

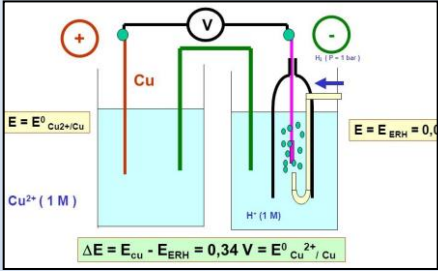
Université Mohamed Khider- Biskra

Faculté des Sciences et de la Technologie

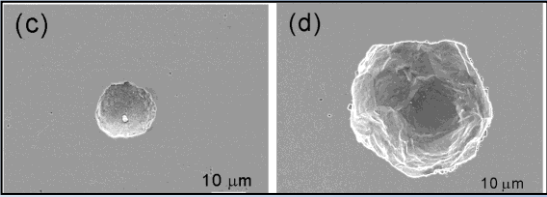
Département de Génie mécanique

Corrosion et protection des métaux

Notes de cours rédigées par :
Hamza Bentrach



$E = E^0_{Cu^{2+}/Cu}$
 $E = E_{ERH} = 0,0$
 $\Delta E = E_{Cu} - E_{ERH} = 0,34 V = E^0_{Cu^{2+}/Cu}$




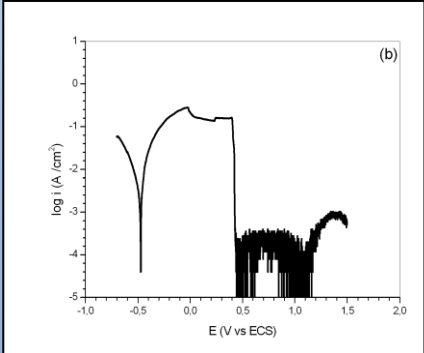
(c) 10 μm (d) 10 μm

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{b_c}\right)$$

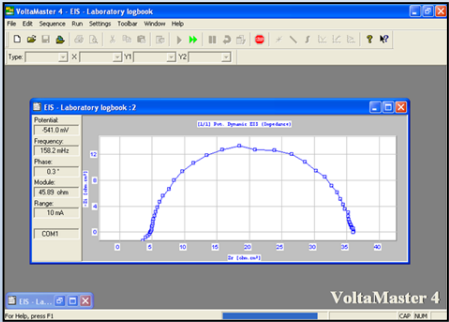
$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$





(b)



VoltaMaster 4

Pour les étudiants de troisième année Licence
Option : Métallurgie physique

Préambule

La corrosion est en fait le retour d'un métal à l'état dans lequel on le trouve dans la nature. Ce retour à l'état naturel peut se produire sans ou avec humidité. Par conséquent, nous distinguerons la corrosion sèche et la corrosion humide. Ce cours porte seulement sur l'étude des notions fondamentales et des fondements théoriques de phénomène de corrosion humide. Afin d'assurer le caractère pédagogique, toutes les notions abordées dans ce document sont strictement conformes au programme officiel. Ces notes de cours doivent être prises comme l'un des éléments contribuant au transfert de l'information. Ainsi, l'étudiant doit intégrer d'autres éléments, à l'instar des séances de travaux dirigés et travaux pratiques afin de compléter ce processus de transfert.

Par ailleurs, ces notes de cours sont réparties en six chapitres. Le premier chapitre traite les notions de base de la corrosion humide, à l'instar de la définition de l'agent oxydant et réducteur, degré d'oxydation, loi de Faraday et autres. Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la thermodynamique des réactions de corrosion. Nous aborderons dans le troisième chapitre les fondements de la cinétique de corrosion humide. Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de phénomène de passivation. Dans le cinquième chapitre, nous avons classé les différentes formes de corrosion humide. Nous aborderons dans le dernier chapitre les différents moyens de protection contre la corrosion en se basant sur les alliages utilisés, les inhibiteurs de corrosion, la protection cathodique, les revêtements et les peintures.

Table des matières

| | | |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | Chapitre 1 : Introduction et notions de base..... | 1 |
| 1.1 | Importance économique de la corrosion..... | 2 |
| 1.2 | Surface des matériaux-topographie | 3 |
| 1.2.1 | Topographie à l'échelle microscopique | 4 |
| 1.2.2 | Topographie à l'échelle atomique..... | 4 |
| 1.3 | Réaction de corrosion (oxydo-réduction) | 5 |
| 1.3.1 | Oxydant et Réducteur..... | 5 |
| 1.3.2 | Vocabulaire | 5 |
| 1.3.3 | Degré d'Oxydation..... | 7 |
| 1.3.4 | Méthode pour équilibrer des systèmes partiels d'oxydo-réduction (équations de demi-réaction redox) | 7 |
| 1.3.5 | Comment équilibrer une réaction d'oxydo-réduction | 8 |
| 1.4 | Piles électrochimiques | 8 |
| 1.5 | Loi de Faraday | 9 |
| 2 | Chapitre 2 : Thermodynamique des réactions de corrosion..... | 12 |
| 2.1 | Equilibre électrochimique..... | 13 |
| 2.1.1 | Potentiel standard d'une réaction d'oxydo-réduction | 13 |
| 2.2 | Potentiel standard d'une électrode..... | 13 |
| 2.2.1 | Réaction d'électrode | 13 |
| 2.2.2 | Potentiel d'équilibre d'une électrode..... | 14 |

| | | |
|-------|------------------------------------------------------------|----|
| 2.2.3 | Electrode standard à hydrogène | 14 |
| 2.3 | Loi de Nernst | 16 |
| 2.4 | Diagrammes potentiel-PH | 17 |
| 2.4.1 | Les conventions sur les droites frontières | 17 |
| 2.4.2 | Méthode de tracé d'un diagramme potentiel-pH | 18 |
| 2.4.3 | Quelques diagrammes potentiel-pH | 19 |
| 3 | Chapitre 3 : Cinétique électrochimique..... | 25 |
| 3.1 | Courbe de polarisation..... | 26 |
| 3.1.1 | Le transfert de charges | 26 |
| 3.1.2 | Le transport de masse | 33 |
| 3.2 | Techniques électrochimiques appliquées à la corrosion..... | 33 |
| 3.2.1 | Polarisation potentiodynamique | 33 |
| 3.2.2 | Résistance de polarisation R_p | 34 |
| 3.2.3 | Voltamétrie cyclique | 35 |
| 3.2.4 | Spectroscopie d'impédance électrochimique | 37 |
| 3.3 | Méthodes d'impédance..... | 37 |
| 3.3.1 | Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) | 37 |
| 4 | Chapitre 4 : Passivation..... | 40 |
| 4.1 | Principe de passivation | 41 |
| 4.2 | Alliages passivables..... | 43 |
| 4.2.1 | Usage général et usages particuliers..... | 43 |
| 5 | Chapitre 5 : Les différentes formes de corrosion | 46 |

| | | |
|-------|------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.1 | Les différentes formes de corrosion aqueuse et leurs mécanismes | 47 |
| 5.1.1 | Corrosion uniforme | 47 |
| 5.1.2 | Corrosion localisée | 48 |
| 6 | Chapitre 6 : Protection contre la corrosion..... | 55 |
| 6.1 | Alliages et domaines d'emploi | 56 |
| 6.1.1 | Les aciers inoxydables | 56 |
| 6.1.2 | Les alliages de cuivre | 57 |
| 6.1.3 | Les alliages d'aluminium..... | 58 |
| 6.1.4 | Les alliages de nickel | 58 |
| 6.1.5 | Le titane..... | 59 |
| 6.1.6 | Les alliages de zirconium..... | 59 |
| 6.2 | Traitement de surface et revêtements | 60 |
| 6.3 | Inhibiteurs de corrosion | 60 |
| 6.3.1 | Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion :..... | 61 |
| 6.3.2 | Les facteurs affectant la performance des inhibiteurs | 61 |
| 6.3.3 | Les classes d'inhibiteurs..... | 64 |
| 6.3.4 | Mécanisme d'inhibition des inhibiteurs organiques..... | 64 |
| 6.3.5 | Adsorption des inhibiteurs organique | 65 |
| 6.3.6 | Isotherme d'adsorption..... | 69 |
| 6.3.7 | Utilisation de composés organiques naturels comme inhibiteurs de corrosion . | 71 |
| 6.4 | Protection cathodique | 72 |
| 6.4.1 | Réalisation pratique de la protection cathodique | 72 |

| | | |
|-------|-----------------------------------|----|
| 6.5 | Peinture..... | 74 |
| 6.5.1 | Classification des peintures..... | 74 |
| 6.5.2 | Les peintures anticorrosion..... | 74 |
| 7 | Références bibliographiques..... | 76 |

Chapitre 1 : Introduction et notions de base

1.1 Importance économique de la corrosion

La corrosion touche tous les domaines de l'économie, de circuit intégré au pont en béton armé. On évalue le coût de la corrosion à 4% environ du produit national brut. Même pour un petit pays comme la Suisse, cela représente plusieurs milliards d'ECs par an [1]. Ces chiffres prennent en compte :

- Les pertes directes ; remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés par la corrosion ;
- Les pertes indirectes ; réparations, pertes de production ;
- Les mesures de protection ; utilisation de matériaux plus chers résistant à la corrosion, de revêtements et de protection cathodique ;
- Les mesures de prévention ; surdimensionnement des structures porteuses, inspections, entretiens.

L'étude concerne le coût de la corrosion aux Etats-Unis ; elle révèle que le totale du coût direct de la corrosion atteint 279 milliards de dollars par an, ce qui représente 3,2 % de produit intérieur brut des USA. L'étude montre notamment le coût de la corrosion par secteur économique (Figure 1.1) [2].

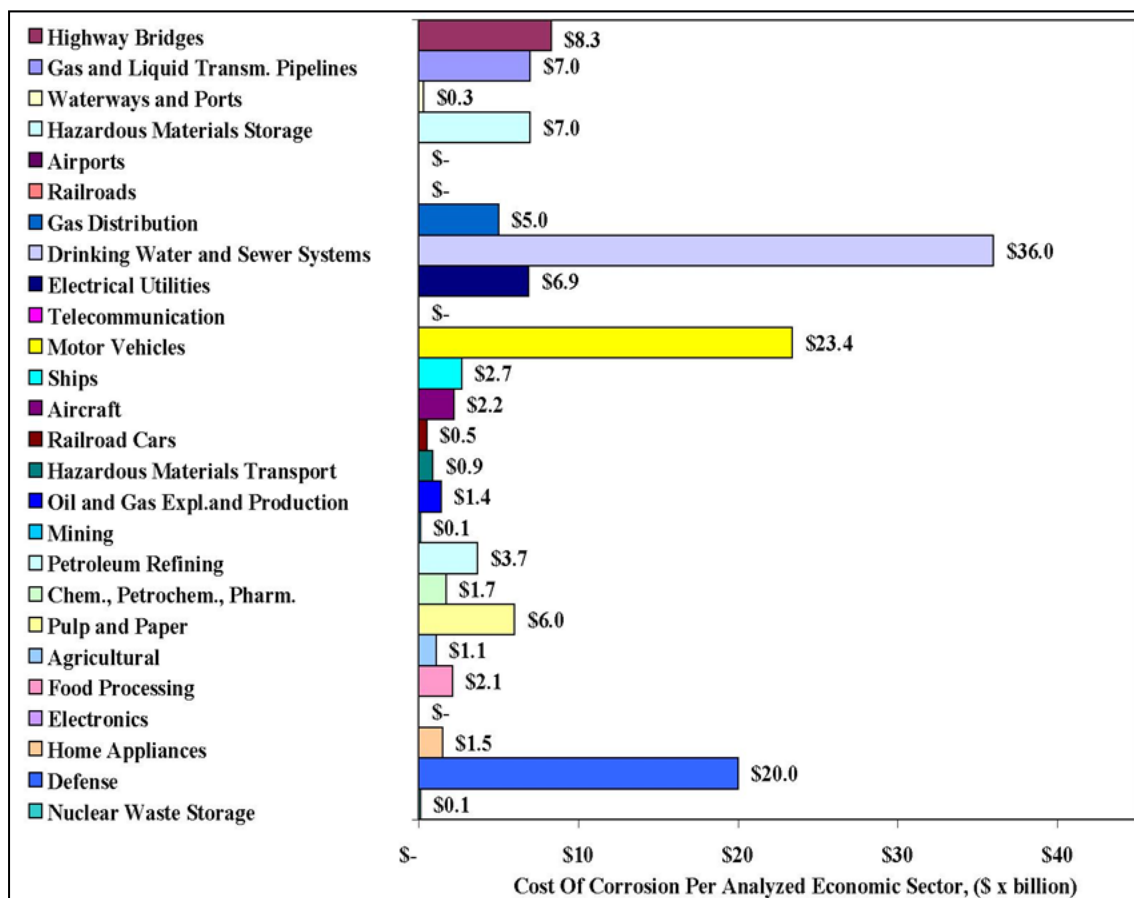


Figure 1-1: coût de la corrosion aux Etats-Unis par secteur économique [2]

Chaque année, l'industrie pétrolière mondiale consacre plus de 150 milliards de dollars pour lutter contre la corrosion. Selon le département d'État aux transports des Etats-Unis, les pétroliers américains auraient à eux seuls dépensé en 2001 plus de 5 milliards de dollars pour lutter contre la corrosion de leurs installations [3]

Les pertes directes ne représentent donc qu'une partie des coûts de la corrosion. Elles sont souvent très inférieures aux pertes indirectes. Si l'on doit arrêter une centrale nucléaire, qui représente un investissement important en capital, pour réparer ou remplacer un échangeur de chaleur corrodé, le prix de ce dernier est dérisoire par rapport aux pertes du gain dues au manque de production. De même, pour remplacer un tuyau d'eau chaude corrodé, noyé dans le mur d'un immeuble, les frais de réparation dépassent largement le prix de tuyau. La diversité des coûts rend toute estimation difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants élevés. De plus, la corrosion des matériaux gaspille des matières premières et, indirectement de l'énergie [1].

1.2 Surface des matériaux-topographie

La corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système *Matériau / Surface / Milieu*. Dans ce système, la surface joue un rôle prépondérant, puisque c'est par elle que se font les échanges entre le matériau et le milieu. Les facteurs liés à la surface sont [4]:

- Orientation des grains
- Film superficiel
- Composition de la surface
- Précipités et inclusions émergeant en surface
- Rugosité
- Ségrégations intergranulaires

La topographie des surfaces métalliques comporte deux niveaux :

- microscopique,
- atomique,

1.2.1 Topographie à l'échelle microscopique

La topographie microscopique des surfaces métalliques dépend surtout des procédés de fabrication : usinage, polissage, laminage, moulage, attaque chimique, etc. L'usinage mécanique provoque, par exemple, une déformation du métal à froid, près de la surface. Ce phénomène se manifeste par une rugosité de quelques micromètres, selon les conditions de travail et les propriétés du matériau. De même, le polissage mécanique provoque une rugosité souvent supérieure au dixième de micromètre, associée à une déformation plastique dont la profondeur est environ dix fois plus élevée. Si le polissage chimique ou électrochimique permet en revanche d'éviter toute déformation, il crée, dans certains cas, une surface ondulée ou piquée.

Les inclusions influencent également la microstructure et la topographie des surfaces. Certaines attaques chimiques mettent en évidence ces inhomogénéités, dissolvent certaines inclusions et créent ainsi des piqûres. Par contre, les films d'oxyde, épais de quelques nanomètres seulement, ne modifient pas la topographie des surfaces métalliques à l'échelle microscopique.

Les surfaces lisses résistent généralement mieux à la corrosion, car les micropiles se forment plus difficilement et les produits de corrosion adhèrent moins bien. Une déformation plastique proche de la surface n'a par contre normalement pas d'influence significative sur les processus de corrosion [1].

1.2.2 Topographie à l'échelle atomique

A l'échelle atomique, la rugosité des surfaces métalliques dépend de l'orientation et des défauts cristallins. On distingue trois types de surfaces:

- les surfaces denses à bas indice,
- les surfaces faiblement désorientées,
- les surfaces complexes.

Les surfaces denses, dont l'orientation peut être décrite par des indices de Miller, se distinguent par un arrangement compact des atomes.

Les surfaces faiblement désorientées possèdent une orientation cristalline légèrement différente de celle des plans compacts. On les décrit par le *modèle TLK*, un nom issu des expressions anglaises *terrace*, *ledge*, *kink*, signifiant respectivement gradin, marche atomique et décrochement (site de demi-cristal).

Les surfaces complexes diffèrent nettement des plans compacts par leur orientation. La grande proximité des marches atomiques ne permet plus d'utiliser le modèle *TIK*.

Chapitre 1 : Introduction et notions de base

L'absence de séquence géométrique empêche toute description générale simple des surfaces complexes.

Les métaux possèdent normalement une structure polycristalline. En plus des dislocations et des défauts ponctuels, les surfaces sont alors intersectées par des joints de grains délimitant les cristaux de différentes orientations. La faible stabilité de ces sites, caractérisés par une énergie plus élevée, favorise une attaque chimique locale, un phénomène utilisé en métallographie pour mettre en évidence les joints de grains. De même, la dissolution anodique dans certains cas fait ressortir la microstructure de la surface d'un métal polycristallin [1].

