méthodes de protection contre la corrosion

- Principales méthodes de prévention:
 - Choix judicieux des matériaux;
 - Forme adaptée des pièces;
 - Utilisation de revêtements;
 - Protection électrochimique.
 - Ajout d'inhibiteurs aux circuits;

Méthodes de protection contre la corrosion

Choix judicieux des matériaux: CATEGORIES D'ALLIAGES ET DOMAINES D'EMPLOI

Aciers inoxydables:

Ce sont des alliages fer-chrome contenant au moins 12% de chrome.

Autres éléments d'alliage sont le nickel (élément gammagène) qui stabilise la structure austénitique, alors que le chrome et le molybdène favorisent la structure ferritique (éléments alphagènes). Il en existe de nombreuses nuances et leur domaine d'utilisation est étroitement lié à leur composition et à leur structure

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est essentiellement due à la formation en surface d'une couche passive qui apparaît naturellement à l'air et qui est constituée d'un oxyde riche en chrome, de faible épaisseur (environ 10 nm), et résistant.

Ces matériaux doivent donc être employés dans des conditions où ils conservent cette passivité car des destructions locales de cette couche protectrice conduisent inévitablement à des phénomènes de corrosion localisée.

Méthodes de protection contre la corrosion

Choix judicieux des matériaux: CATEGORIES D'ALLIAGES ET DOMAINES D'EMPLOI

Aciers inoxydables:

Nuance	Dénomination AFNOR / AISI	Composition
Austénitique	Z 2 CN 18.10* / 304 L	Cr 18%, Ni 10%, Fe
	Z 2 CND 17.12 / 316 L	Cr 17%, Ni 12%, Mo 1,5%, Fe
	Z 2 CNNb 25.20	Cr 25%, Ni 20%, Nb 0,25%, Fe
Ferritique	Z 6 C 13	Cr 13%, Fe
	Z 8 CD 17.01	Cr 17%, Mo 1%, Fe
	Z 1 CD 26.01	Cr 26%, Mo 1%, Fe
Austénoferritique	Z 5 CNDU 21.08	Cr 21%, Ni 8%, Mo 2,5%, Fe

* : Signification de la norme AFNOR :

Z : aciers spéciaux, 2 : teneur en carbone (10^{-2} %), C : chrome, N : nickel, D : molybdène, U : cuivre.

Tableau V - 1 : Nuances d'aciers inoxydables couramment employées

Attention a la sensibilisation thermique lors d un soudage par exemple.
Un traitement thermique adéquat après la sensibilisation peut réduire ce risque!

Méthodes de protection contre la corrosion

Choix judicieux des matériaux: CATEGORIES D'ALLIAGES ET DOMAINES D'EMPLOI

Alliages de cuivre:

Le cuivre résiste bien à la corrosion dans l'eau de mer, l'eau douce froide ou chaude, et les acides non oxydants désaérés et dilués.

Son utilisation doit être évitée en présence d'acides oxydants, d'ammoniaque et d'amines, d'eau à grande vitesse de circulation (érosion corrosion), d'acide sulfhydrique, de soufre et de sulfures.

Les laitons (alliages de cuivre et de zinc) sont utilisés pour les tubes de condenseurs et les cupronickels (alliages de cuivre et de nickel) sont parfois utilisés dans des circuits de pompages car ils sont moins sensibles à l'érosion-corrosion.

Les autres alliages de cuivre d'utilisation courante sont les bronzes (alliages de cuivre et d'étain) et les cupro-aluminiums.

Attention à la corrosion sélective en présence d'acide chloridrique ou d'ammoniaque

Méthodes de protection contre la corrosion

Choix judicieux des matériaux: CATEGORIES D'ALLIAGES ET DOMAINES D'EMPLOI

Alliages d'aluminium:

L'aluminium doit sa résistance à la corrosion à la formation d'une couche d'alumine (Al_2O_3) protectrice. Il est couramment utilisé en présence d'ammoniaque, d'eau distillée, d'atmosphère industrielle ou urbaine, de soufre.

Il faut éviter de l'employer dans les acides forts et les milieux caustiques (revoir diagramme de pourbaix), le mercure et ses sels, l'eau de mer ou l'eau contenant des métaux lourds comme le fer ou le cuivre.

Très utilisé en aéronautique pour sa faible densité (2,7), sa résistance mécanique peut être améliorée par l'addition d'éléments d'alliage tels que le cuivre (Duralumins), le silicium, le magnésium, le zinc, le manganèse ou le lithium.

En industrie automobile des alliages tels que AlSi9Cu3Fe sont très utilisés dans les composants des moteurs et leurs systèmes auxiliaires

Méthodes de protection contre la corrosion

Choix judicieux des matériaux: CATEGORIES D'ALLIAGES ET DOMAINES D'EMPLOI

Alliages de Nickel:

Le nickel résiste bien aux milieux caustiques (soude, potasse, etc.) et aux acides non oxydants dilués.

Son utilisation est à éviter en présence d'acides et sels oxydants, d'hypochlorites, d'eau de mer, et d'environnements soufrés ou sulfureux.

Certains éléments d'alliage, notamment le chrome et le molybdène, permettent d'obtenir d'intéressantes propriétés de résistance à la corrosion.

Exemple:

Le **monel** (Cu 30%, Ni) résiste à l'eau de mer circulant à grande vitesse (pompes, vannes) et à l'acide fluorhydrique anhydre, mais ne résiste pas aux solutions de soude concentrées et chaudes

L'**Inconel 600** (Ni 75%, Cr 16 %, Fe 7%) est surtout utilisé pour sa résistance à l'oxydation à chaud. Mais sensible à la corrosion sous contrainte en eau à haute température (**Inconel 690** (Ni 60%, Cr 30%, Fe 9%) résiste mieux à celle-ci)

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par forme adaptée des pièces;

en tenant compte de la corrosion pendant la phase de conception des pièces il est possible de réduire les risques de corrosion en préférant des forme adapter. Ainsi la durée de vie peut êtres influencer positivement.