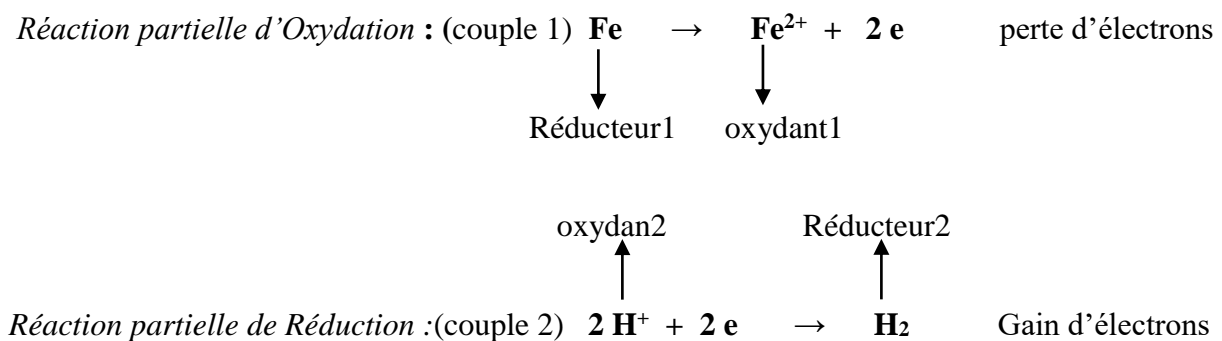
1.3 Réaction de corrosion (oxydo-réduction)

La corrosion est une réaction d'oxydoréduction qui est caractérisée par un transfert d'électrons (e^-) entre un *oxydant* et un *réducteur*. Une transformation d'oxydoréduction a lieu entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.

1.3.1 Oxydant et Réducteur

Un oxydant est une espèce chimique qui fixe des électrons. Un Réducteur est une espèce chimique qui cède des électrons.

Lorsqu'un oxydant fixe des électrons il est réduit. Inversement lorsqu'un réducteur cède des électrons, il est oxydé.



1.3.2 Vocabulaire

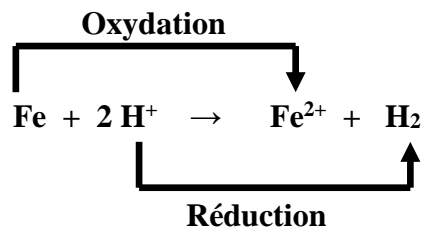
- Une espèce chimique qui perd des électrons est oxydée. (ici : Fe)
- Une espèce chimique qui gagne des électrons est réduite. (ici : H^+)
- Une espèce chimique qui cède des électrons est un réducteur. (ici : Fe)
- Une espèce chimique qui capte des électrons est un oxydant. (ici : H^+)

Chapitre 1 : Introduction et notions de base

- Une espèce chimique qui donne des électrons à une autre espèce réduit cette espèce.
(ici : Fe réduit H^+)
- Une espèce chimique qui prend des électrons d'une autre espèce oxyde cette espèce.
(ici : H^+ oxyde Fe)

La réaction d'oxydation et réduction sont appelés systèmes partiels d'oxydo-réduction.
(équations de demi-réaction redox)

Les Couples (Fe^{2+}/Fe) et (H^+/H_2) sont dits couples rédox ou oxRed.



En générale, on peut résumer les réactions de corrosion d'un métal (M) comme suit :

Le métal perd des électrons, c'est la réaction d'oxydation.

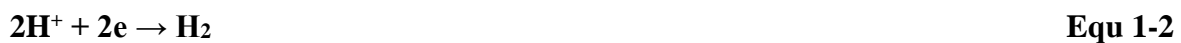


Où n et M^{n+} sont le nombre de charges et l'ion métallique respectivement.

La réaction de réduction dépend du milieu. On peut distinguer deux cas :

- Milieu acide

Sans O_2 dissout :



Avec O_2 dissout :



- Milieu neutre ou basique

Avec O_2 dissout :



1.3.3 Degré d'Oxydation

L'état d'oxydation, donné par le nombre d'oxydation (n.o.) ou le degré d'oxydation (d.o.) caractérise l'état électronique d'une espèce chimique : molécule, ions ou radical.

Règles d'attribution des numéros d'oxydation :

- Dans une espèce chimique hétéropolyatomique (composée d'atomes de nature différente), l'atome ayant le plus d'affinité pour les électrons, c'est-à-dire le plus électronégatif, est considéré comme recevant les électrons.
- Dans une espèce chimique homopolyatomique neutre (composée d'atomes de même nature), le n.o. de chaque atome est nul. Ex : O₂ (dioxygène) ; O₃ (ozone) ; N₂ (diazote).
- Les métaux groupe 1 (Li, Na, K, Rb, and Cs), dans leurs composés, toujours ont un état d'oxydation égale à +1. Ex : NaCl (Na⁺¹, Cl⁻¹)
- Les métaux groupe 2 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn and Cd), dans leurs composés, toujours ont un état d'oxydation égale à +2.
- Le fluor dans ses composés, est toujours a un état d'oxydation égale à -1.
- L'hydrogène dans ses composés a un état d'oxydation égale à +1.

Exception, Les hydrures (nous avons déjà attribué le group 1, donc H doit être -1)

NaH (Na⁺¹, H⁻¹)

- L'oxygène dans ses composés a un état d'oxydation égale à -2.

Exception : Peroxyde H₂O₂ (H⁺¹, O⁻¹). Difluorure d'oxygène OF₂ (O⁺², F⁻¹)

- Dans une espèce chimique neutre (molécule ou radical), la somme des n.o. des atomes constitutifs est nulle. En revanche si le composé est ionique, cette somme est égale à la charge de l'ion. Exemple : SO₄²⁻ (ion sulfate) correspond à S⁺⁶.

1.3.4 Méthode pour équilibrer des systèmes partiels d'oxydo-réduction (équations de demi-réaction redox)

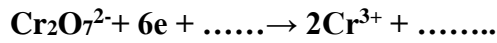
- *Systèmes en milieu acide :*
 - Équilibrer par rapport à l'ion central, Exemple. :



- Chercher la variation des n.o. de l'ion central.

$$\Delta n.o = 6-12 = -6$$

- En déduire le nombre d'électrons échangés :



- Équilibrer avec H^+ et H_2O :



- *Systèmes en milieu basique :*
 - Équilibrer en milieu acide.
 - Neutraliser les ions H^+ par des ions OH^- en ajoutant la quantité d'ions OH^- appropriée des deux côtés de la flèche.
 - Simplifier.

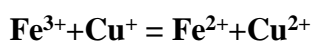
1.3.5 Comment équilibrer une réaction d'oxydo-réduction

- Ecrire les équations de demi-réaction redox mises en jeu pour chaque élément.
- Calculer le Degré d'Oxydation (DO) de l'oxydant et du réducteur et déterminer le nombre d'électrons échangés.
- Équilibrer le nombre d'électrons échangés
- Écrire la réaction globale.
- Équilibrer avec H_2O , H^+ en milieu acide et OH^- en milieu basique.

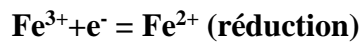
1.4 Piles électrochimiques

Une pile est un dispositif chimique susceptible de fournir de l'énergie électrique à l'aide de réactions d'oxydo-réduction. Elle est constituée de deux cellules distinctes, la continuité électrique est réalisée par un pont salin. Chaque cellule est appelée demi pile et contient les deux espèces chimiques d'un couple redox. Une pile est formée de deux électrodes. L'électrode où a lieu la réaction d'oxydation est l'anode, l'électrode où a lieu la réaction de réduction est la cathode. Dans une demi-réaction, qui se déroule dans chaque cellule, on trouve un donneur d'électrons et sa forme conjuguée accepteur d'électrons.

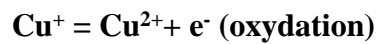
Par exemple, dans la réaction



Equ 1-5



Equ 1-6



Equ 1-7

Cu^+ , est l'agent réducteur, est oxydé en Cu^{2+} tandis que Fe^{3+} , l'agent oxydant, est réduit en Fe^{2+} .

Cu^+ est le donneur d'électrons et Cu^{2+} est sa forme conjuguée accepteur d'électrons.

Ensemble, ils constituent un couple redox conjugué (Figure 1-2) [5].

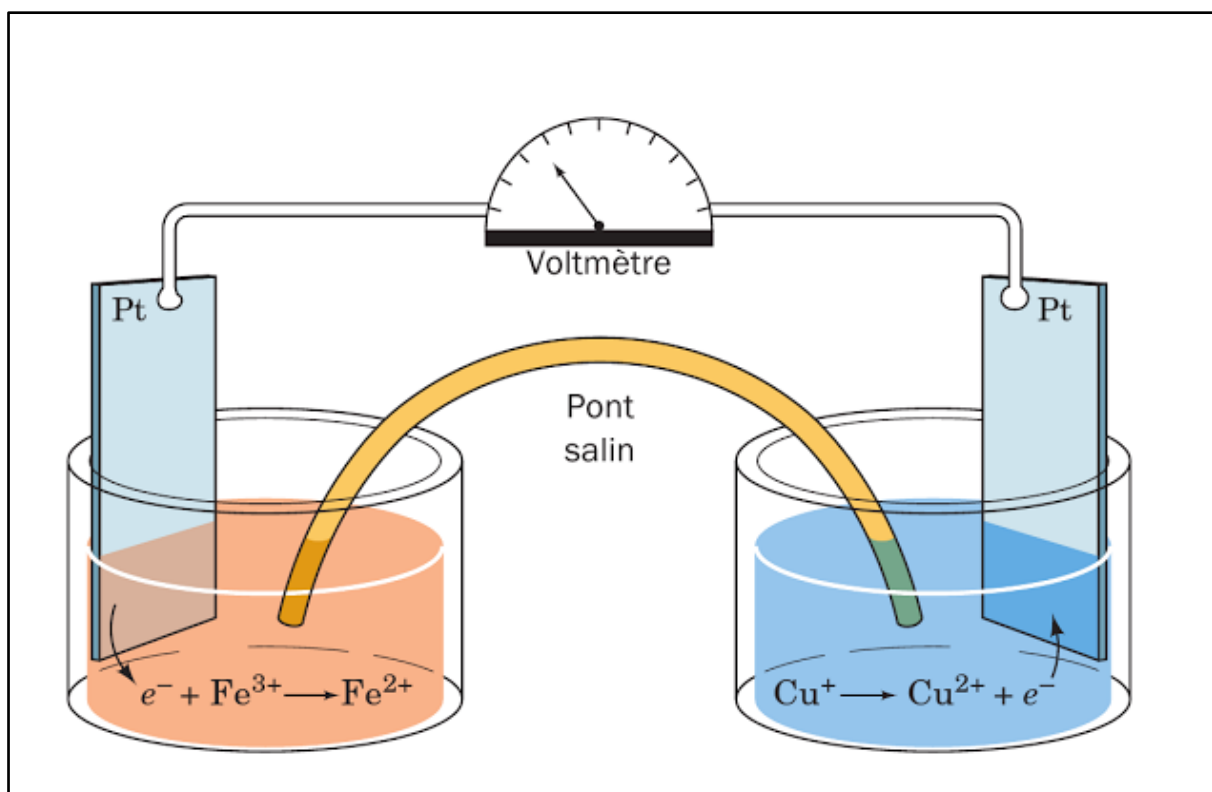


Figure 1-2 : exemple de pile électrochimique [5]

1.5 Loi de Faraday

Selon la loi de Faraday, lorsque n_i moles d'une substance quelconque réagissent, une charge électrique proportionnelle, Q , passe à travers l'interface électrode-électrolyte :

$$Q = n F n_i$$

Equ 1-8

Ici, F désigne une constante universelle, appelée la constante de faraday : $F = 96485\text{C/mol}$.

Chapitre 1 : Introduction et notions de base

Le nombre de charges n , adimensionnel, exprime le coefficient stœchiométrique des électrons dans l'équation de la réaction d'électrode.

Exemple : l'électrolyse d'une solution aqueuse de Cu^{2+} . Le passage d'un courant électrique dans une solution à l'aide d'un générateur de courant permet d'effectuer des réactions qui n'auraient pas lieu spontanément.

L'électrode où s'effectue la réduction est connectée au pôle (-) du générateur. Le schéma ci-dessous (Figure 1-9) montre l'électrolyse d'une solution aqueuse de Cu^{2+} .

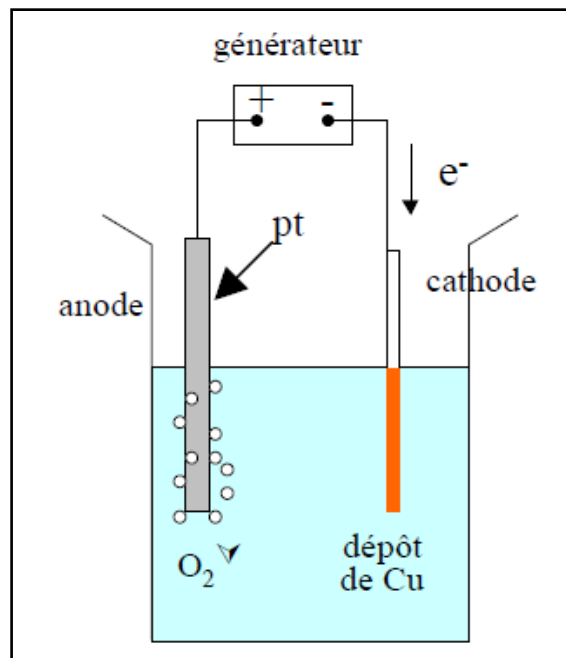


Figure 1-3 : l'électrolyse d'une solution aqueuse de Cu^{2+}

Cathode (-): $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$

Anode (+): $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$

En théorie, la quantité de matière obtenue par électrolyse ne dépend que de l'intensité du courant $i(\text{A})$ et du temps d'électrolyse $t(\text{s})$; c'est la loi de Faraday :

$$Q = i \times t$$

Equ 1-9

La masse m de produit est donnée par :

$$m = \frac{i \times t}{nF} \times M$$

Equ 1-10

Chapitre 1 : Introduction et notions de base

avec n le nombre de moles d'électrons nécessaires pour former 1 mole de produit de masse molaire M .

Exemple : masse de cuivre obtenue par électrolyse d'une solution de Cu^{2+} pour $i=0,85\text{A}$ et $t=20$ mn.

$$m(\text{Cu}) = \frac{0,85 \times 20 \times 60}{2 \times 96485} \times 63,55 = 336\text{g}$$

L'électrolyse est utilisée pour déposer des métaux (galvanoplastie) : Ag (argenture), Au (dorure), Ni (nickelage).....

Chapitre 2 : Thermodynamique des réactions de corrosion

2.1 Equilibre électrochimique

2.1.1 Potentiel standard d'une réaction d'oxydo-réduction

Dans une pile électrochimique, les électrons libérés à l'anode passent par le conducteur métallique extérieur pour se rendre à la cathode, où ils participent à la réaction partielle de réduction. La pile peut ainsi fournir du travail électrique W_e .

$$W_e = -n F E_{rev} \quad \text{Equ 2-1}$$

F est la constante de Faraday (96485 C/mol), n le nombre de charge et E_{rev} le potentiel réversible de la réaction d'oxydoréduction, appelé parfois force électromotrice de la réaction d'oxydoréduction. Par convention, le travail fourni par un système est négatif. Pour une réaction d'oxydoréduction électrochimique, l'enthalpie libre de réaction à l'équilibre vaut :

$$\Delta G = -n F E_{rev} \quad \text{Equ 2-2}$$

De façon analogue, sous conditions standard :

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ \quad \text{Equ 2-3}$$

où E° représente le potentiel standard de la réaction d'oxydoréduction électrochimique.

2.2 Potentiel standard d'une électrode

2.2.1 Réaction d'électrode

Généralement, un conducteur électronique, comme le cuivre ou le platine, en contact avec un électrolyte est appelé électrode. En électrochimie par contre, le terme électrode désigne également une réaction de transfert de charge (oxydation ou réduction), appelée réaction d'électrode, telle que l'électrode à hydrogène ou l'électrode à cuivre [1].

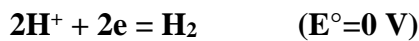


2.2.2 Potentiel d'équilibre d'une électrode

Le potentiel d'équilibre ou potentiel réversible d'une électrode représente la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution à l'équilibre, les deux potentiels étant uniformes. Le potentiel d'une électrode ne peut se mesurer dans l'absolu, car un expérimentateur ne mesure qu'une différence de potentiel entre deux électrodes formant une pile électrochimique [1].

2.2.3 Electrode standard à hydrogène

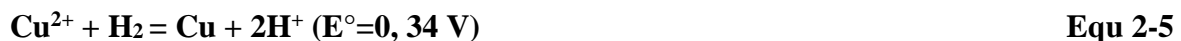
Pourtant, la comparaison des potentiels d'équilibre de différentes réactions d'électrode s'avère nécessaire en électrochimie et en corrosion. Dans ce but, par convention, on définit une échelle de potentiels standard des électrodes en attribuant arbitrairement la valeur zéro au potentiel d'équilibre de l'électrode suivant :



sous conditions standard ($P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar (1 atm)}$, $T = 298 \text{ K}$, $a_{\text{H}^+} = 1$).

Cette référence est appelée électrode standard à hydrogène (ESH) ou électrode normale à hydrogène (ENH). En anglais, on utilise les abréviations SHE pour standard hydrogen electrode ou NHE pour normal hydrogen electrode.

Par exemple, le potentiel standard de l'électrode à cuivre correspond au potentiel standard de la réaction.



La figure 2-1 représente la pile électrochimique correspondant à la réaction précédente. Nous avons supposé que l'anion est l'ion sulfate.

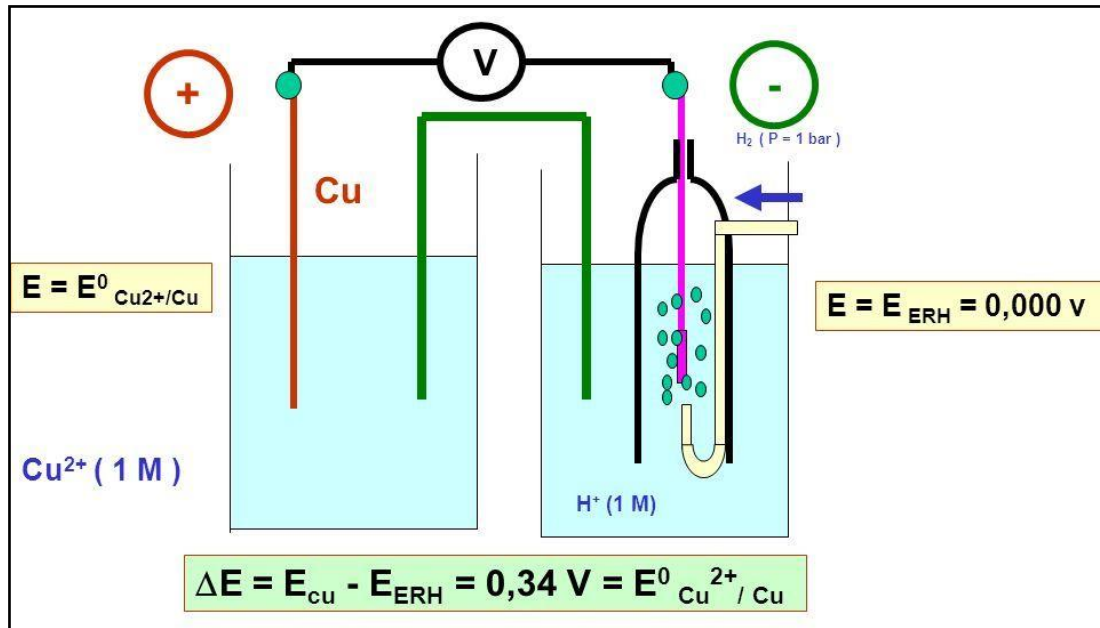


Figure 2-1 : Mesure du potentiel standard de l'électrode à cuivre par rapport l'électrode à hydrogène

On appelle série des potentiels standards ou série des forces électromotrices (electromotive force series) une liste de potentiels standard de réactions d'électrode telle tableau 1.

Tableau 2-1 : Potentiels standard de quelques réactions d'électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène

| Demi-équation | E° (V/ESH) |
|----------------------------------------------------------------------|------------|
| $\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}_{(s)}$ | - 3,04 |
| $\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}_{(s)}$ | - 2,86 |
| $\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}_{(s)}$ | - 2,37 |
| $\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}_{(s)}$ | - 1,66 |
| $\text{Ti}^{3+} + 3e^- = \text{Ti}_{(s)}$ | - 1,63 |
| $\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}_{(s)}$ | - 0,76 |
| $\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}_{(s)}$ | - 0,74 |
| $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}_{(s)}$ | - 0,44 |
| $\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}_{(s)}$ | - 0,40 |
| $\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}_{(s)}$ | - 0,25 |
| $\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}_{(s)}$ | - 0,13 |
| $\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}_{(s)}$ | - 0,12 |
| $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_{2(g)}$ | 0 |
| $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}_{(s)}$ | + 0,34 |
| $\text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-_{(aq)}$ | + 0,40 |
| $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$ | + 0,77 |
| $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}_{(s)}$ | + 0,79 |
| $\text{Hg}^{2+} + 2e^- = \text{Hg}_{(l)}$ | + 0,85 |
| $\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}_{(s)}$ | + 1,18 |
| $\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ | + 1,23 |
| $\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}_{(s)}$ | + 1,83 |

2.3 Loi de Nernst

Les potentiels d'électrodes sont donnés par la loi de Nernst. Elle permet de calculer en grandeur et en signe les potentiels des cellules [6]. Le potentiel de cellule à courant nul, E , est la différence des potentiels pris par la cathode et l'anode, $E = E_C - E_A$.

Elle est une conséquence de la loi thermodynamique [7] :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \text{Equ 2-6}$$

Q est le quotient de réaction. À l'équilibre on a $Q = K$ (constante d'équilibre).

Si considère la demi-réaction



On a $\Delta G = -3 F E_{(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe})}$ et $\Delta G^\circ = -3 F E^\bullet_{(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe})}$,

$1F$ =Faraday=Charge électrique d'une mole d'électrons = 96.485 Coulombs.

$$\Delta G = -3 F E_{(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe})} = \Delta G^\circ + R T \ln Q$$

$$Q = 1 / [\text{Fe}^{3+}] \quad (\text{Fe solide est en excès})$$

$$\Delta G = -3 F E_{(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe})} = \Delta G^\circ + R T \ln (1 / [\text{Fe}^{3+}])$$

$$\Rightarrow E = E^\bullet - (RT / 3F) \ln (1 / [\text{Fe}^{3+}])$$

$$E = E^\bullet + (RT / 3F) \ln [\text{Fe}^{3+}] \quad (\text{Fe}^{3+} \text{ est l'oxydant})$$

Si on considère la demi-réaction suivante : $\text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2e^-$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R T \ln Q \quad \text{avec } Q = \text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+} \quad (\text{Sn}^{4+} \text{ est l'oxydant et } \text{Sn}^{2+} \text{ est le réducteur})$$

$$2FE = 2FE^\bullet + RT \ln ([\text{Sn}^{4+}] / [\text{Sn}^{2+}])$$

En chimie aqueuse on utilise souvent le logarithme à base 10 (log10) , d'où :

$$RT/F \ln X = 2,3 RT/F \log X \quad \text{parce que } \ln X = 2,3 \log X ; 2,3 RT/F = 0,06$$

$$\Rightarrow RT/F \ln X = 0,06 \log X$$

D'une façon générale on a pour une réaction redox de type: $a \text{Ox}^{y+} + ne^- = b \text{Re}^{z+}$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Re}]^b} = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Re}]^b}$$

D'une façon générale on a pour une réaction d'électrode suivante :

$$\sum v_{\text{ox},i} \text{B}_{\text{ox},i} + ne^- = \sum v_{\text{red},i} \text{B}_{\text{red},i}$$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \text{Log} \frac{\prod a_{\text{ox},i}^{v_{\text{ox},i}}}{\prod a_{\text{red},i}^{v_{\text{red},i}}} \quad \text{Equ 2-8}$$

$a_{\text{ox},i}$ et $a_{\text{red},i}$ expriment les activités des espèces « oxydées » et des espèces « réduites » .

L'activité des ions n'est pas mesurable. En pratique, on évite ce problème par une simplification : on remplace l'activité par la concentration.

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \text{Log} \frac{\prod c_{\text{ox},i}^{v_{\text{ox},i}}}{\prod c_{\text{red},i}^{v_{\text{red},i}}} \quad \text{Equ 2-9}$$

C'est la loi de Nernst.

2.4 Diagrammes potentiel-PH

Un diagramme potentiel-pH est relatif à un élément chimique donné, présent en solution aqueuse à divers nombres d'oxydation dans différentes espèces chimiques. Ces diagrammes ont été proposés et établis par le chimiste belge POURBAIX. On représente, pour les différents couples rédox mis en jeu, les variations du potentiel rédox E en fonction du pH.

Les diagrammes potentiel-pH informent sur les possibilités de corrosion d'un métal en fonction des conditions de potentiel et de pH, mais ne renseignent pas sur la vitesse de corrosion.

Un diagramme potentiel-pH fait apparaître les différents domaines de prédominance ou d'existence de chaque espèce. La superposition de diagrammes relatifs à plusieurs éléments permet, par une méthode graphique simple de prévoir les réactions mises en jeu et leur sens d'évolution pour des concentrations initiales fixées des différents produits.

2.4.1 Les conventions sur les droites frontières

- Il faut d'abord fixer la concentration totale atomique C_{tot} de l'élément étudié.
- Lorsqu'on a deux espèces sont solubles X_1 et X_2 : $[X_1] = [X_2]$
- Lorsqu'on a une seule des deux espèces X_1 et X_2 est soluble : $X_{\text{dissout}} = C_{\text{tot}}$

- Lorsqu'on a une des deux espèces X_1 et X_2 est un gaz: $X_{\text{dissout}} = C_{\text{tot}}$ à condition que la pression de l'espèce gazeuse est égale à 1 bar.

2.4.2 Méthode de tracé d'un diagramme potentiel-pH

- Classement des espèces
- Première construction du diagramme
- Tracé du diagramme

➤ *Classement des espèces*

- Classer les différentes espèces contenant l'élément X du diagramme par nombre d'oxydation croissant de bas en haut.
- Identifier les couples acide-base et faire apparaître sur un axe horizontal les domaines de prédominances des espèces acides et basiques.
- Déterminer, pour chaque degré d'oxydation, les valeurs de pH limitant les domaines d'existence. Utiliser pour cela les constantes d'équilibre correspondantes.

➤ *Première construction du diagramme*

- Construire un premier tableau d'espèces prépondérantes à partir duquel se déduisent les frontières nécessaires à la construction du diagramme.
- Numéroté ces différentes frontières. On aura intérêt à numéroter de bas en haut (sens des n.o. croissants) et de gauche vers la droite (sens des pH croissants). (Cet ordre permet de corriger rapidement le tableau en cas d'une éventuelle dismutation).
- Intervention d'une dismutation (ou d'une dédismutation)

Remarque : Une dismutation est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle l'oxydant et le réducteur qui réagissent sont une seule et même espèce. Une dédismutation est une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle l'oxydant et le réducteur formés sont une seule et même espèce.

➤ *Tracé du diagramme*

Déterminer les équations des droites frontières à partir des données thermodynamiques (valeurs des potentiels rédox standards, des pKa ou des pKs) et des conventions sur les frontières.

2.4.3 Quelques diagrammes potentiel-pH

➤ *Le diagramme potentiel-pH de l'eau*

L'eau H₂O étant le solvant, il est nécessaire de connaître son domaine de stabilité thermodynamique. La molécule H₂O est amphotère, i.e. elle peut se comporter soit comme un réducteur, soit comme un oxydant.

- **L'eau réductrice : couple O₂/H₂O ou O₂/H₃O⁺ ou O₂/OH⁻ i.e. O(0)/O(-II)**

Dans l'eau, l'élément oxygène est au n.o. (-II) ainsi que dans H₃O⁺ et OH⁻. L'eau peut être oxydée en O₂, où le n.o. est 0.

La demi-équation et la formule de Nernst s'écrivent :



$$E_1 = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} \Rightarrow E_1 = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

- **L'eau oxydante couple H⁺/H₂, H₂O/H₂, H₃O⁺/H₂ ou OH⁻/H₂ i.e. H(+I)/H(0)**

L'eau peut être réduite en H₂. Le caractère oxydant de l'eau est lié à la présence de l'élément hydrogène : dans H₂O, il a un n.o. égal à +I; il en est de même dans H₃O⁺ et OH⁻. Le caractère oxydant de l'eau est donc traduit de la même manière par les trois couples correspondants.

Pour employer la formule de Nernst, on doit utiliser le couple H⁺/H₂.



$$E_2 = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,06 \text{ pH} \Rightarrow E_2 = -0,06 \text{ pH}$$

Pour établir le diagramme, on considère que P_{O₂} et P_{H₂} sont toutes deux égales à la pression standard P°=1bar.

Les deux droites qui interviennent ont alors pour équation : E₁ et E₂.

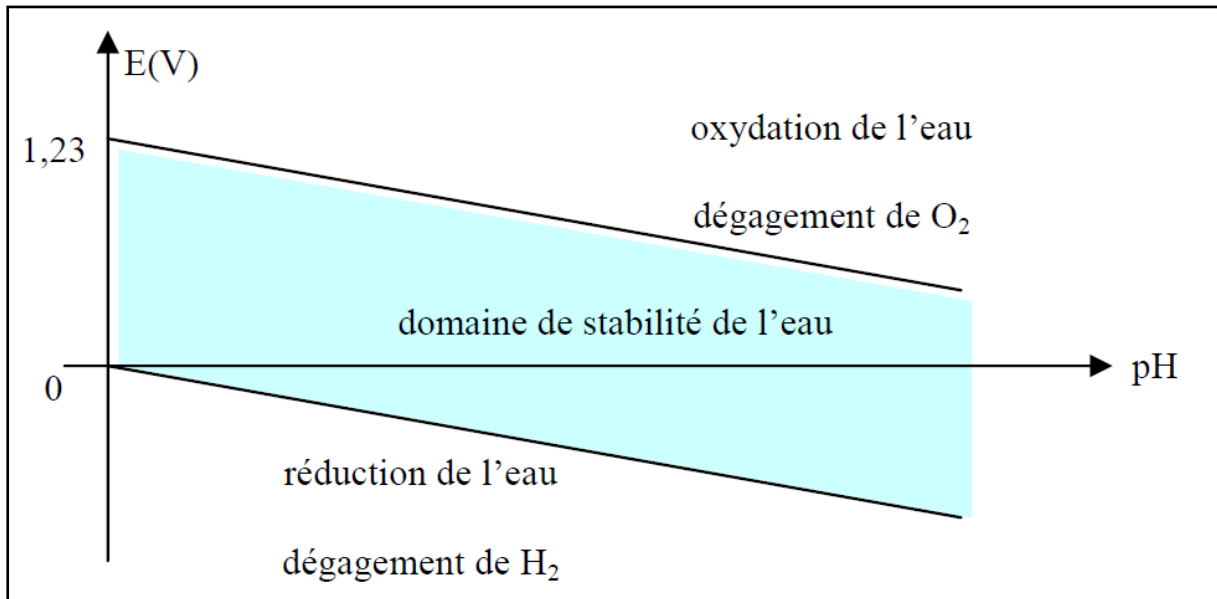


Figure 2-2 : Le diagramme potentiel-pH de l'eau

On déduit que thermodynamiquement :

- L'eau est stable entre les deux droites tracées.
- L'eau est réduite en H_2 au dessous de la droite d'équation $-0,06pH$
- L'eau est oxydée en O_2 au dessus de la droite d'équation $1,23-0,06pH$
- La largeur du domaine de stabilité de l'eau est relativement importante : $1,23V$.

➤ **Diagramme potentiel-pH du fer**

Vu l'importance des aciers pour l'ingénieur constructeur. Le comportement à la corrosion du fer est particulièrement important.

Exemple : On cherche à tracer le diagramme (simplifié) du fer à $25\text{ }^\circ\text{C}$ pour les espèces suivantes: Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$.

On prendra $C_{tot} = 0.1\text{ mol.L}^{-1}$.

On donne: $E^\circ_1(Fe^{2+}/Fe) = -0.44\text{ V}$; $E^\circ_2(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77\text{ V}$;

$pK_{s1}(Fe(OH)_3) = 36$; $pK_{s2}(Fe(OH)_2) = 15$;

Solution:

a) *Construction du diagramme*

- Classement des espèces par état d'oxydation

L'étude est limitée ici aux n.o. 0, + II et + III.