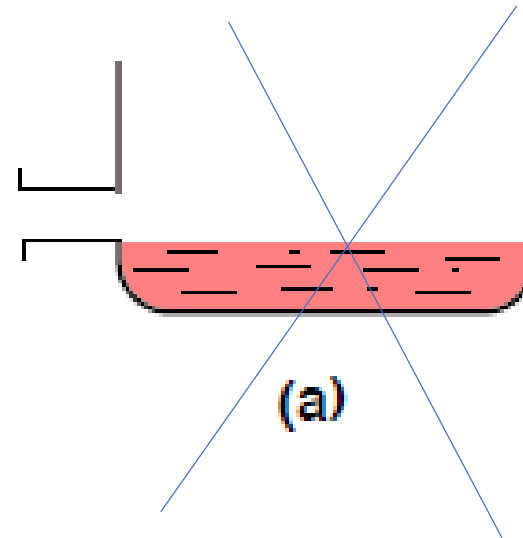
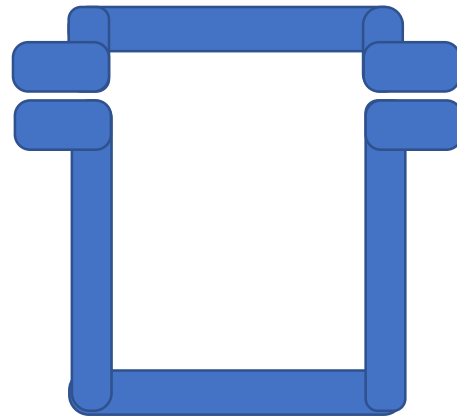
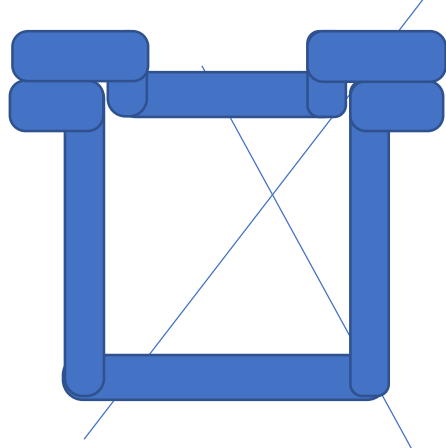
Voici quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à éviter.

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par forme adaptée des pièces: Corrosion en zone humide

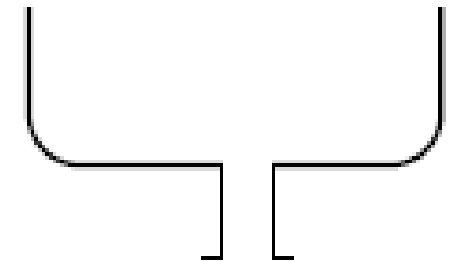
La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser à éviter les zones de rétention d'eau soit en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients

Forme de bassin à éviter



(a)

Bon drainage



(b)

Dans certains cas, une bonne aération suffit à éviter les phénomènes de condensation. Par exemple, la corrosion des carrosseries d'automobiles commence souvent aux portières en se développant de l'intérieur, où l'humidité s'accumule, vers l'extérieur. Des trous d'aération évitent alors cette accumulation et diminuent ainsi le risque de corrosion.

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par forme adaptée des pièces: Corrosion galvanique

un contact électrique et électrolytique entre des matériaux différents peut donner lieu à la formation d'une pile galvanique pouvant entraîner une corrosion accélérée du métal le moins noble.

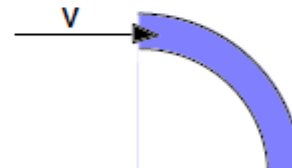
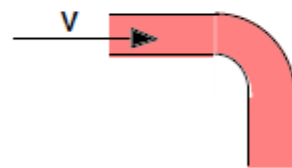
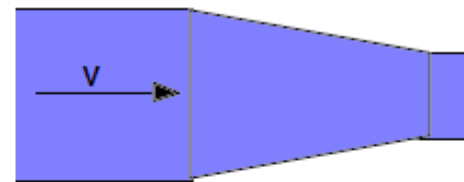
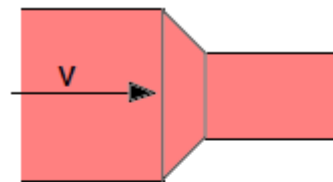
Lorsque des impératifs autres que la résistance à la corrosion empêchent l'utilisation de matériaux adaptés, on peut se prémunir contre ce risque en incluant dans le circuit une "pièce sacrificielle" aisément remplaçable ou en supprimant le contact entre les matériaux au moyen d'un isolant (Rondelle en plastique, pate d'assemblage ...).



Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par forme adaptée des pièces: Corrosion-érosion et corrosion-cavitation

Le risque d'apparition de ces phénomènes peut être diminué par une conception appropriée des canalisations véhiculant des fluides à vitesse élevée. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou les changements brusques de direction.



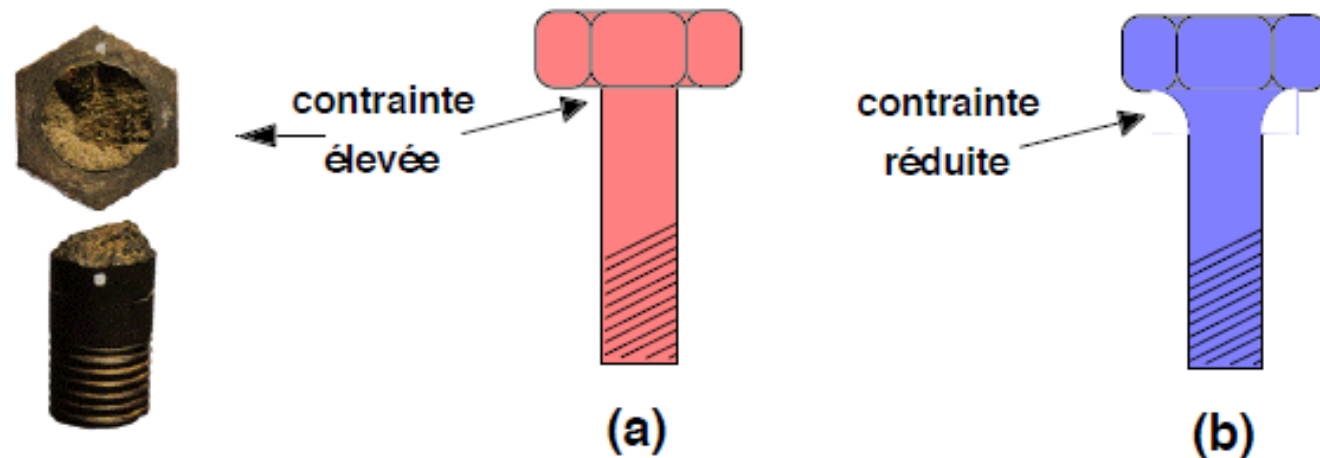
Formes Incorrectes

Formes correctes

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par forme adaptée des pièces: Corrosion sous contrainte

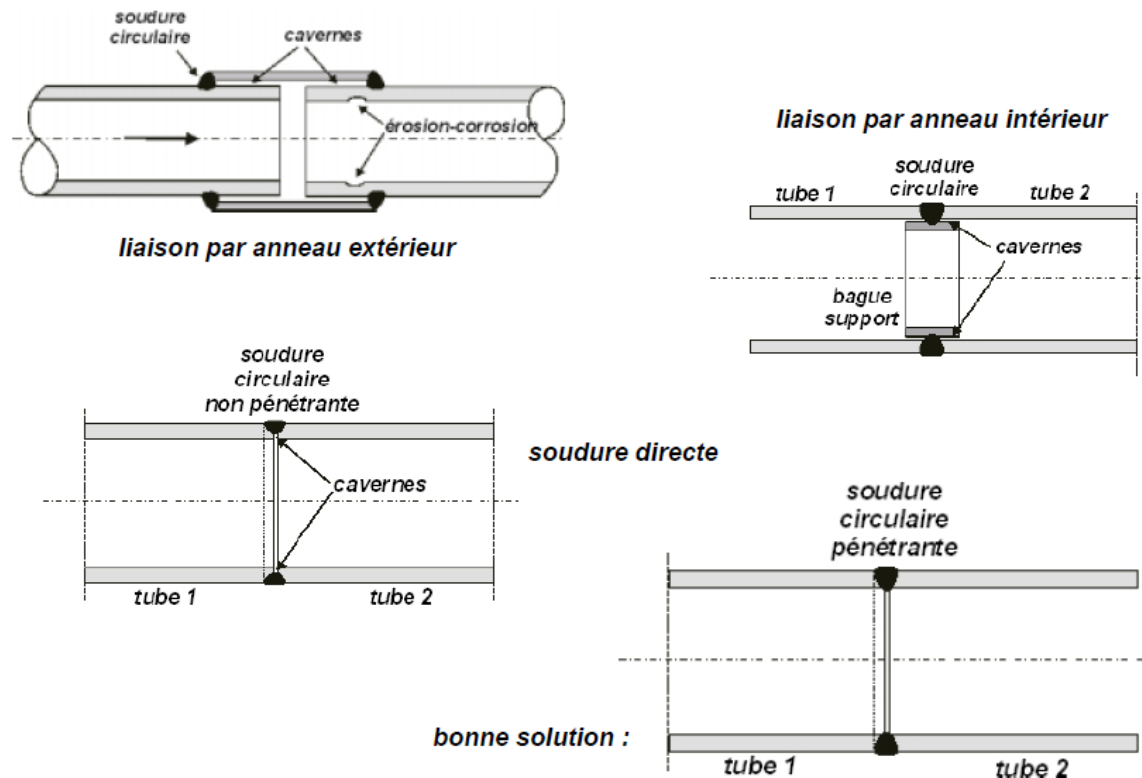
Outre les traitements thermiques, une action préventive peut être entreprise sur la géométrie des structures. En effet, pour une même sollicitation globale appliquée, la distribution des contraintes dans une pièce peut largement dépendre de sa géométrie. On adoptera donc dans la mesure du possible des formes permettant de supprimer ou au moins de réduire les zones de concentration de contraintes.



Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par forme adaptée des pièces: corrosion caverneuse

La conception et l'assemblage des pièces doit éviter la formation de caverne ou de volume qui favorise la stagnation (non renouvellement du liquide) et ainsi réduire le risque d'enrichissement local en oxydants.



Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: revêtement métallique

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets.

Les revêtements anodiques : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm .

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: revêtement métallique

Les revêtements cathodiques : le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique« sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: techniques de revêtement métallique

dépôts électrolytiques

Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode.

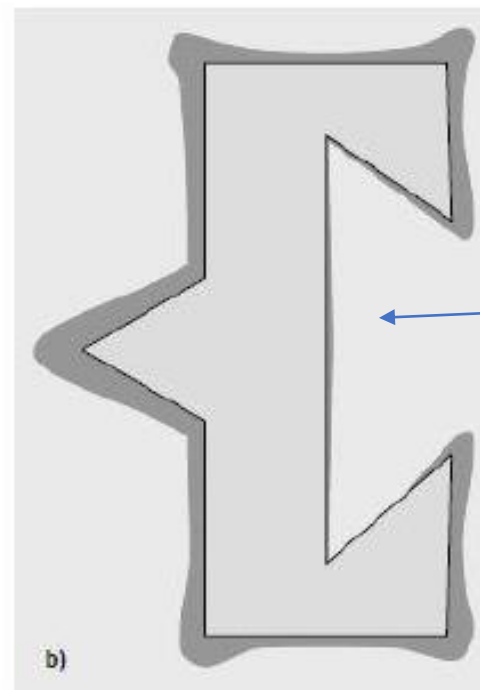
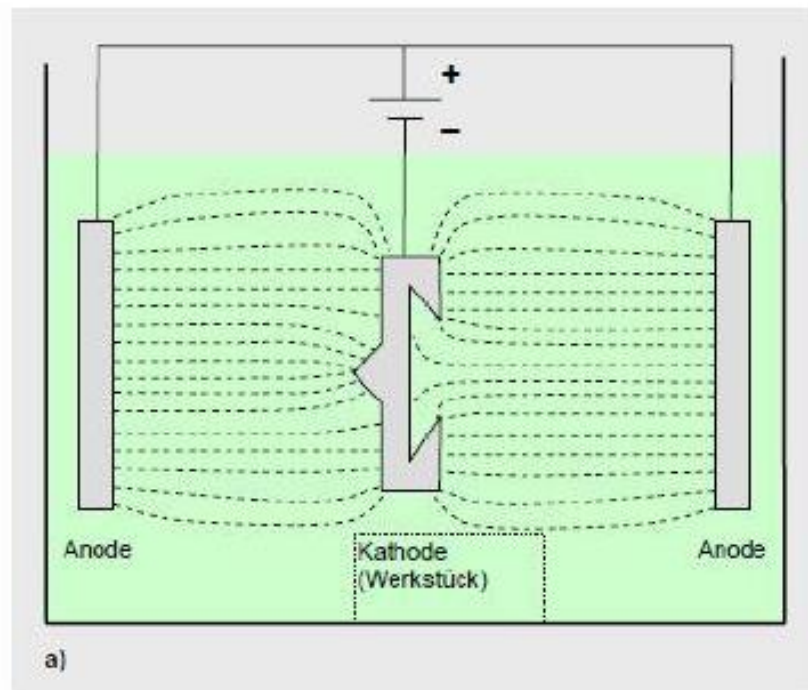
C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles.