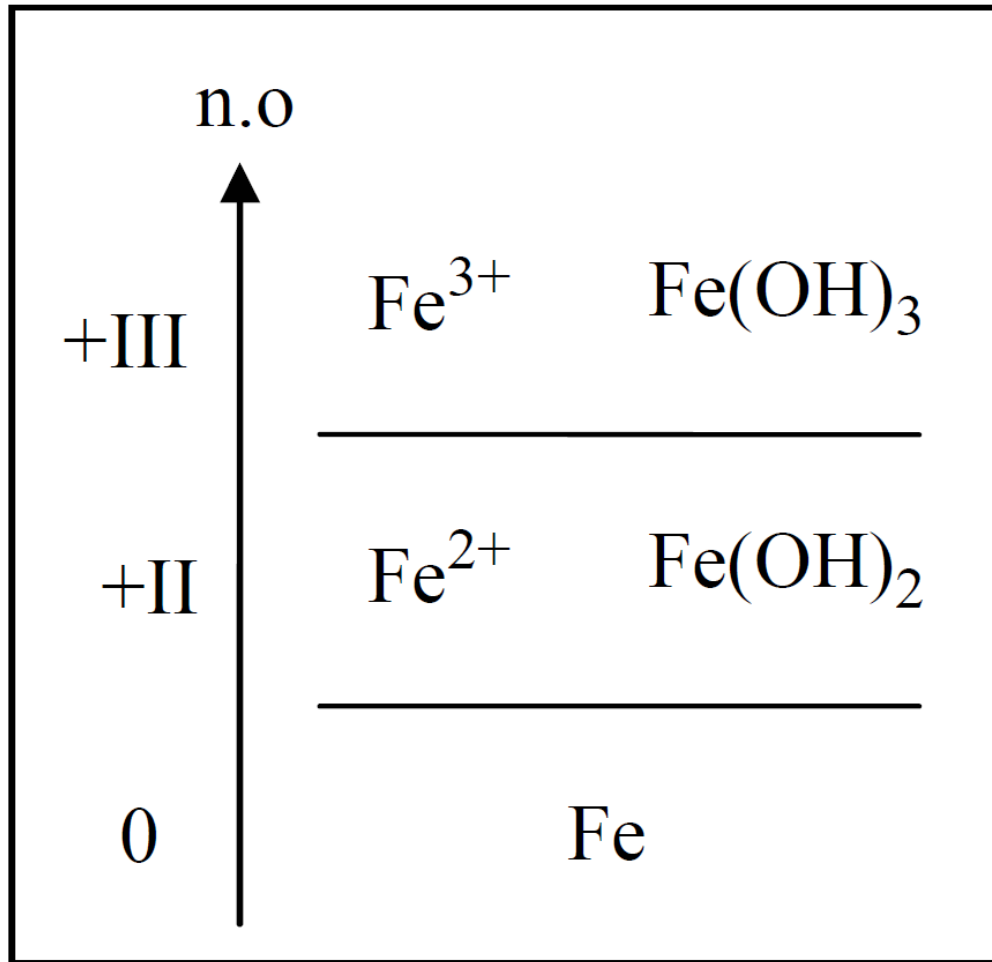


Figure 2-3 : Classement des espèces par état d'oxydation

- Recherche des domaines de prédominance acido-basiques

Cherchons le pH de précipitation de chaque hydroxyde :

- Si $Fe(OH)_2$ précipite, on a : $[Fe^{2+}] \times [OH^-]^2 = K_{s1}$. Sur la frontière (entre Fe^{2+} et $Fe(OH)_2$), on fixe : $[Fe^{2+}] = C_{tot}$. On en déduit le pH d'apparition du précipité $Fe(OH)_2$: **pH = 7**

- Si $Fe(OH)_3$ précipite, on a : $[Fe^{3+}] \times [OH^-]^3 = K_{s2}$. Sur la frontière (entre Fe^{3+} et $Fe(OH)_3$), on fixe : $[Fe^{3+}] = C_{tot}$. On en déduit le pH d'apparition du précipité $Fe(OH)_3$: **pH = 2,3**

- Première ébauche du diagramme avec numérotation des frontières

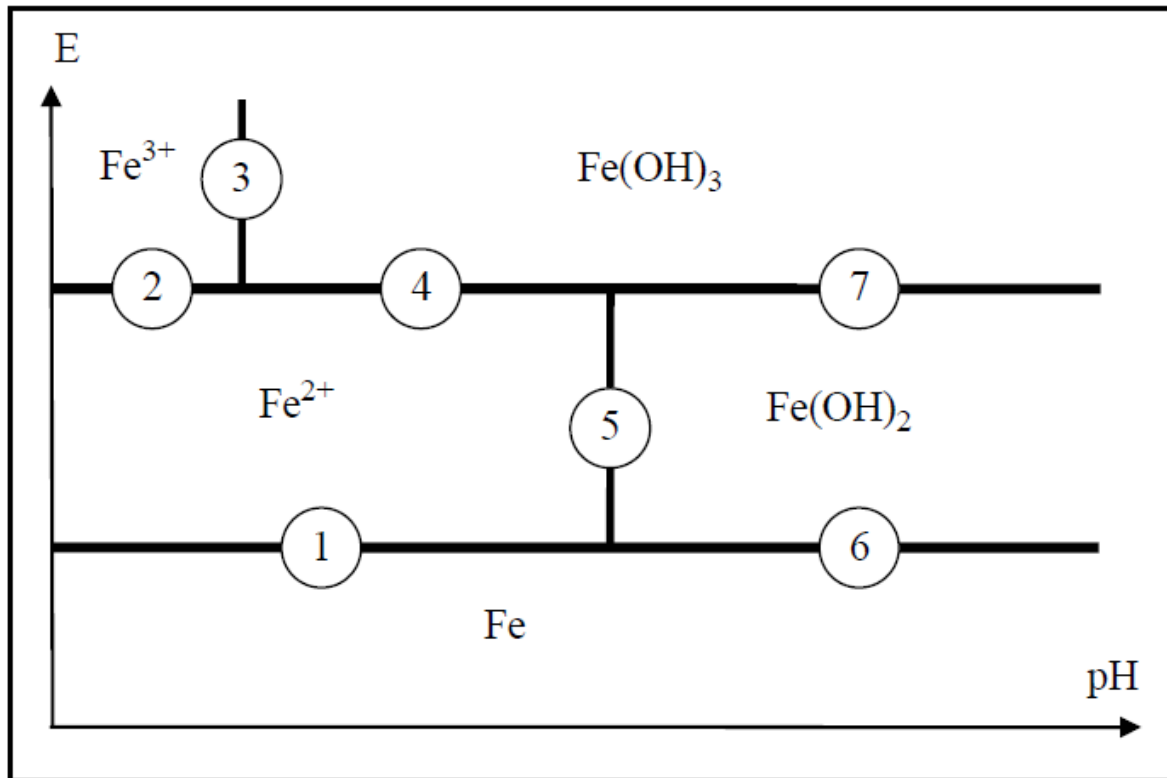


Figure 2-4 : Première construction du diagramme potentiel-pH du fer

- Mise en équation des droites frontières pour chaque couple

Il n'est pas besoin de déterminer les valeurs des potentiels standard inconnus : il suffit d'exploiter la continuité du diagramme potentiel-pH.

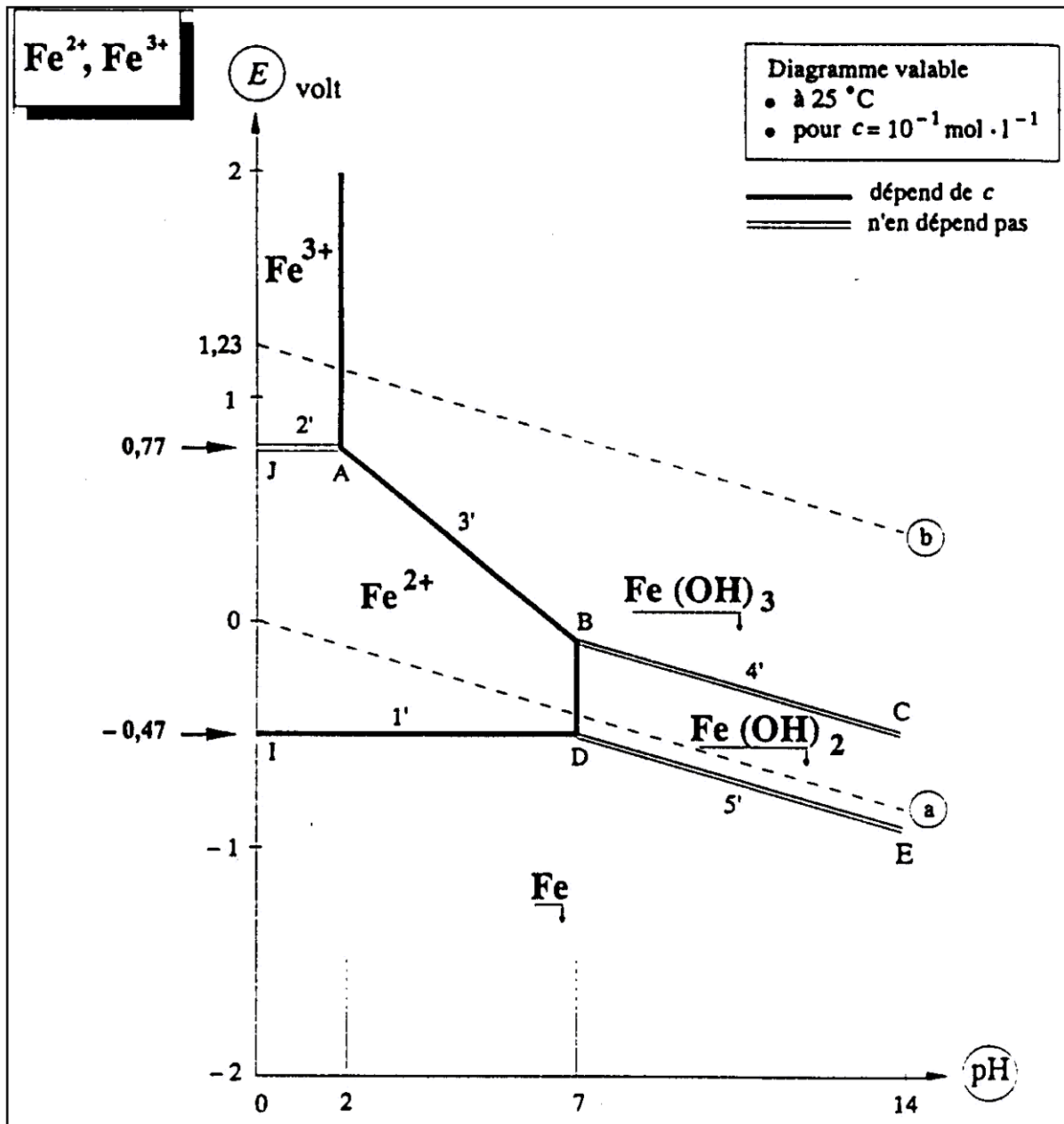
| Frontière n° | Couple | bilan | Équation sur la frontière |
|-----------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1 | Fe^{2+} / Fe | $Fe + 2e^- = Fe_{(s)}$ $E = E_1^0 + 0,03 \log([Fe^{2+}])$ | $[Fe^{2+}] = C_{tot}$ $E_1 = -0,47 V$ |
| 2 | Fe^{3+} / Fe^{2+} | $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ $E = E_2^0 + 0,06 \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$ | $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$ $E_2 = 0,77 V$ |
| 3 | $Fe(OH)_3 / Fe^{3+}$ | $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3$ | $[Fe^{3+}] = C_{tot}$ $pH = 2,3$ |
| 4 | $Fe(OH)_3 / Fe^{2+}$ | $Fe(OH)_3 + 3H_{aq}^+ + e^- = Fe^{2+} + 3H_2O$ $E = E_4^0 + 0,06 \log\left(\frac{h^3 \times 1}{[Fe^{2+}] \times 1}\right)$ | $[Fe^{2+}] = C_{tot}$ $E_4 = E_4^0 + 0,06 - 0,18 pH$ |
| 5 | $Fe(OH)_2 / Fe^{2+}$ | $Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$ | $[Fe^{2+}] = C_{tot}$ $pH = 7$ |
| 6 | $Fe(OH)_2 / Fe$ | $Fe(OH)_2 + 2H_{aq}^+ + 2e^- = Fe_{(s)} + 2H_2O$ $E = E_6^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{h^2 \times 1}{1 \times 1}\right)$ | $E_6 = E_6^0 - 0,06 pH$ |
| 7 | $Fe(OH)_3 / Fe(OH)_2$ | $Fe(OH)_3 + H_{aq}^+ + e^- = Fe(OH)_2 + H_2O$ $E = E_7^0 + 0,06 \log\left(\frac{h \times 1}{1 \times 1}\right)$ | $E_7 = E_7^0 - 0,06 pH$ |

Tableau 2-2 : Mise en équation des droites frontières pour chaque couple

- Tracé du diagramme potentiel-pH du fer

Dans le cas du fer, il apparaît trois domaines distincts (Figure 2-5)

- Immunité (Fe).
- Corrosion (Fe^{2+} et Fe^{3+})
- Passivation ($Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$)



Chapitre 3 : Cinétique électrochimique

3.1 Courbe de polarisation

Une réaction électrochimique sur une électrode est gouvernée par la surtension η appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution E et le potentiel d'équilibre de la réaction E_{EQ} . L'intensité du courant à travers ce matériau est une fonction du potentiel E , représentée par une courbe $\hat{i} = f(E)$, ou $\log \hat{i} = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. Sa détermination en milieu corrosif permet entre autre l'étude des phénomènes de corrosion. Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelques minutes à quelques heures). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire). D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitante [1].

- Le transfert de charges à l'interface métal/électrolyte (activation).
- Le transport de masse de l'espèce électroactive ou des produits de réaction.

3.1.1 Le transfert de charges

➤ *Equation de Butler-Volmer d'une électrode simple*

L'équation de Butler Volmer donne une réaction entre le potentiel et la densité de courant.

Exemple [1]: La réaction Equ 3-1 implique le transfert d'un électron entre l'ion Fe^{2+} et une électrode inerte, par exemple une électrode en platine.



D'après la loi de Faraday, la densité de courant à l'électrode, i , est proportionnelle à la vitesse de réaction Equ 3-1. Comme la réaction peut se dérouler dans les deux sens, la vitesse globale correspond à la différence entre la vitesse d'oxydation du Fe^{2+} , v_a , et de réduction du Fe^{3+} , v_c . Les indices a et c signifient anodique et cathodique. En posant pour le nombre de charges $n = 1$, on obtient :

$$i = F v = F (v_a - v_c) \quad \text{Equ 3-2}$$

La vitesse globale v de la réaction Equ 3-2 est donnée par l'équation suivante :

$$v = k_a \cdot c_{\text{Fe}^{2+},s} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E\right) - k_c \cdot c_{\text{Fe}^{3+},s} \exp\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} E\right) \quad \text{Equ 3-3}$$

où, k_a et k_c sont des constants, $C_{\text{Fe}^{3+},s}$ et $C_{\text{Fe}^{2+},s}$ sont les concentrations de Fe^{3+} et Fe^{2+} à l'interface électrode- électrolyte, α le coefficient de transfert de charges est constant, E est le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence.

La densité de courant, i , est la somme d'une densité de courant partiel anodique i_a et d'une densité de courant partiel cathodique, i_c :

$$i = i_a + i_c \quad \text{Equ 3-4}$$

par convention, la densité de courant anodique est positive ($i_a > 0$), la densité de courant cathodique est négative ($i_c < 0$). Les équations Equ 3-2, Equ 3-3 et Equ 3-4 donnent Equ 3-5, l'équation de Butler-Volmer pour la réaction d'électrode $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$.

$$i = i_a + i_c = F \cdot k_a \cdot c_{\text{Fe}^{2+},s} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} E\right) - F \cdot k_c \cdot c_{\text{Fe}^{3+},s} \exp\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} E\right) \quad \text{Equ 3-5}$$

Pour une réaction d'électrode quelconque, qui entraîne le transfert de n électrons,

$$\mathbf{B}_{\text{ox}} + n e^- = \mathbf{B}_{\text{red}} \quad \text{Equ 3-6}$$

On trouve par un raisonnement analogue :

$$i = i_a + i_c = n \cdot F \cdot k_a \cdot c_{\text{red},s} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E\right) - n \cdot F \cdot k_c \cdot c_{\text{ox},s} \exp\left(\frac{(1-\alpha)n F}{RT} E\right) \quad \text{Equ 3-7}$$

$C_{\text{red},s}$ et $C_{\text{ox},s}$ représentent respectivement la concentration de \mathbf{B}_{ox} et \mathbf{B}_{red} à la surface de l'électrode.

A l'équilibre, la vitesse de réaction est nulle. Cela ne signifie pas pour autant l'arrêt des réactions partielles :

$$E = E_{\text{rev}} : i = i_a + i_c = 0 \quad \text{Equ 3-8}$$

Par conséquent:

$$i_a(E_{rev}) = i_c(E_{rev}) = i_0$$

Equ 3-9

i_0 c'est la densité de courant d'échange.

Sous condition d'équilibre, la concentration des espèces B_{ox} et B_{red} impliquées dans la réaction de transfert de charges est la même à la surface de l'électrode (indice s) qu'à l'intérieur de la solution (indice b, bulk), $C_{red,s} = C_{red,b}$, $C_{ox,s} = C_{ox,b}$. Dans ce cas la relation devient :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{b_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{b_c}\right)$$

Equ 3-10

où, $\eta = E - E_{rev}$ (η est la surtension), b_a et b_c sont les coefficients de Tafel anodique et cathodique respectivement.

$$b_a = \frac{RT}{\alpha nF}$$

Equ 3-11

$$b_c = \frac{RT}{(1 - \alpha)nF}$$

Equ 3-12

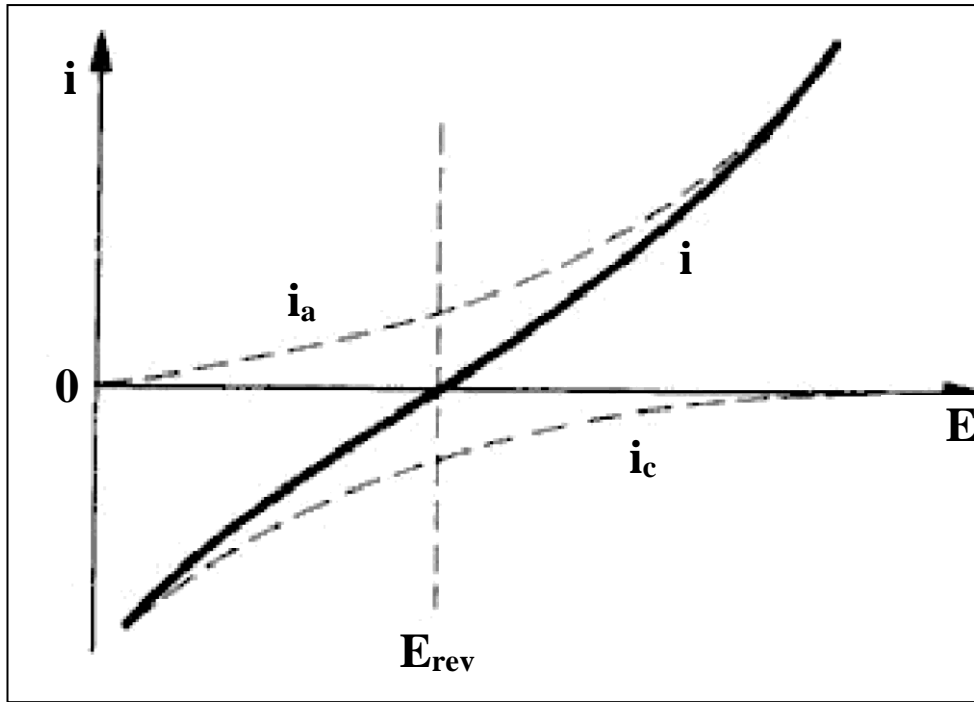


Figure 3-1 : densités de courants partiels anodique et cathodique d'une réaction d'électrode (échelle linéaire) [1]

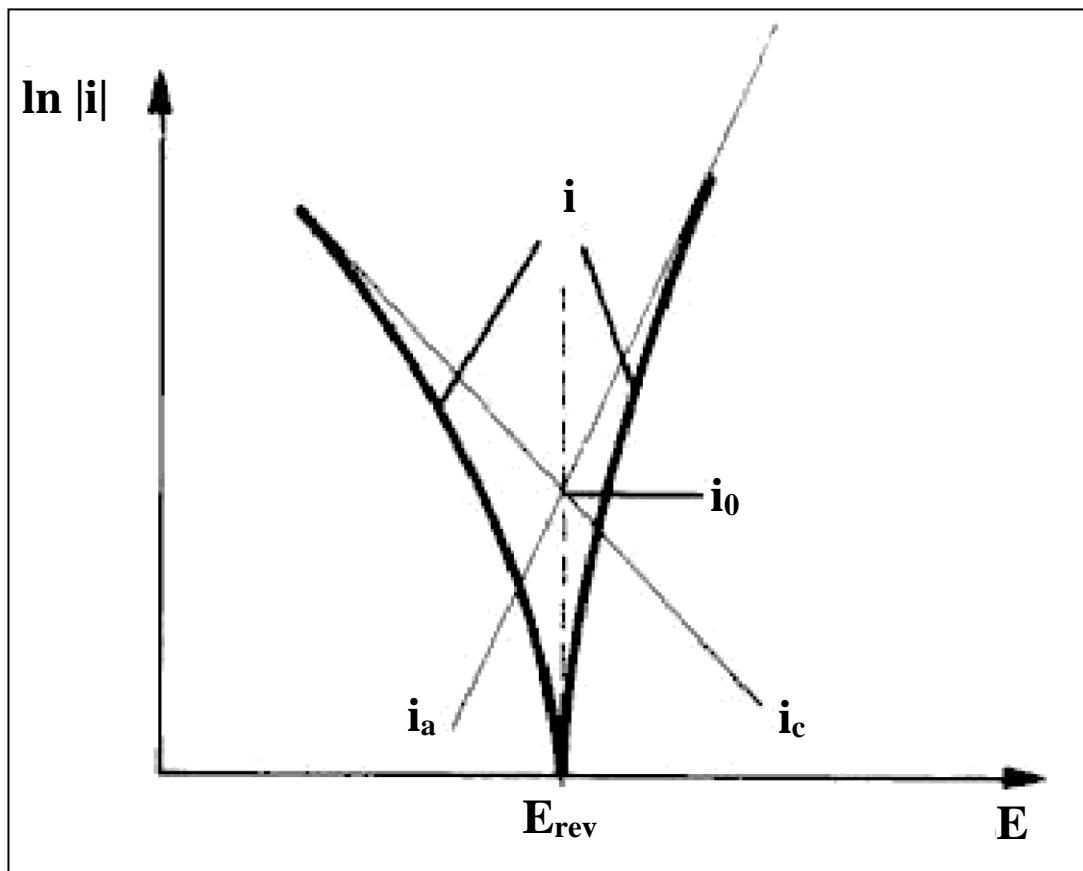


Figure 3-2 : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique) [1]

➤ *Equation de Butler-Volmer d'une électrode mixte*

L'équation de Butler-Volmer applicable à une électrode mixte est ici développée à partir d'un cas concret : la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique, en absence de gradients de concentration. Deux réactions ont simultanément lieu :



Si l'on branche le fer comme électrode de travail dans une cellule électrochimique, puis que l'on applique un potentiel, il résulte une densité de courant mesurable, dont la valeur, supposée uniforme, correspond à la somme des densités de courants partiels.

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}_{\text{Fe}} + \mathbf{i}_{\text{H}} = \mathbf{i}_{\text{a,Fe}} + \mathbf{i}_{\text{c,Fe}} + \mathbf{i}_{\text{a,H}} + \mathbf{i}_{\text{c,H}} \quad \text{Equ 3-15}$$

Près de potentiel de corrosion, la contribution de $\mathbf{i}_{\text{c,Fe}}$ et $\mathbf{i}_{\text{a,H}}$ s'avère généralement négligeable ($\mathbf{i}_{\text{c,Fe}} = \mathbf{i}_{\text{a,H}} = 0$), ce qui permet de simplifier l'équation Equ 3-15 :

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}_{\text{a,Fe}} + \mathbf{i}_{\text{c,H}} \quad \text{Equ 3-16}$$

Au potentiel de corrosion ($E = E_{\text{corr}}$), la densité de courant \mathbf{i} est nulle.

$$\mathbf{i} = \mathbf{i}_{\text{a,Fe}}(E_{\text{corr}}) + \mathbf{i}_{\text{c,H}}(E_{\text{corr}}) = 0 \quad \text{Equ 3-17}$$

où, la densité de courant partiel anodique \mathbf{i}_{Fe} et la densité de courant cathodique \mathbf{i}_{H} sont donnée par l'équation Equ 3-18 et Equ 3-19 respectivement:

$$\mathbf{i}_{\text{Fe}} = \mathbf{i}_{\text{a,Fe}} + \mathbf{i}_{\text{c,Fe}} = \mathbf{i}_{0,\text{Fe}} \exp\left(\frac{\eta_{\text{Fe}}}{b_{\text{a,Fe}}}\right) - \mathbf{i}_{0,\text{Fe}} \exp\left(-\frac{\eta_{\text{Fe}}}{b_{\text{c,Fe}}}\right) \quad \text{Equ 3-18}$$

$$\mathbf{i}_{\text{H}} = \mathbf{i}_{\text{a,H}} + \mathbf{i}_{\text{c,H}} = \mathbf{i}_{0,\text{H}} \exp\left(\frac{\eta_{\text{H}}}{b_{\text{a,H}}}\right) - \mathbf{i}_{0,\text{H}} \exp\left(-\frac{\eta_{\text{H}}}{b_{\text{c,H}}}\right) \quad \text{Equ 3-19}$$

Chapitre 3 : Cinétique électrochimique

Dans ces équation, les surtensions η_{Fe} et η_{H} sont définies par :

$$\eta_{\text{H}} = E - E_{\text{rev,H}} \quad \text{Equ 3-20}$$

$$\eta_{\text{Fe}} = E - E_{\text{rev,Fe}} \quad \text{Equ 3-21}$$

La combinaison des formules Equ 3-17, Equ 3-18 et Equ 3-19 donne l'équation Equ 3-22, qui définit la densité de courant de corrosion i_{corr} .

$$i_{\text{corr}} = i_{0,\text{Fe}} \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{\text{rev,Fe}}}{b_{\text{a,Fe}}}\right) = i_{0,\text{H}} \exp\left(-\frac{E_{\text{corr}} - E_{\text{rev,H}}}{b_{\text{c,H}}}\right) \quad \text{Equ 3-22}$$

Pour développer l'équation de Butler-Volmer de l'électrode mixte fer-hydrogène, on remplace les surtensions qui apparaissent dans les équations Equ 3-18 et Equ 3-19 par la polarisation $\xi = E - E_{\text{corr}}$.

$$\eta_{\text{Fe}} = E - E_{\text{rev,Fe}} = \xi + (E_{\text{corr}} - E - E_{\text{rev,Fe}}) \quad \text{Equ 3-23}$$

$$\eta_{\text{H}} = E - E_{\text{rev,H}} = \xi + (E_{\text{corr}} - E - E_{\text{rev,H}}) \quad \text{Equ 3-24}$$

Avec Equ 3-22 on obtient ainsi :

$$i = i_{\text{a,Fe}} + i_{\text{c,H}} = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\xi}{b_{\text{a,Fe}}}\right) - i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\xi}{b_{\text{c,H}}}\right) \quad \text{Equ 3-25}$$

La figure 3-3 représente la variation du logarithme des densités de courants partiels en fonction du potentiel. Ce type de diagramme, qui décrit le comportement d'une électrode mixte, s'appelle diagramme d'Evans. La figure indique également E_{corr} et i_{corr} , ainsi que les potentiels réversibles des deux réactions d'électrode impliquées. La figure 3-4 montre, à l'échelle linéaire, la variation du courant en fonction du potentiel près du potentiel de corrosion.

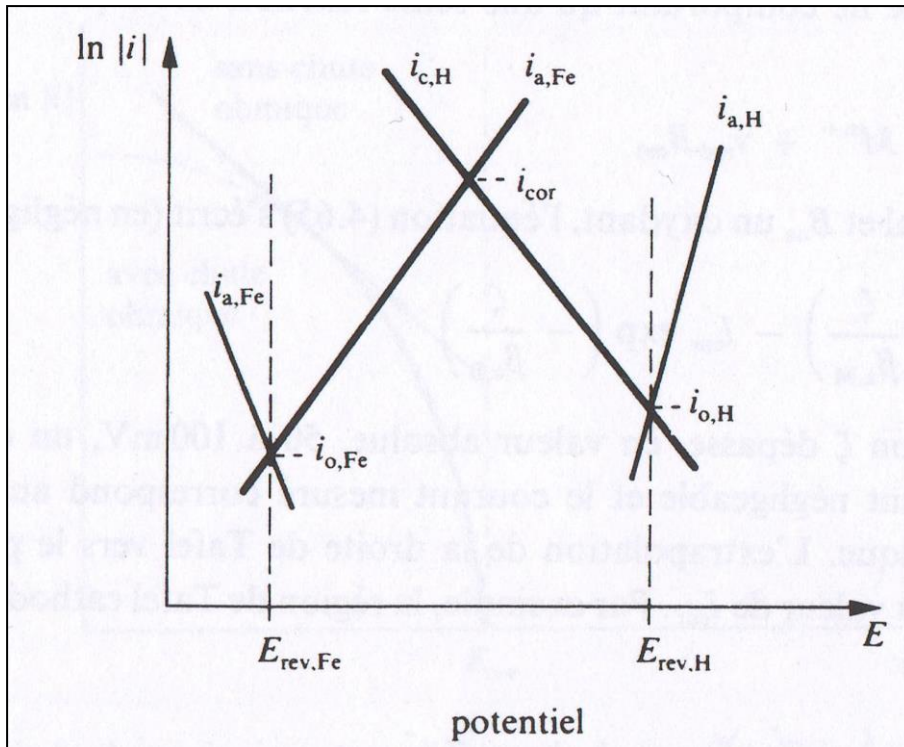


Figure 3-3 : diagramme d'Evans représentant la corrosion du fer en milieu acide [1]

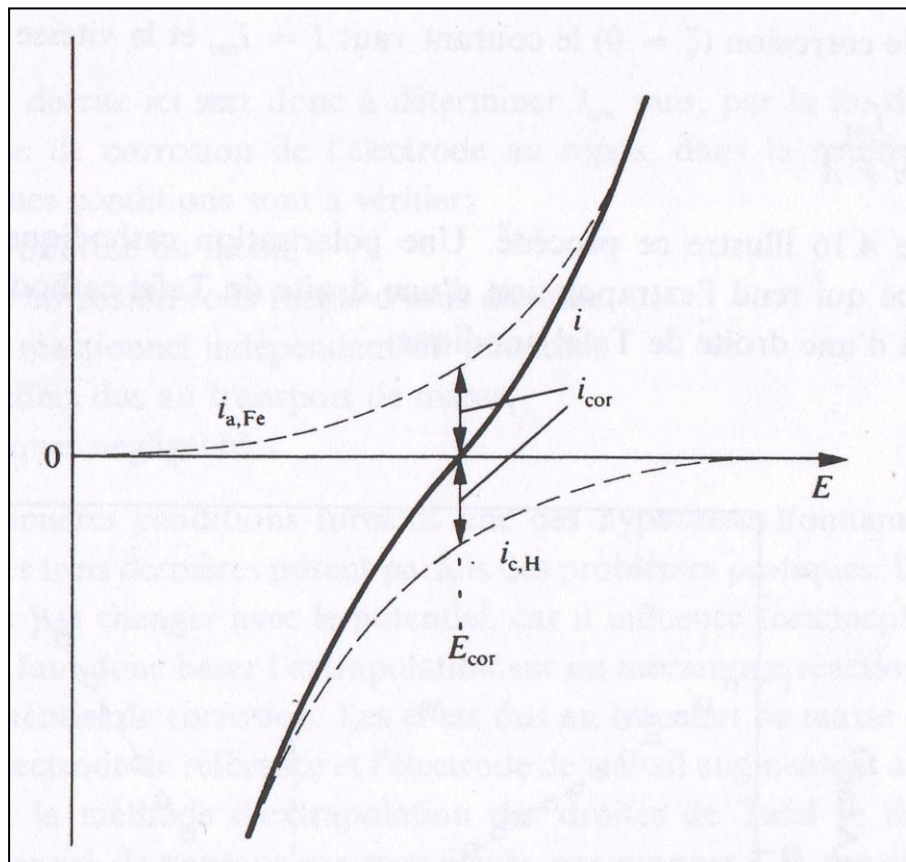


Figure 3-4 : Densité de courant mesurée et densités de courants partiels anodique et cathodique près du potentiel de corrosion [1]

3.1.2 Le transport de masse

Les porteurs de charge présents dans un électrolyte se déplacent sous l'influence:

- du champ électrique - migration électrique;
- d'un gradient de concentration - diffusion chimique;
- de la convection naturelle ou forcée.

➤ *Migration électrique*

Le transport par migration concerne le déplacement des ions par l'effet d'un gradient de potentiel électrique c.à.d. sous l'effet d'un champ électrique.

➤ *Diffusion chimique*

Le transport par diffusion concerne le déplacement de matière sous l'effet d'un gradient de concentration c.à.d. des milieux les plus concentrés vers les milieux les moins concentrés.

➤ *La convection naturelle*

Le transport par convection concerne le déplacement de matière sous l'effet d'un gradient thermique ou mécanique.

3.2 Techniques électrochimiques appliquées à la corrosion

Les méthodes électrochimiques sont basées sur la caractérisation des réactions d'oxydoréductions qui sont le siège d'un échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (tracé de courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge).

3.2.1 Polarisation potentiodynamique

Elles sont obtenues en faisant balayer de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeurs négatives de densité de courant) jusqu'au domaine anodique (valeurs positives de densité de courant) et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante. La vitesse de balayage en potentiel doit être convenable.

Exemple : La figure 3-5 [8] représente la courbe de polarisation de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 0.1 M. La vitesse de balayage est égale à 0.3 mV/sec.