on atteint des vitesses de dépôt de l'ordre de 1 $\mu\text{m.s}^{-1}$ sur des tôles se déplaçant dans l'électrolyte à une vitesse supérieure à 1 m.s^{-1} galvanisation de l'acier.

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: techniques de revêtement métallique

dépôts électrolytiques



Accumulation du revêtement sur le coins

Le revêtement ne se dépose pas de manière suffisante dans les trous et les creux en générale

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: revêtement métallique

Les dépôts par immersion:

C'est une des méthodes de protection la plus ancienne qui consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain fondu du métal de revêtement. C'est un procédé classique permettant de recouvrir l'acier de zinc (galvanisation). D'autres métaux à bas point de fusion peuvent aussi être déposés par ce procédé tels que l'étain, le plomb, ou l'aluminium.

L'épaisseur du dépôt obtenu est en général fonction de la durée d'immersion et la température favorise la création d'une zone d'interdiffusion à l'interface revêtement-substrat assurant ainsi une bonne adhérence.



Zinc fondu a environ 450 °C

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: revêtement métallique

Les dépôts par immersion:
revêtement de zinc:



40 a 150 μm

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: revêtement métallique

Les dépôts chimique (ou autocatalytiques):

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à réduire les ions en solution du métal à déposer soit par réaction avec la surface du matériau à recouvrir, soit par réaction avec un autre corps présent dans la solution. dans le premier cas par exemple on déposera du cuivre sur un substrat d'acier selon la réaction $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$.

Les dépôts par projection à chaud (*shoopage*)

La matière, sous forme de poudre, fil, ou cordon, est fondue au chalumeau ou à l'arc et projetée sur le substrat au moyen d'un pistolet. Les épaisseurs déposées vont de quelques dizaines de micromètres à quelque millimètres avec une porosité résiduelle de 1 à 10%.

On peut enfin citer d'autres techniques de revêtement comme le placage par explosion ou le colaminage, et le beurrage (dépôt par soudage).

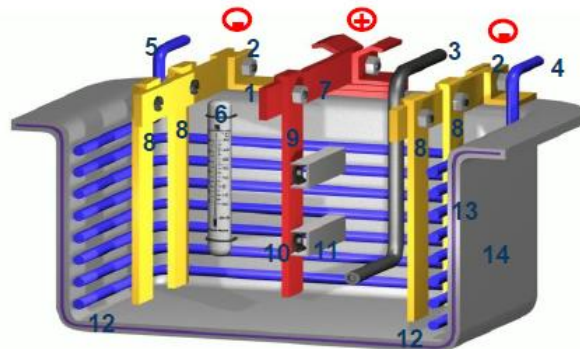
Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: revêtement métallique

Couche de conversion: On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir

L'anodisation:

Surtout pratiqué sur l'aluminium, ce procédé consiste à renforcer la couche naturelle protectrice par une oxydation anodique. Cette dernière est réalisée en immergeant la pièce en aluminium dans un bain approprié (par exemple de l'acide sulfurique) et en appliquant une tension de 15 à 25 V pendant 30 à 60 min. Il se forme alors une couche d'alumine Al_2O_3 anhydre d'une épaisseur de plusieurs micromètres. Cette couche étant poreuse, on termine le traitement par une colmatation en immergeant la pièce pendant quelques minutes dans de l'eau bouillante afin de former un oxyde hydraté compact, la boehmite ($Al_2O_3 \cdot H_2O$). Outre les propriétés de résistance à la corrosion, l'anodisation peut servir à des fins décoratives grâce aux colorations obtenues, notamment dans le cas du titane.



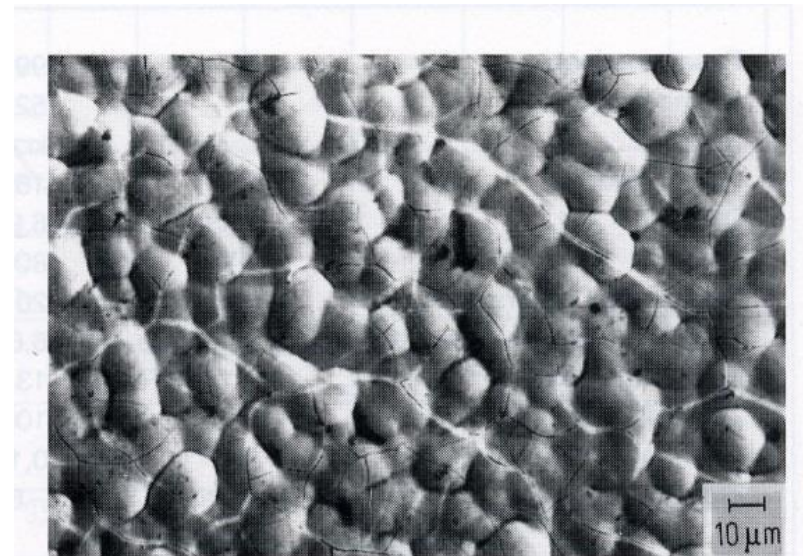
Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: revêtement métallique

Couche de conversion: On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir

La chromatisation:

Elle s'applique principalement au zinc, à l'aluminium et au cadmium. On l'obtient en immergeant la pièce pendant quelques secondes dans une solution acidifiée de bichromate de sodium à température ambiante. Sur le zinc, la couche de chromates ainsi obtenue, d'une légère couleur jaune, protège le matériau contre les attaques superficielles dues à des condensations.



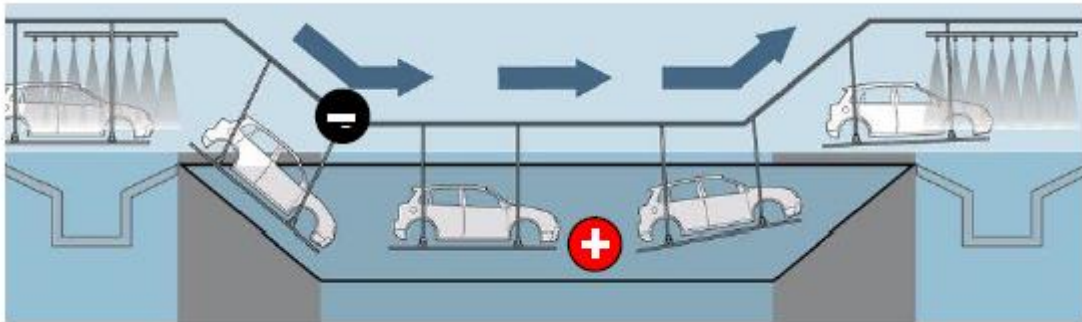
Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: revêtement métallique

Couche de conversion: On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir

La phosphatation:

Ce procédé est surtout appliqué aux aciers ordinaires (parkérisation). Par immersion ou brossage avec une solution acide de phosphate de zinc ou de manganèse comportant des accélérateurs tels que Cu^{2+} , ClO_3^- , ou NO_3^- , on obtient un réseau poreux de phosphates métalliques en couche mince (1 à 2 μm) servant de base d'accrochage aux peintures. En couches plus épaisses, ce traitement seul permet d'obtenir une bonne protection contre la corrosion par l'incorporation d'inhibiteurs.



Le rinçage passivant a pour but d'éliminer toutes traces d'acidité.



Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: revêtement organique

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles :

- Les peintures et vernis;
- les bitumes;
- Les revêtements polymériques.

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: revêtement organique

- Les peintures et vernis;

Une peinture est un mélange composé de particules insolubles (les pigments) en suspension dans un milieu aqueux ou organique constitué par un liant et un solvant.

Les pigments assurent l'inhibition de la corrosion et peuvent également avoir une fonction décorative.

Le liant assure la cohésion du film et son adhérence au substrat, tandis que le solvant permet d'appliquer la peinture à l'état liquide. En général, l'application d'une peinture consiste en un traitement multicouches d'une épaisseur totale de 100 à 200 μm comprenant:

Une couche **primaire** adhérente au métal qui contient les pigments destinés à retarder l'oxydation du matériau (épaisseur 10 à 40 μm).

Des couches **intermédiaires** qui renforcent la protection, augmentent l'étanchéité et diminuent les irrégularités

Une couche de **finition** pour l'étanchéité et l'esthétique.

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: revêtement organique

Les bitumes

On les utilise principalement pour protéger des structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous la forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5 mm), dont la plasticité réduit considérablement les risques de dégradation mécanique.



Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: revêtement organique

Les revêtements polymériques

Il existe une grande variété de ce type de revêtement comme les **thermoplastes** (polyéthylène, polypropylène, PVC, PTFE,...), les **caoutchoucs** (naturel ou synthétique), et les **thermodurcissables** (polyuréthane, époxydes, polyesters,...).

Leur épaisseur est normalement de 100 à 500 μm . On les applique par divers procédés : par poudre, au pistolet, par laminage, par immersion.

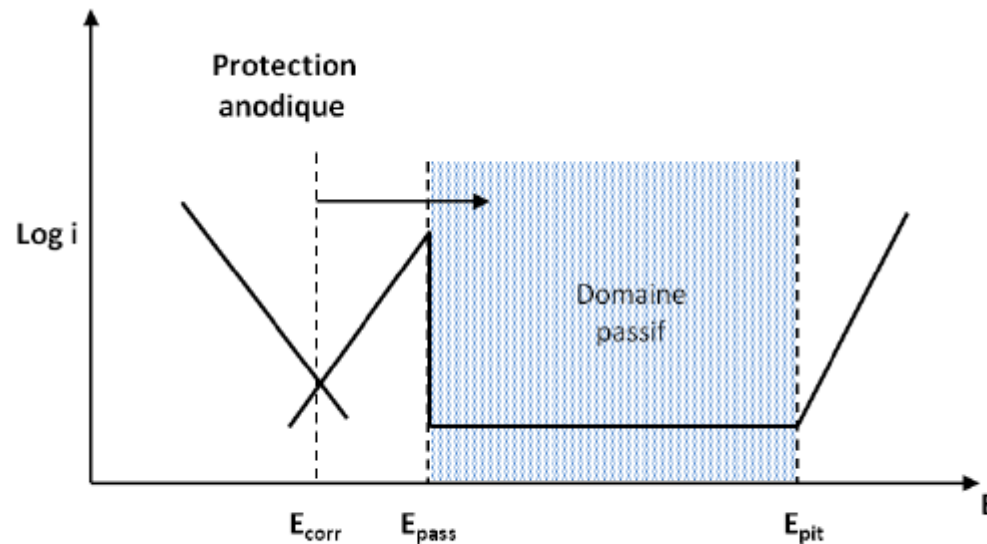


Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: PROTECTION ELECTROCHIMIQUE

Protection anodique:

La protection anodique s'applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{corr} < E_{pass}$. Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite qu'une faible densité de courant



E_{pass} : potentiel de passivation ; E_{pit} : potentiel de dépassivation ou de piqûration

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: PROTECTION ELECTROCHIMIQUE

Protection anodique:

les conditions devant être remplies pour qu'un métal puisse être passif :

- La courbe courant-potentiel présente un palier de passivité (Cf. Figure V - 5);
- Le film passif est conducteur électronique et son épaisseur est de l'ordre de 10 nm;
- Sa formation ne doit pas nécessiter une quantité d'électricité supérieure à 10^{-2} C.cm⁻²;
- Il doit être relativement insoluble dans les acides.

La technique de protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitrique, sulfurique, ou phosphorique), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane, le zirconium, le hafnium, ou le niobium.