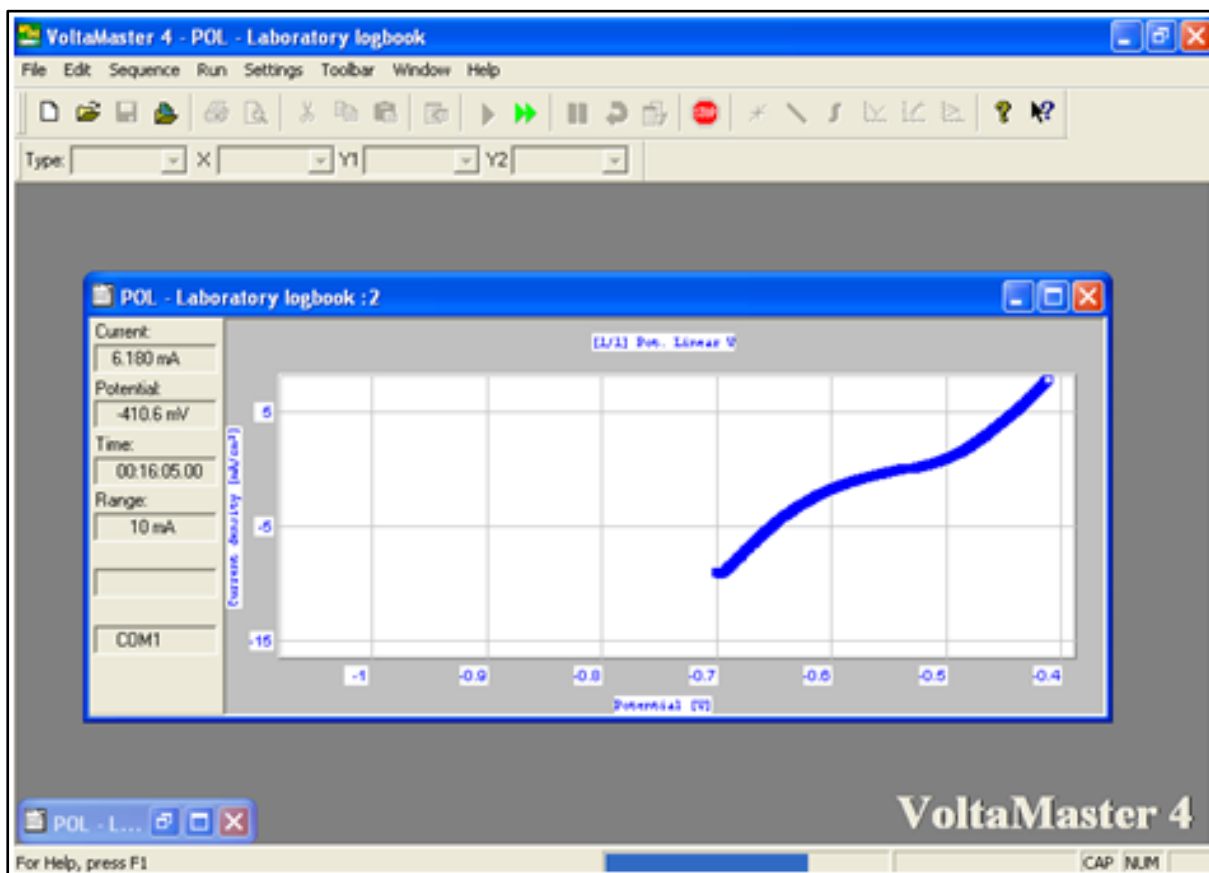


Figure 3-5 : Courbe de polarisation de l'acier API 5L X42 en milieu acide chlorhydrique 0.1 M (pendant l'essai) [8]

3.2.2 Résistance de polarisation R_p

La résistance de polarisation, R_p , est déterminée par l'inverse de la pente correspondant à la partie linéaire de la courbe $i = f(E)$ au voisinage de E_{corr} .

La détermination de R_p est basée sur un balayage de potentiel avec une vitesse $dE/dt = 0,2 \text{ mV/s}$ de $E_{\text{initial}} = -10 \text{ mV}$ par rapport à E_{corr} à $E_{\text{final}} = +20 \text{ mV}$ par rapport à E_{initial} . R_p est calculée en trouvant la meilleure régression linéaire.

La figure 3-6 représente une polarisation au voisinage de E_{corr} pour déterminer R_p de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 0.1 M.

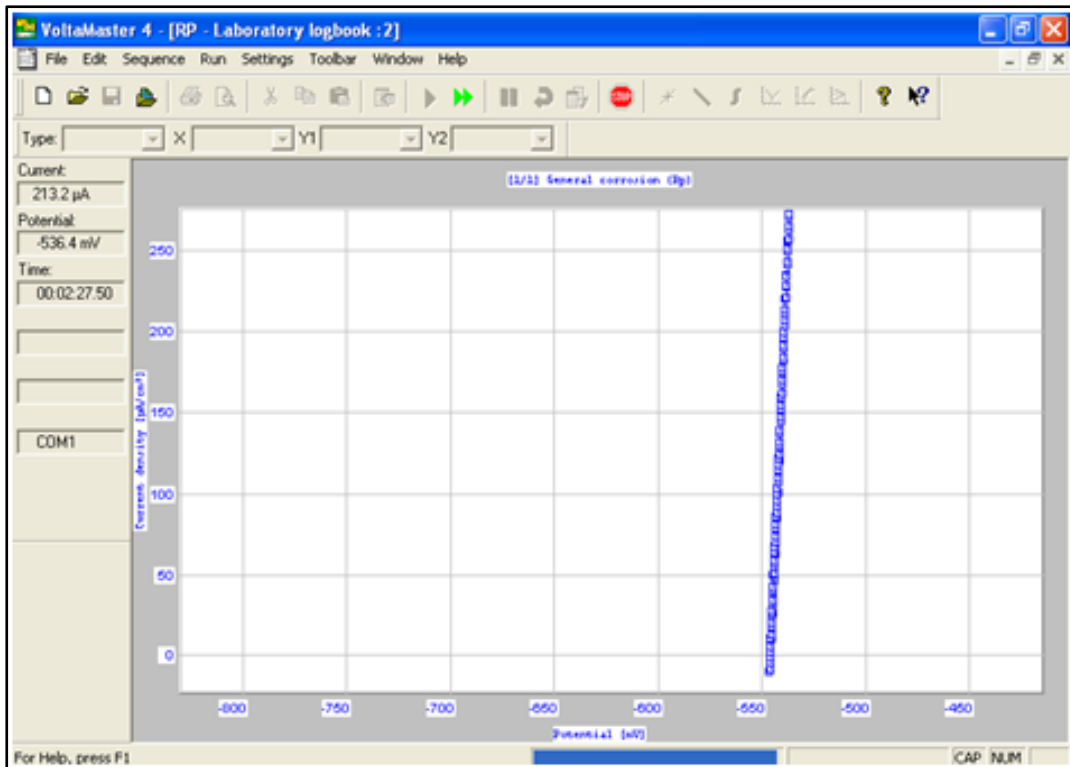


Figure 3-6 : Polarisation de l'acier API 5L X42 en milieu acide chlorhydrique 0.1 M, au voisinage de potentiel de corrosion (pendant l'essai) [8]

3.2.3 Voltamétrie cyclique

Cette méthode est très voisine de la polarisation potentiodynamique. Le balayage de potentiel s'effectue initialement de la même manière, mais arrivé au potentiel final, E_{fin} , il est inversé et le demi-cycle "retour" est effectué à une vitesse v' qui peut être égale ou différente de celle, v , du demi-cycle aller.

La voltamétrie cyclique est très utile pour étudier la réversibilité des couples redox et la vitesse des réactions chimiques couplées. Parfois la Voltamétrie cyclique permet d'identifier le mécanisme réactionnel, mais en corrosion, ces critères ont une utilité limitée.

La figure 3-7 représente la voltamétrie cyclique de l'acier API 5L X42 en milieu HCl 1M, (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique.

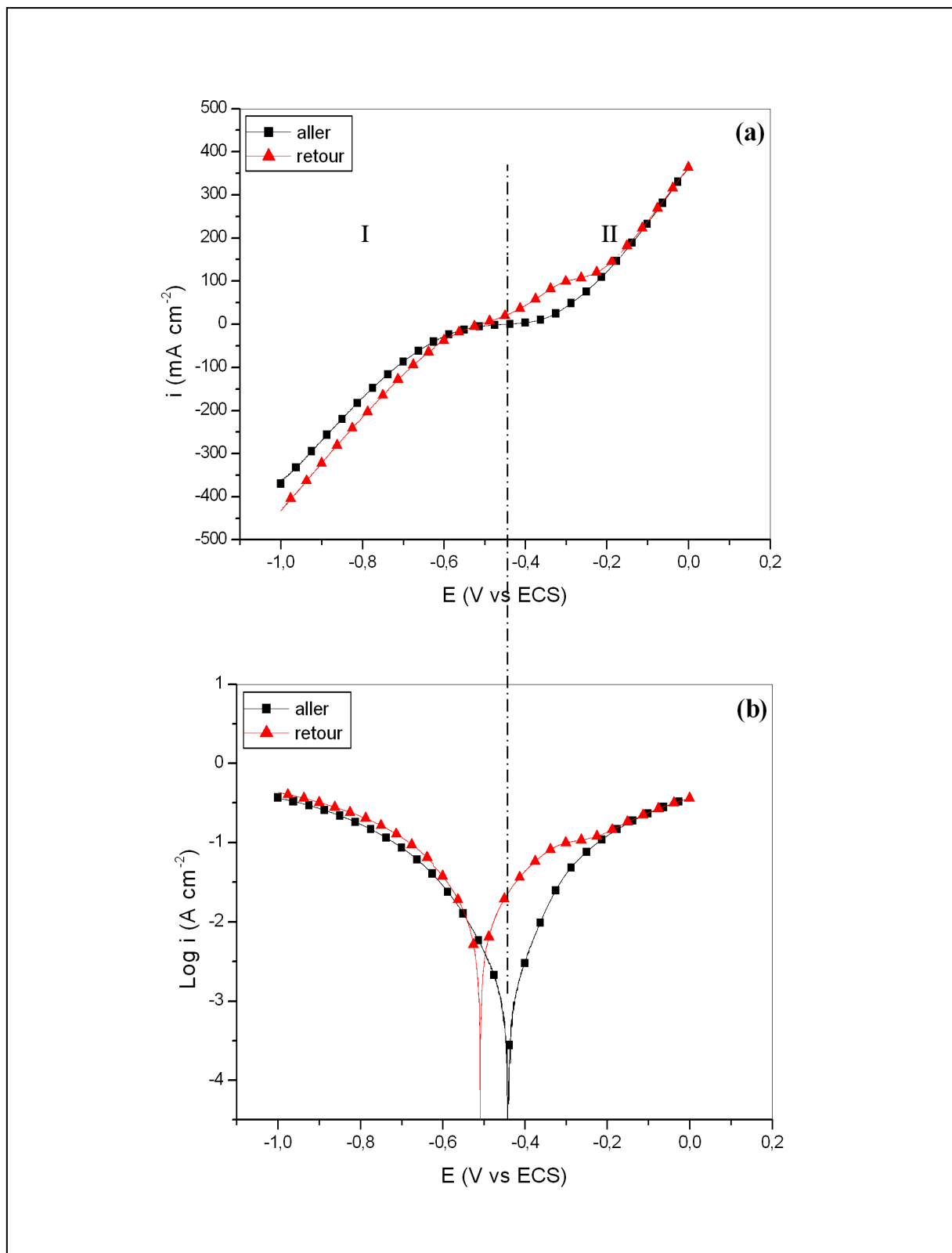


Figure 3-7 : : La voltamétrie cyclique de l'acier API 5L X42 en milieu HCl, (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique [8]

3.2.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique, ou SIE, est une technique utilisée depuis quelques décennies. L'intérêt et la quantité des informations qu'elle apporte dans l'étude des mécanismes réactionnels qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte sont grands. Cependant, la technique est limitée à la mesure de grandeurs globales (courant ou potentiel).

La figure 3-8 représente le diagramme de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu acide chlorhydrique 0.1 M (pendant l'essai).

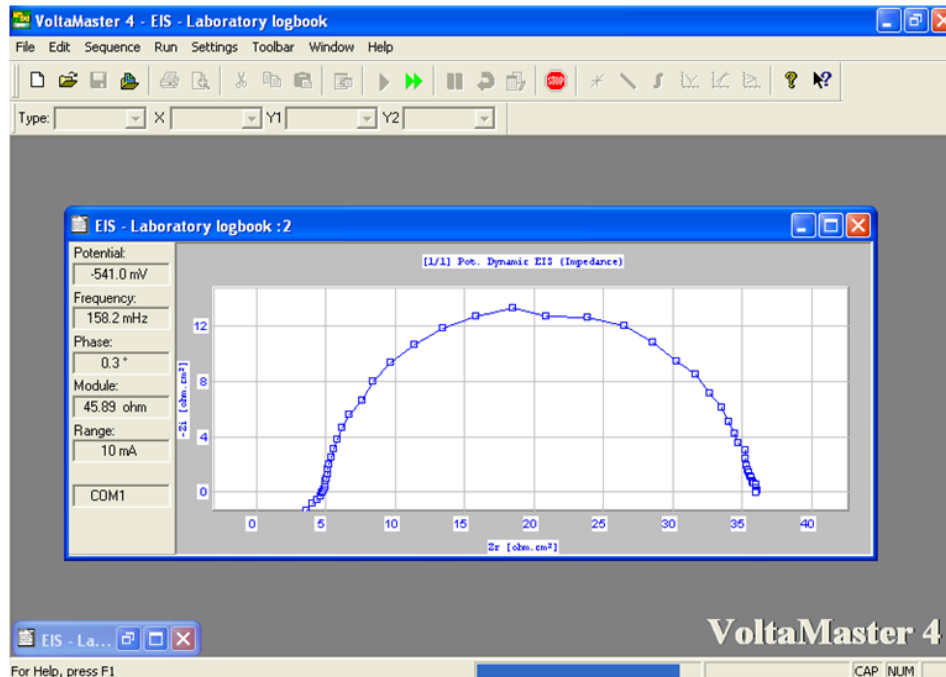


Figure 3-8 : Diagramme de Nyquist de l'acier API 5L X42 en milieu acide chlorhydrique 0.1 M (pendant l'essai) [8]

3.3 Méthodes d'impédance

3.3.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est largement utilisée pour l'étude de la corrosion des matériaux non revêtus ou pour mesurer le pouvoir protecteur de revêtement organique. Pour les métaux non revêtus plusieurs travaux sont consacrés à ce sujet, nous pouvons les résumer simplement par le fait que [4]:

- Le spectre d'impédance conduit à l'élaboration d'un circuit électrique équivalent (CE).
- Parmi les éléments constitutants du CE, on distingue les composantes non faradiques et la capacité de double-couche.
- La limite à hautes fréquences de l'impédance faradique est associée à la résistance de transfert de charge, R_t . Cette résistance est la plus étroitement corrélée à la vitesse de corrosion.

Chapitre 3 : Cinétique électrochimique

- Aux basses fréquences apparait la contribution du processus faradique sous forme capacitive, inductive ou d'éléments disposant d'une distribution de fréquence (impédance de diffusion par exemple)

Spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la fréquence, peuvent être représentées soit dans le plant *Bode*, sous la forme de deux courbes :

- log du module de Z -log de la fréquence.
- phase-log de la fréquence.

soit sous la forme paramétrée en fréquence, dans le plan complexe dit de *Nyquist* :

- partie réelle-opposée de la partie imaginaire.
- Dans le plan de *Nyquist*, chaque élément de circuit simple (résistance-condensateur ou résistance-self inductance en parallèle) engendre un lieu géométrique, ou diagramme d'impédance, semi-circulaire comme on le voit sur la figure 3-9 [4].

Le diagramme de Nyquist obtenu comprend un (ou plusieurs) demi-cercle (s) dont l'écart à l'origine indique la résistance de l'électrolyte R_s et l'amplitude indique la résistance de transfert de charge R_t .

Z_{Re} et Z_{Im} sont la partie réelle et imaginaire de l'impédance Z mesurés expérimentalement.

$$Z = Z_{Re} + Z_{Im}$$

Equ 3-26

La mesure d'impédance offre la possibilité de débarrasser les valeurs de R_p brutes de leur composante parasite R_s . Cette correction du terme ohmique est de première importance dans les milieux peu conducteurs.