Les alliages à base de cuivre ne sont pas passivés.

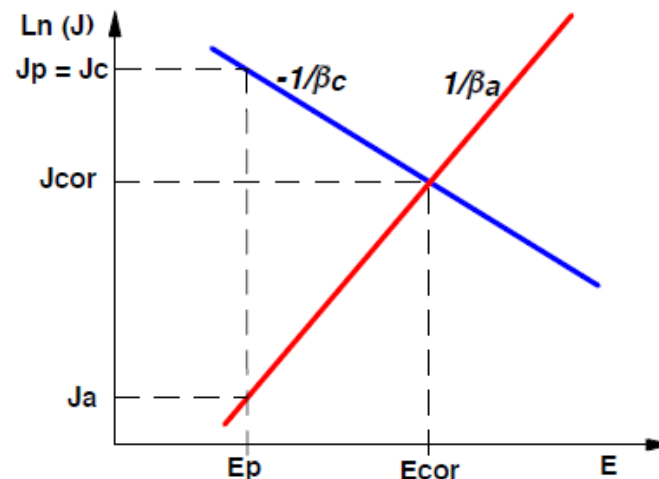
Parmi les exemples industriels d'utilisation, on peut citer la protection d'une cuve de camion citerne en acier inoxydable destinée au transport d'acide sulfurique.

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: PROTECTION ELECTROCHIMIQUE

Protection cathodique:

la protection **cathodique** consiste à abaisser le potentiel d'électrode du métal, et dont le principe est connu depuis longtemps puisque les premières observations de ce phénomène sont dues à Sir H. Davy qui remarqua en 1824 que lorsque deux métaux différents (Cu et Zn) plongés dans un milieu corrosif sont reliés électriquement, la vitesse de corrosion de l'un augmente alors que celle de l'autre diminue. Peu après, H. Becquerel préconisa l'utilisation de lames de zinc pour la protection des conduites en fonte. Cet abaissement du potentiel est obtenu par passage d'un courant entre la surface à protéger (cathode) et une électrode auxiliaire (anode).



Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: PROTECTION ELECTROCHIMIQUE

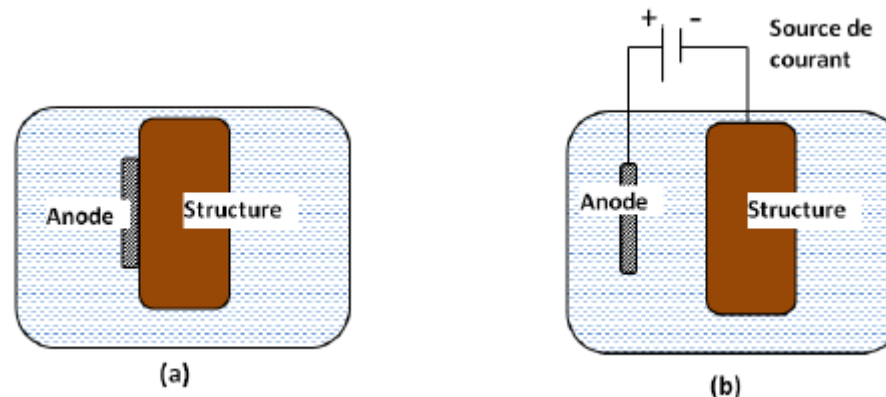
Protection cathodique:

En pratique, il y a deux type principaux de réalisation:

A: Par anode sacrificielle: Dans la protection par anode sacrificielle, le métal à protéger est à un potentiel supérieur ou égal à celui de l'anode, la différence possible étant due à la chute de potentiel introduite par la résistance de la liaison entre anode et cathode.

Pour protéger l'acier par exemple on utilise des anodes sacrificielles en Zn, Mg ou Al ainsi que leurs alliages.

B: Par courant impose: Elle implique l'utilisation d'un redresseur. Cette technique offre l'avantage de pouvoir régler la tension ou le courant selon le besoin.



Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: PROTECTION ELECTROCHIMIQUE

Protection cathodique:Par anode sacrificielle:.

Les anodes sacrificielles doivent satisfaire aux conditions suivantes :

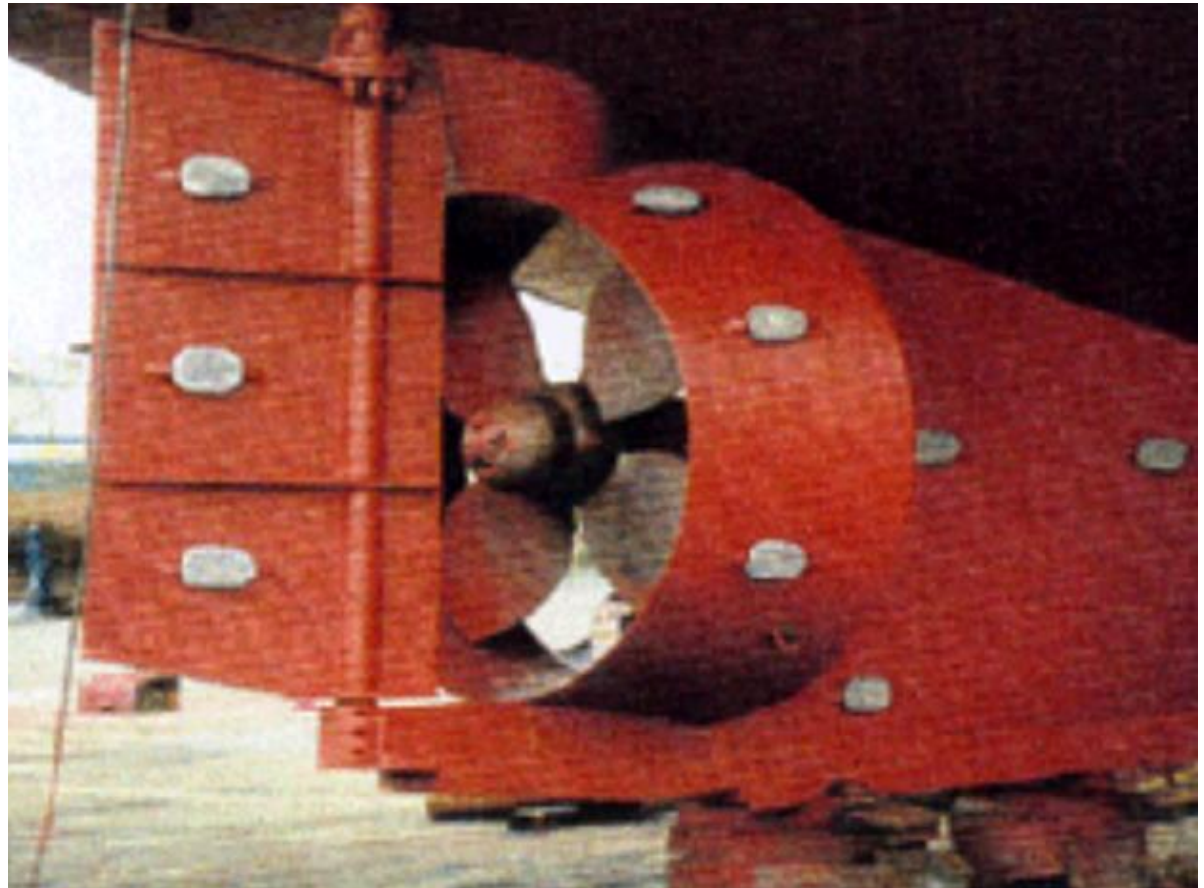
- Avoir un potentiel d'électrode suffisamment négatif pour pouvoir polariser rapidement le matériau à une valeur suffisante;
- Elles ne doivent pas se polariser lors du passage du courant. En particulier, les produits de corrosion ne doivent pas former de film adhérent susceptible de modifier la valeur du potentiel;
- Elles doivent se corroder de manière uniforme dans le milieu considéré, et ne pas être fortement attaquées en l'absence de courant;
- Elles doivent avoir une bonne conductibilité, une bonne résistance mécanique, et pouvoir être obtenues facilement dans des formes et des dimensions variées;
- Elles doivent enfin avoir un coût économiquement supportable.

Dans la pratique, seuls trois matériaux satisfont ces critères : ce sont le zinc, l'aluminium, et le magnésium.

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: PROTECTION ELECTROCHIMIQUE

Protection cathodique: Par anode sacrificielle:.



Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: PROTECTION ELECTROCHIMIQUE

Protection cathodique: Par anodes à courant imposé :.

Les critères de choix pour ces anodes sont les suivants :

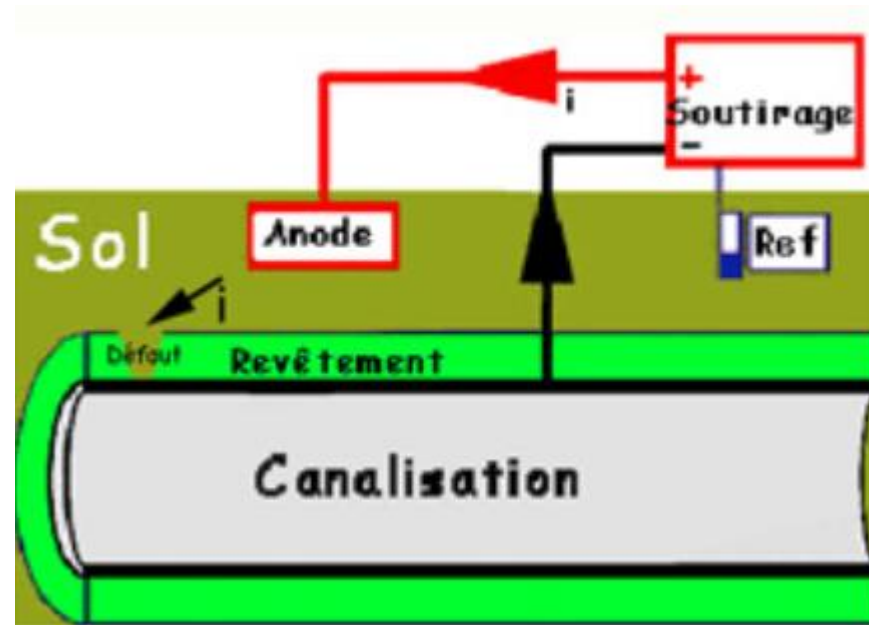
- Ne pas être attaquées par le milieu corrosif;
- Avoir une bonne conductibilité, ainsi qu'une bonne résistance mécanique;
- Ne pas être trop onéreuses.

On utilise dans la pratique des alliages fer-silicium avec faible addition de chrome, dont l'inconvénient majeur est la fragilité mécanique. Les graphites, eux aussi fragiles, sont utilisés pour la protection des structures enterrées. On emploie aussi parfois des alliages de plomb contenant de l'argent, de l'antimoine ou de l'étain que l'on polarise au préalable afin de favoriser la formation d'une couche protectrice de PbO_2 . Enfin, l'utilisation des métaux précieux comme le platine, ou les alliages platine-iridium et platine-palladium est aussi pratiquée. Le platine-palladium est notamment de plus en plus utilisé car il permet des densités de courant élevées de l'ordre de 30 A.dm^{-2} .

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: PROTECTION ELECTROCHIMIQUE

Protection cathodique: Par anodes à courant imposé :.



Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: PROTECTION ELECTROCHIMIQUE

Protection cathodique: Avantage et inconvénient

Anodes sacrificielles

Avantages

La f.e.m. est fournie par l'électrode;
Peu de surveillance;
Installation facile;
Pas d'isolement.

Inconvénients

Source de courant onéreuse;
Débit dépendant du bon contact avec le métal à protéger;
Système lourd et encombrant.

Anodes à courant imposé

Avantages

Le courant est ajusté à la valeur voulue;
Système léger, peu d'anodes;
Énergie électrique peu coûteuse.

Inconvénients

Difficulté d'installation;
Coût élevé d'installation (isolation, écrans diélectriques);
Système fragile et vulnérable.

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par revêtement: PROTECTION ELECTROCHIMIQUE

Protection cathodique: Principaux domaines d'application

La protection cathodique est généralement utilisée en association avec un autre mode de protection conventionnel par revêtement ou par peinture, ceci afin de limiter la densité de courant fournie par les anodes ou le générateur. Parmi les principaux domaines d'application on peut citer :

- Les structures enterrées : il s'agit des canalisations, des réservoirs de stockage, etc. La disposition des anodes est fonction de la taille des installations.
- Les structures immergées : carènes ou installations fixes (jetées, appontements, platesformes de forage offshore) en eau de mer ou en eau douce.
- Les structures contenant l'agent corrosif : réservoirs, citernes, cales de navires, conduites, condenseurs...