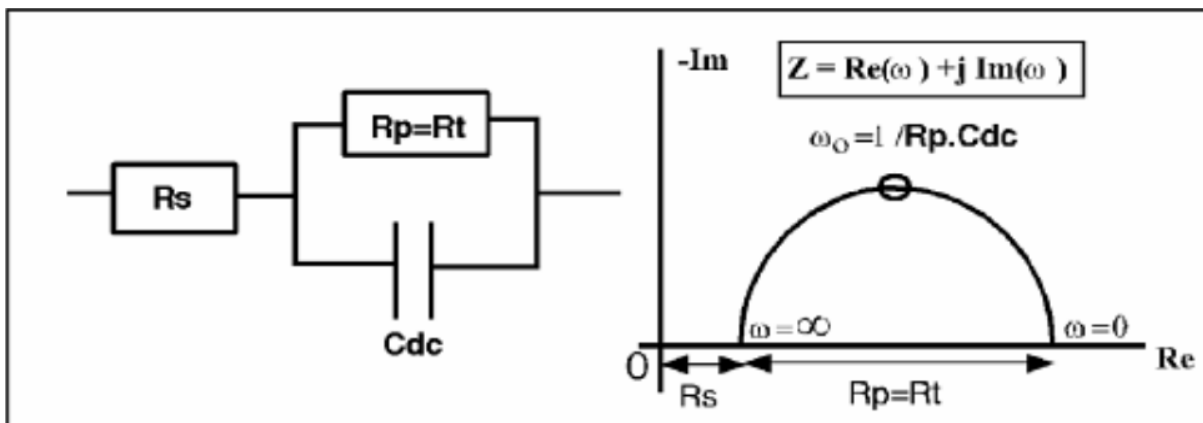


Figure 3-9 : Circuit comprenant la résistance de la solution R_s , en série avec l'ensemble (résistance de polarisation R_p , ici confondue avec la résistance de transfert de charge R_t , en parallèle sur la capacité de double couche C_{dc}). Représentation dans le plan de Nyquist des variations de son impédance [4]

➤ *Impédance, résistance de polarisation et résistance de transfert de charge*

On distingue deux cas :

- La cinétique de corrosion est entièrement fixée par les réactions de transfert de charge, dans ce cas, le calcul de la partie dite faradique de l'impédance se réduit à dériver la relation intensité-potentiel au point considéré. Elle s'identifie à toute fréquence à la résistance de polarisation R_p , laquelle résulte alors du seul transfert de charge, représenté dans le cas générale par une résistance R_t , ce cas est illustré sur la figure 3-9 On a donc $R_p = R_t$.
- D'autres facteurs, tels que le transport de matière, l'inhibition, la formation d'un film superficiels, le partage de la surface entre divers processus électrochimiques. Il est établi que l'impédance faradique comporte alors deux types de composantes de natures radicalement différentes.

Chapitre 4 : Passivation

4.1 Principe de passivation

La passivation représente un état des métaux ou des alliages dans lequel leur vitesse de corrosion est notablement ralentie par la présence d'un film passif naturel ou artificiel, par rapport à ce qu'elle serait en l'absence de ce film.

Grâce à la présence du film passif, la dissolution passive qui correspond à un certain potentiel est plus lente que la dissolution active. Elle dépend, entre autres, des propriétés du film, notamment de sa solubilité dans l'électrolyte.

La figure 4-1 illustre la courbe de polarisation linéaire et logarithmique de l'acier API 5L X42 en milieu H_2SO_4 . Le tableau 4-1 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues [8].

Table 4-1 : Les valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier API 5 L X42 en milieu H_2SO_4 à 35°C

| Milieu | E_{corr} (mV) | E_f (mV) | E_{pit} (mV) | I_{corr} ($\mu A/cm^2$) | I_{pass} ($\mu A/cm^2$) | -bc (mV/dec) | ba (mV/dec) | R_p (Ω) |
|-----------|--------------------|---------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|----------------|-----------------------|
| H_2SO_4 | -473 | 394 | 1137 | 2624 | 178 | 124 | 92 | 8,7 |

La zone I représente le domaine de dissolution active, La cinétique de corrosion est entièrement fixée par les réactions de transfert de charge. Lorsque le courant imposé augmente, il se forme sur l'acier un film qui est en majorité $FeSO_4$ (zone II) et le courant diminue. A partir de certaine valeur de potentiel ($E_f = 394$ mV/ECS), on observe une chute brusque de la densité de courant ($I_{pass} = 178 \mu A/cm^2$) (zone III). Pour cette valeur, le film de $FeSO_4$ s'est dissout et il est remplacé par un autre film passif qui est stable. Le potentiel de Flade E_f correspond au potentiel de formation du film passif. Le courant varie peu avec le potentiel. Ensuite, au-delà d'une certaine valeur appelée potentiel de piqure (E_{pit}), le courant augmente à nouveau rapidement. Le film passif, devenu instable à ce potentiel, est dissous et sa protection disparaît. C'est le domaine transpassif (zone IV).

La courbe de polarisation de l'acier API 5L X42 en milieu H_2SO_4 1M comporte donc trois domaines de potentiel :

- le domaine actif,
- le domaine passif,
- le domaine transpassif.

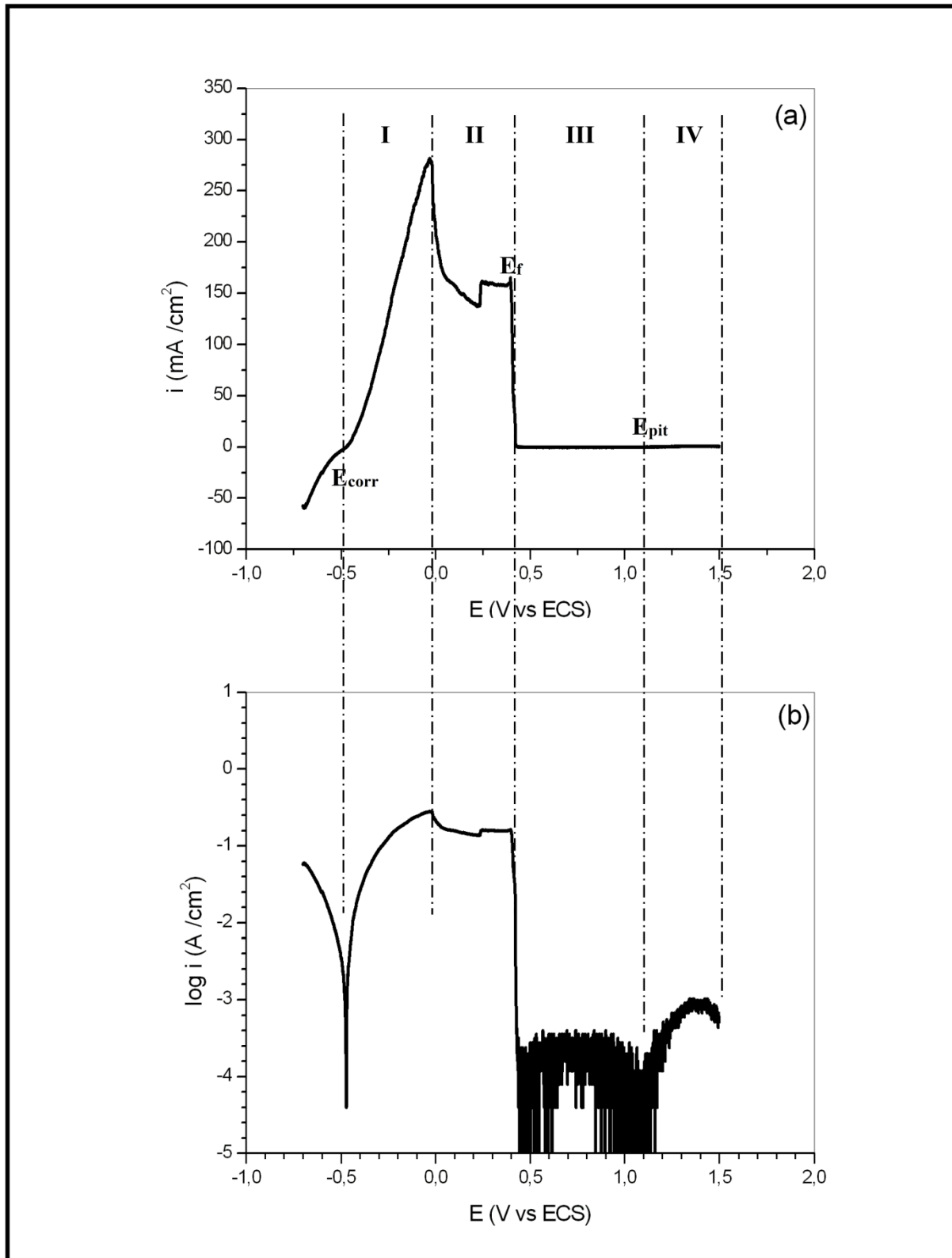


Figure 4-1 : Courbes de polarisation de l'acier API 5 L X42 en milieu H₂SO₄ à 35°C, (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique [8]

La passivation d'un métal n'a lieu que si son potentiel dépasse le potentiel de Flade (passivation) $E > E_f$. On peut atteindre cette condition de deux façons :

- par polarisation anodique (passivation imposée),
- par réaction d'un oxydant (passivation spontanée).

Si le potentiel de corrosion d'un métal se situe dans le domaine actif, $E_{COR} < E_f$, la passivation n'a pas lieu. Pour passer le métal, il faut lui imposer un potentiel anodique $E > E_f$, en le branchant comme anode dans une cellule électrochimique. Dans ce cas, le métal perd généralement sa passivité dès qu'on déclenche le circuit électrique.

Si le potentiel de corrosion d'un métal se situe dans le domaine passif, la passivation spontanée a lieu.

4.2 Alliages passivables

Les métaux passifs possèdent en surface une couche mince d'oxyde, le film passif, qui sépare le métal de l'électrolyte, contrairement aux métaux actifs, qui conservent un contact direct avec la solution. La plupart des métaux et des alliages résistant bien à la corrosion sont à l'état passif. Au total, les métaux et alliages réellement utilisés pour leur passivité se limitent aux aciers inoxydables, aux alliages d'aluminium, de nickel, de titane et de zirconium, au niobium et au tantale.

Pour tous ces alliages, les principes généraux gouvernant les phénomènes de corrosion et de passivité restent toujours les mêmes. Cependant, si les lois électrochimiques sont les mêmes, les circonstances sont différentes pour chaque famille d'alliages. Les paramètres critiques sont ainsi rarement les mêmes d'une famille d'alliages à l'autre, et les critères de bonne résistance sont de ce fait différents. On peut même dire, à la limite, que dans la lutte contre la corrosion, il existe un mode de raisonnement propre à chaque famille d'alliages [9].

4.2.1 Usage général et usages particuliers

La sévérité d'un milieu corrosif dépend, on le sait, de très nombreux paramètres. Néanmoins, on peut en général retenir les quatre paramètres principaux suivants, à savoir le pH, la présence de chlorures (ou d'autres halogénures), le pouvoir oxydant et la température.

➤ *Usage général*

Les aciers inoxydables et les alliages d'aluminium sont les deux grandes familles d'alliages passivables à usage général. Ces deux familles sont extrêmement vastes. Dans

chacune d'elles, toutes les nuances d'alliages ne sont d'ailleurs pas nécessairement à usage général. Certaines nuances ont des usages extrêmement spécifiques, et nous n'en parlerons pas. Nous nous attacherons, au contraire, à donner une vue générale de chaque famille.

- Aciers inoxydables

L'appellation d'acier inoxydable est une appellation normalisée, définissant des alliages à base de fer comportant plus de 11 à 12 % de chrome (la limite varie suivant les normes nationales). La résistance à la corrosion des aciers inoxydables repose fondamentalement sur la présence d'éléments d'alliages en solution solide, essentiellement chrome, nickel et molybdène. La résistance à la corrosion est toujours une des finalités principales des aciers inoxydables, même si elle s'accompagne parfois d'autres préoccupations.

Les aciers inoxydables ont un domaine de passivité extrêmement large s'étendant à température ambiante depuis des pH inférieurs à 2 à 3 jusqu'aux milieux alcalins concentrés. L'acidité et la présence de chlorures sont alors les deux paramètres fondamentaux, car ils déterminent le type de la corrosion éventuelle, c'est-à-dire la nature du risque de corrosion.

- Alliages d'aluminium

La famille des alliages d'aluminium s'articule selon un schéma totalement différent de la famille des aciers inoxydables. Tout d'abord, l'élément fondamental de la résistance à la corrosion est cette fois le métal de base, et non plus les éléments d'alliages. Par exemple, pour l'aluminium non allié (série 1 000), la résistance à la corrosion est d'autant meilleure que la pureté du métal est plus élevée. Ensuite, la résistance à la corrosion n'est, dans l'ensemble, pas très différenciée. Il en résulte que, pour un très grand nombre d'alliages, la justification de leur existence ou de leur emploi n'est pas la résistance à la corrosion mais une toute autre propriété : propriété d'emploi comme la conduction thermique ou électrique, les caractéristiques mécaniques, la densité (en réalité le rapport résistance/densité), ou encore propriété de mise en œuvre comme l'aptitude au filage, au moulage, au soudage, au polissage, à la gravure, à l'anodisation, etc. Dans les alliages pour anodes sacrificielles, la fonction recherchée est même, à l'inverse, la dissolution du métal. Enfin, les éléments d'alliages sont présents à la fois en solution solide et sous forme de précipités de phases intermétalliques. Pour certains alliages, et en particulier pour les alliages à haute résistance des séries 2 000 et 7000, il en résulte que la résistance à la corrosion est intimement liée à l'état métallurgique de l'alliage, et donc aux caractéristiques mécaniques correspondantes.

L'aluminium est un métal amphotère, et donc capable de se dissoudre à la fois en milieu acide, sous forme de cation Al^{3+} , et en milieu alcalin sous forme d'anion AlO_2^- . Il en résulte

que, d'une manière générale, la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium se limite aux milieux neutres ou très proches de la neutralité ($4 < \text{pH} < 9$).

Dans ces milieux, les alliages d'aluminium sont naturellement passifs. Toutefois, en présence de chlorures (ou d'autres halogénures), les alliages d'aluminium peuvent eux aussi subir divers types de corrosion localisée, tels que corrosion par piqûres, corrosion intergranulaire, corrosion sous tension.

➤ *Usages particuliers*

Dans cet immense ensemble représenté par les variations de quatre paramètres (le pH, la présence de chlorures (ou d'autres halogénures), le pouvoir oxydant et la température), les conditions d'emploi les plus extrêmes sont rarement rencontrées, et elles ne sont de toute manière accessibles qu'à un nombre relativement restreint d'alliages. Il s'agit donc typiquement d'usages particuliers. Ces usages particuliers doivent être étudiés cas par cas, en fonction des objectifs et des contraintes spécifiques propres à chaque situation. Ces usages particuliers correspondent en général à des milieux relativement bien définis (exemple de la filière électronucléaire : eau à 300 °C des circuits primaires ou secondaires, milieux nitriques concentrés et chauds du retraitement des combustibles irradiés). Les propriétés de résistance à la corrosion peuvent alors être caractérisées directement par les limites d'emploi des matériaux, limites exprimées par exemple en termes de température ou de concentration maximales. Ces usages particuliers sont souvent ceux où les tables de corrosion s'avèrent à la fois les plus utiles, et les plus faciles à utiliser. Ce sont aussi ceux pour lesquels les systèmes experts ont été développés en premier.

Les principaux matériaux passivables à usage particulier sont :

- Les alliages de nickel (Milieux chlorurés, Milieux acides concentrés et chauds, et Milieux alcalins concentrés et chauds)
- Les alliages de titane (industries du chlore, implants chirurgicaux et industries alimentaire)
- Les alliages de zirconium (les centrales électronucléaires)
- Le Niobium (alliages réfractaires et d'alliages supraconducteurs)
- Le tantale (industrie de l'acide sulfurique, industrie des halogènes, industrie des métaux précieux et chirurgie et industrie pharmaceutique)

Chapitre 5 : Les différentes formes de corrosion

5.1 Les différentes formes de corrosion aqueuse et leurs mécanismes

Les manifestations de corrosion peuvent en principe être subdivisées en deux groupes : les pertes par corrosion soit *localisée* soit *uniforme* [10].

Si les pertes par corrosion sont uniformes, la vitesse de corrosion moyenne est identique en tout point de la surface du matériau. Ceci présuppose que la surface soit homogène et qu'il n'y ait pas de gradient de concentration dans le milieu.

Des dommages localisés, limités à certains points, sont bien plus dangereux. Leurs points de départ sont des variations de la concentration d'électrolytes, les inhomogénéités des surfaces et la présence d'agrégats de micro-organismes.

L'origine de la corrosion peut être de nature chimique, électrochimique ou physique. Figure 5-1 [10].