La protection cathodique peut aussi contribuer à limiter certains phénomènes particuliers de corrosion

localisée comme la corrosion sous contrainte ou la fatigue corrosion pour les aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, ou le bronze. Ainsi que nous l'avons déjà signalé, elle est toutefois déconseillée lorsqu'il y a risque de production d'hydrogène cathodique pouvant fragiliser le métal.

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par l usage d'inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger. Leur domaine d'utilisation recouvre les milieux acides, la vapeur, et les eaux de refroidissement.

En général, les inhibiteurs sont classés en fonction de leur mode d'action. On distinguera ainsi :

- Les inhibiteurs anodiques;
- Les inhibiteurs cathodiques;
- Les inhibiteurs induisant une précipitation;
- Les inhibiteurs organiques.

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par l'usage d'inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs anodiques ou passivant

Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur. La concentration en inhibiteur doit être suffisante pour atteindre l'intensité critique de passivation.

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants :

- Les ions oxydants comme CrO_4^{2-} - qui peuvent passiver l'acier en l'absence d'oxygène;
- Les ions non oxydants (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

concentration insuffisante déplacera la réaction cathodique vers la gauche et provoquera une accélération de la corrosion, souvent sous la forme de piqûres. La concentration requise en inhibiteur passivant, souvent de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol.l⁻¹, dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivants comme Cl^- ou réducteurs comme S^{2-} .

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par l'usage d'inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs cathodiques

Au contraire des précédents, l'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles (Figure V - 5). Suivant leur mode d'action, on peut les classer en trois catégories

- Les poisons cathodiques : ils rendent plus difficile la réduction des ions H^+ . Ce sont par exemple les composés à base d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth. Toutefois, ces composés inhibant la recombinaison moléculaire de l'hydrogène, favorisent sa pénétration dans le matériau et peuvent donner lieu à la formation de cloques ou à une fragilisation par l'hydrogène.
- Les précipités cathodiques : les carbonates de calcium et de magnésium ont tendance à précipiter sur les sites cathodiques qui présentent un pH plus élevé. De même, les sels de zinc peuvent précipiter sous forme d'hydroxydes. Dans le cas de l'utilisation de ce type d'inhibiteur, le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice.
- Les désoxygénants : au dessus d'un pH de 6, la corrosion de l'acier est liée à la présence d'oxygène dissous. L'addition de composés tels que les sulfites (Na_2SO_3) ou l'hydrazine (N_2H_4) permet d'en diminuer la concentration. Toutefois, l'ajout de catalyseurs est souvent nécessaire.

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par l usage d'inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs organiques

Ils constituent un groupe important qu'il est difficile de classer dans les catégories précédentes car ils modifient à la fois les réactions anodique et cathodique en affectant l'ensemble de la surface. Leur efficacité, qui est fonction de leur concentration, suggère que leur action est le résultat d'une adsorption à la surface du matériau. Cette adsorption dépend de la charge ionique de l'inhibiteur et des charges électriques présentes à la surface du métal. De ce fait, on observe souvent des effets de synergie avec des ions tels que les chlorures ou les bromures. La structure moléculaire est un paramètre important pour l'adsorption : forces de liaison, compacité de la couche adsorbée, interaction entre molécules.

Certains inhibiteurs organiques comme le nitrite de dicyclohexylamine peuvent être transportés dans la phase vapeur (inhibiteurs volatils). Dans les zones de condensation, ils subissent une hydrolyse libérant des ions nitrite ou benzoate. Ils doivent posséder une tension de vapeur telle qu'ils puissent rapidement saturer des volumes importants. Dans certains cas on peut aussi utiliser des papiers imprégnés (urée + nitrite de sodium). Employés pour protéger l'acier, l'aluminium ou l'étain, ils peuvent cependant attaquer le zinc, le magnésium, ainsi que le cuivre et ses alliages.

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par l usage d'inhibiteurs de corrosion

Domaine d'emploi des inhibiteurs

Il n'existe pas de système inhibiteur universel et chaque situation doit faire l'objet d'une analyse englobant l'ensemble des matériaux présents, la teneur en sels, le pH, la concentration en oxygène. Nous allons dans ce paragraphe passer en revue quelques situations courantes en citant les types d'inhibiteurs classiquement utilisés.

Dans le cas d'un circuit véhiculant de l'eau déminéralisée (peu corrosive compte tenu de sa résistivité élevée), des concentrations minimales d'inhibiteurs minéraux comme les chromates, nitrites, polyphosphates, benzoates ou borax permettent d'obtenir une bonne protection.

En présence d'oxygène, il suffit généralement d'abaisser sa teneur à moins de 0,1 ppm par dégazage ou par ajout d'un désoxygénant. On peut également, suivant les matériaux, utiliser un inhibiteur passivant. Toutefois, lorsque le circuit contient des chlorures, l'acier peut se révéler difficile à passiver. Pour de fortes concentrations de ces derniers (ainsi qu'en présence de sulfates) on fera donc plutôt appel à des inhibiteurs non passivants.

Méthodes de protection contre la corrosion

Prevention par l'usage d'inhibiteurs de corrosion

Domaine d'emploi des inhibiteurs

Dans les systèmes de réfrigération en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment.

Les chromates et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Il faut toutefois s'abstenir d'employer les nitrites si les canalisations sont à base de cuivre (ou alliage) car la formation d'ammoniaque est incompatible avec ces matériaux.

De même, dans le cas des mélanges antigels (eau + glycol), le glycol est oxydé par les nitrites et les chromates et conduit à la formation d'acides organiques corrosifs. On utilisera dans ce cas un mélange de borax (pH alcalin) et de mercaptobenzothiazol pour les composants en alliage cuivreux.

Enfin, pour les circuits ouverts, l'addition de chaux et de polyphosphates est souvent préconisée. Dans le cas de saumures, on utilisera souvent des inhibiteurs organiques.

merci pour votre attention