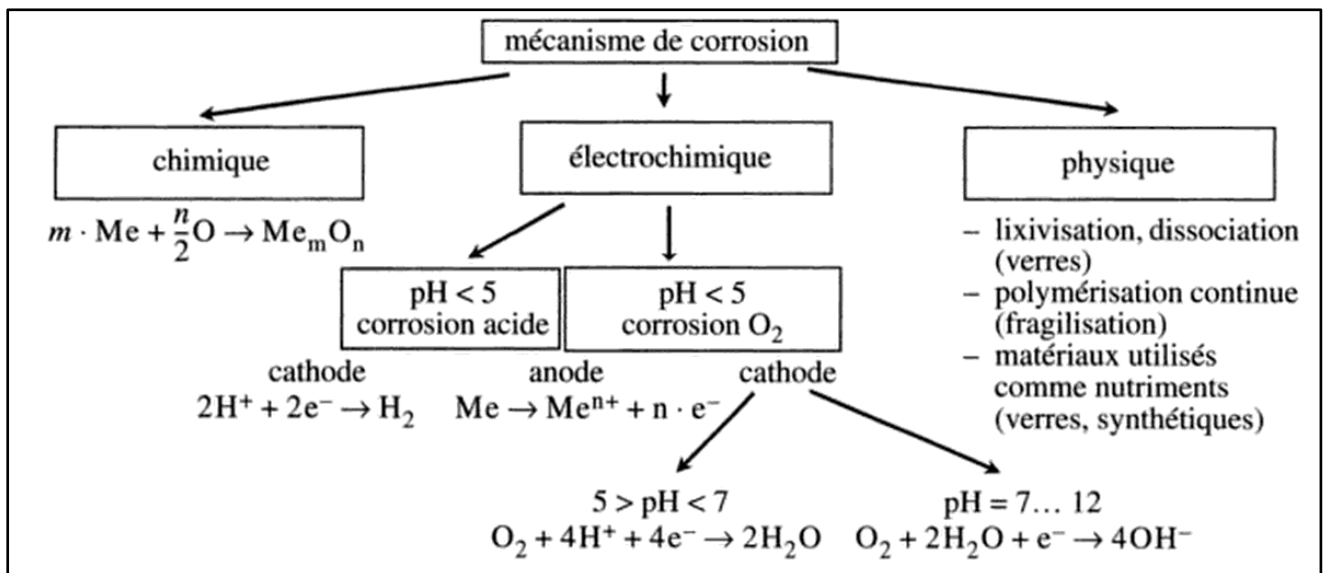


Figure 5-1 : mécanisme de corrosion [10]

5.1.1 Corrosion uniforme

C'est la forme la plus classique et la plus visible, et souvent la plus spectaculaire, mais pas toujours la plus importante au niveau économique et/ou sécuritaires. Elle se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques élémentaires qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée. Elle se traduit par une diminution d'épaisseur (exprimée en perte d'épaisseur par unité de temps ou en perte de masse par unité de surface et par unité de temps) si les produits de corrosion sont solubles dans le milieu environnant [11]. La figure 5-2 illustre la corrosion uniforme [12].

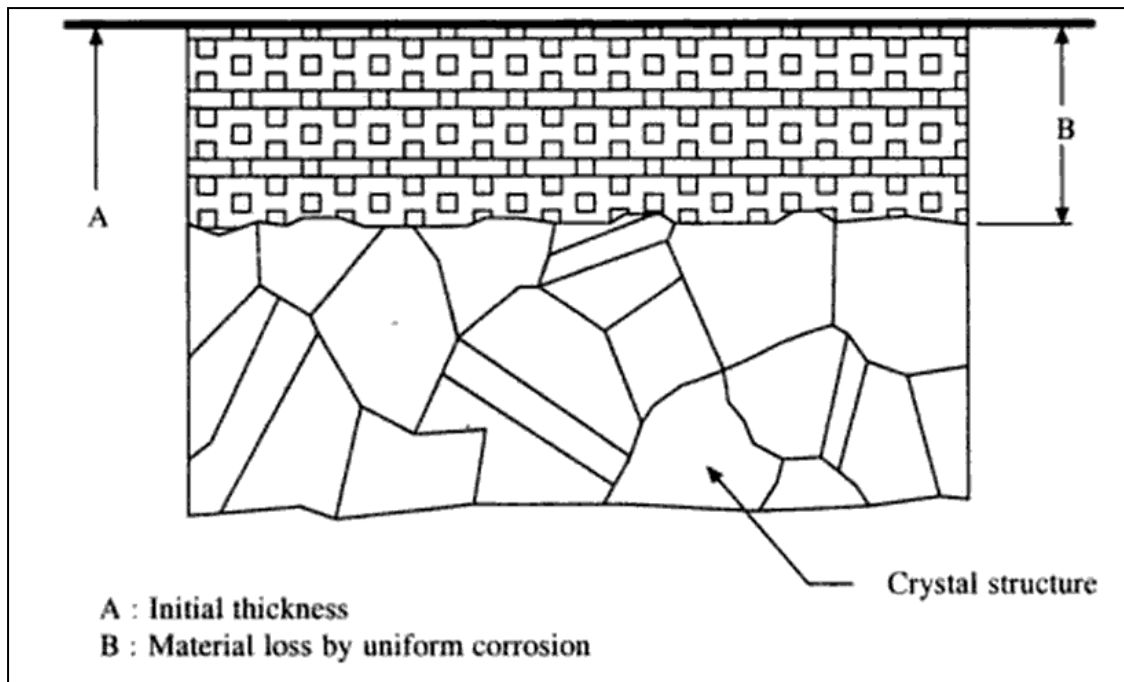


Figure 5-2 : Illustration schématique de la corrosion uniforme [12]

5.1.2 Corrosion localisée

➤ *Corrosion par piqûres*

Elle est produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince (ce qui est typiquement le cas des alliages passivés tels que les aciers inoxydables par exemple). Ce type de corrosion se traduit par l'apparition de piqûres (c'est-à-dire de cavités), progressant à partir de la surface du métal. Ce phénomène concerne une grande variété de matériaux (aciers, aciers inoxydables, alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre) ; il se produit souvent en présence de paramètres aggravants tels que les chlorures et n'engendre que de faibles pertes de masse, mais peut parfois conduire à des perforations rapides. La figure 5-3 présente la morphologie des piqûres de l'acier inoxydable 304 [13].

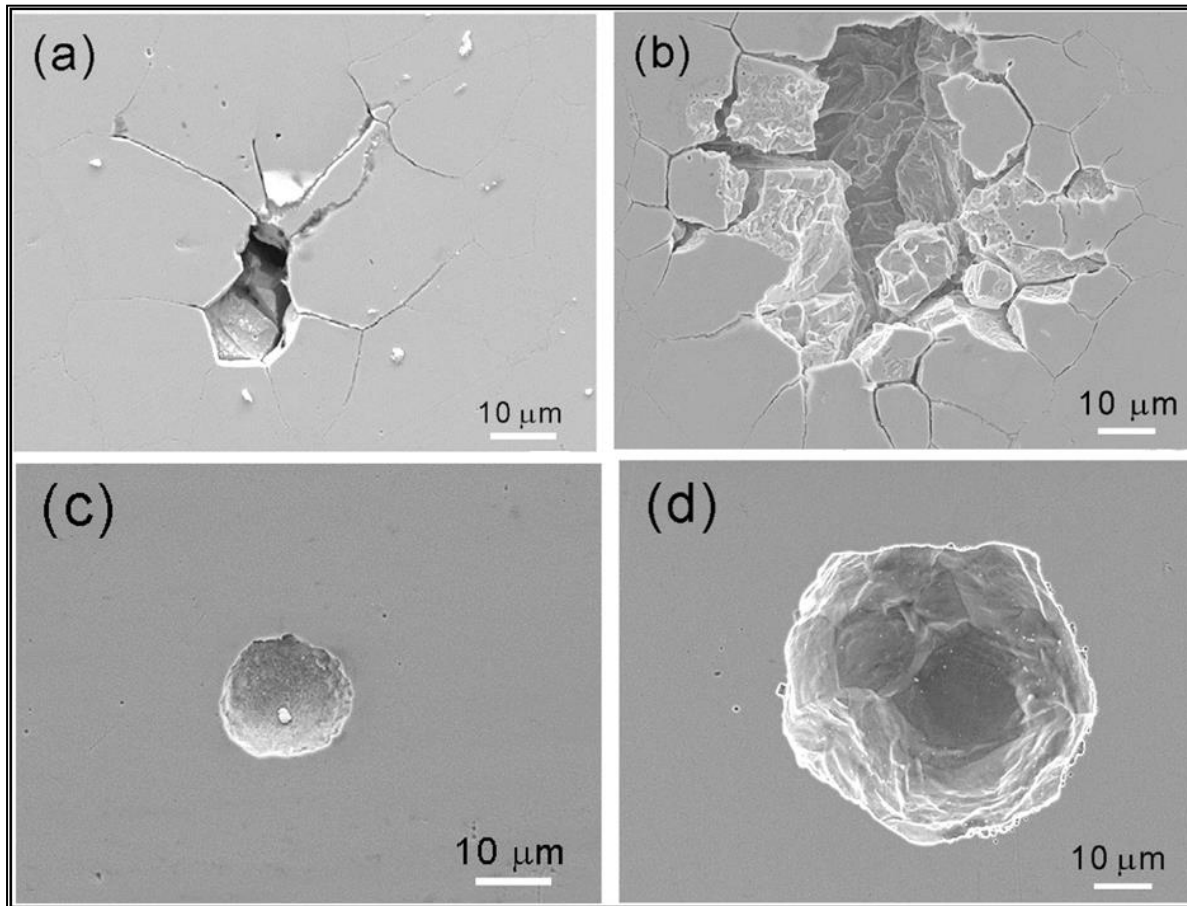


Figure 5-3 : Morphologie des piqûres de l'acier inoxydable 304 [13]

➤ **Corrosion caverneuse**

Elle est associée à la présence d'une ouverture étroite (joints, interstices, dépôts), c'est-à-dire une zone confinée avec un faible volume d'eau et une vitesse d'écoulement proche de zéro. Ce phénomène concerne tous les matériaux. Ce phénomène induit une différence d'accessibilité d'oxygène et/ou d'autres formes chimiques entre deux parties d'une structure, créant une pile de corrosion.

Exemple : les alliages passivables en milieu chloruré, Figure 5-4 [11].

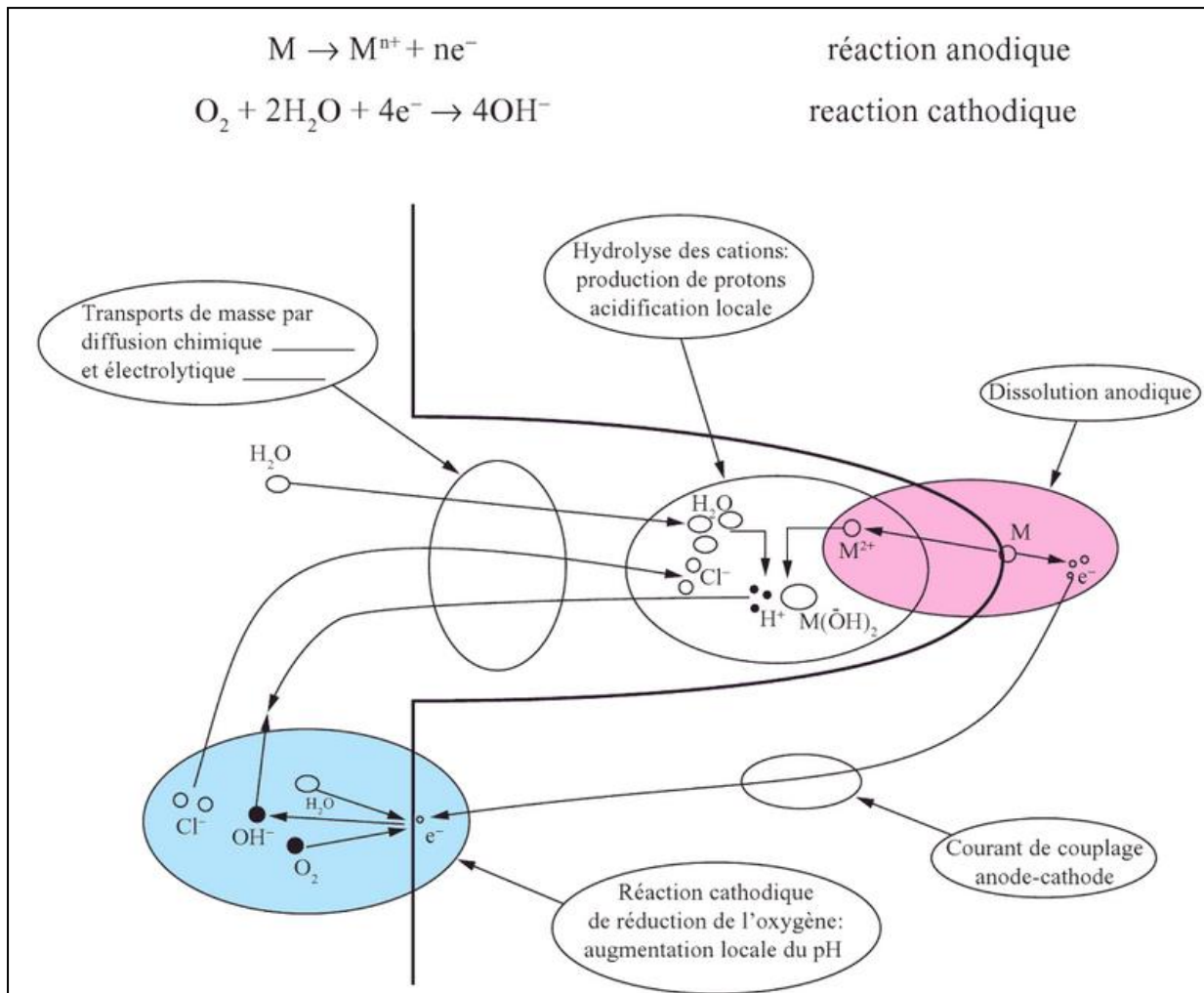


Figure 5-4 : Corrosion caverneuse des alliages passivables en milieu chloruré et processus responsables de l'acidification dans la crevasse [11]

➤ **Corrosion inter-granulaire**

Elle est une attaque sélective aux joints de grains ou à leur voisinage immédiat, alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants. La figure 5-5 [14] illustre ce type de corrosion.

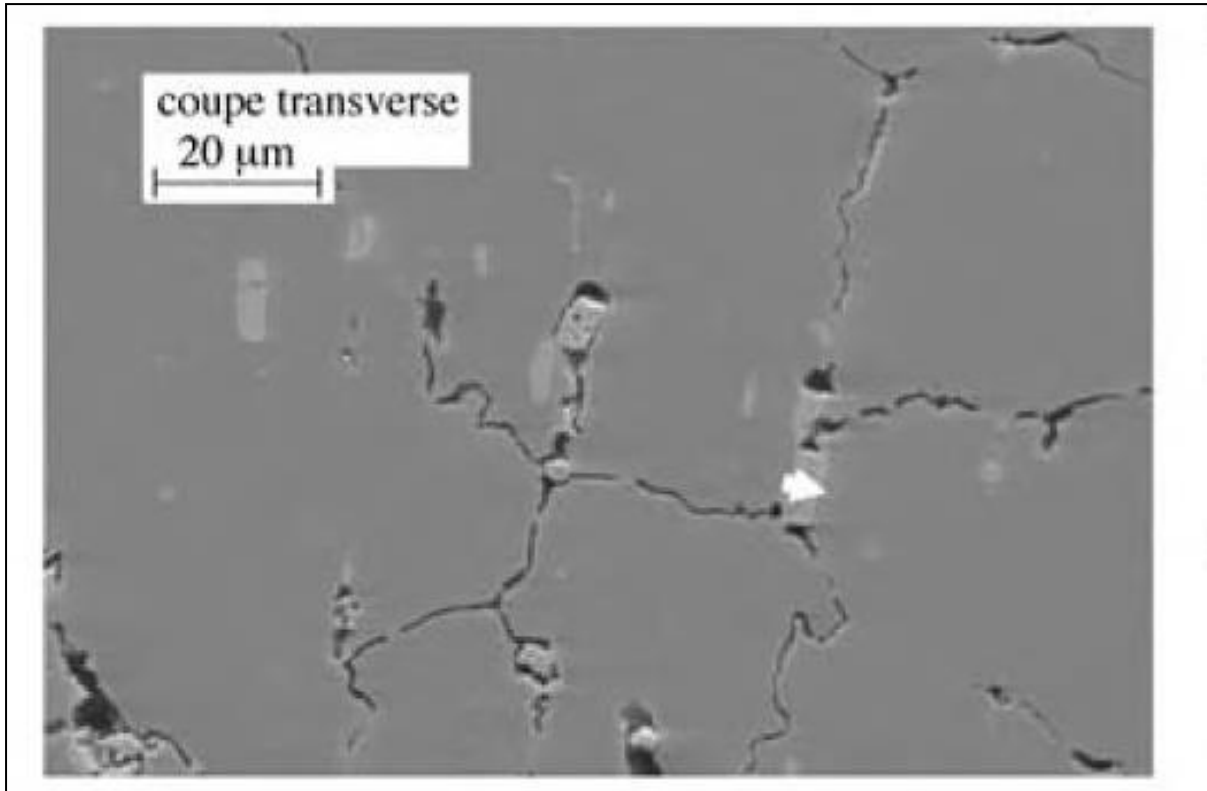


Figure 5-5 : Image MEB d'une coupe transversale montrant la corrosion intergranulaire [14]

➤ ***Corrosion sous contrainte***

Elle résulte de l'action commune de la corrosion et d'une contrainte mécanique (déformation du métal sous l'effet de contraintes appliquées ou résiduelles). Ce phénomène concerne un grand nombre de matériaux, notamment passivables dont le film protecteur se rompt localement sous l'action des contraintes, entraînant alors une corrosion localisée.

Exemple : corrosion sous contrainte d'une pipe. Figure 5-6 [15].

➤ ***Corrosion galvanique***

Cette forme de corrosion est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie. C'est une des formes de corrosion les plus fréquentes en milieu aqueux. Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique (réduction de l'oxydant) sont distinctes. Cette localisation des réactions est essentiellement liée à une hétérogénéité provenant du métal, du milieu ou des conditions physico-chimiques à l'interface. Figure 5-7 [16].

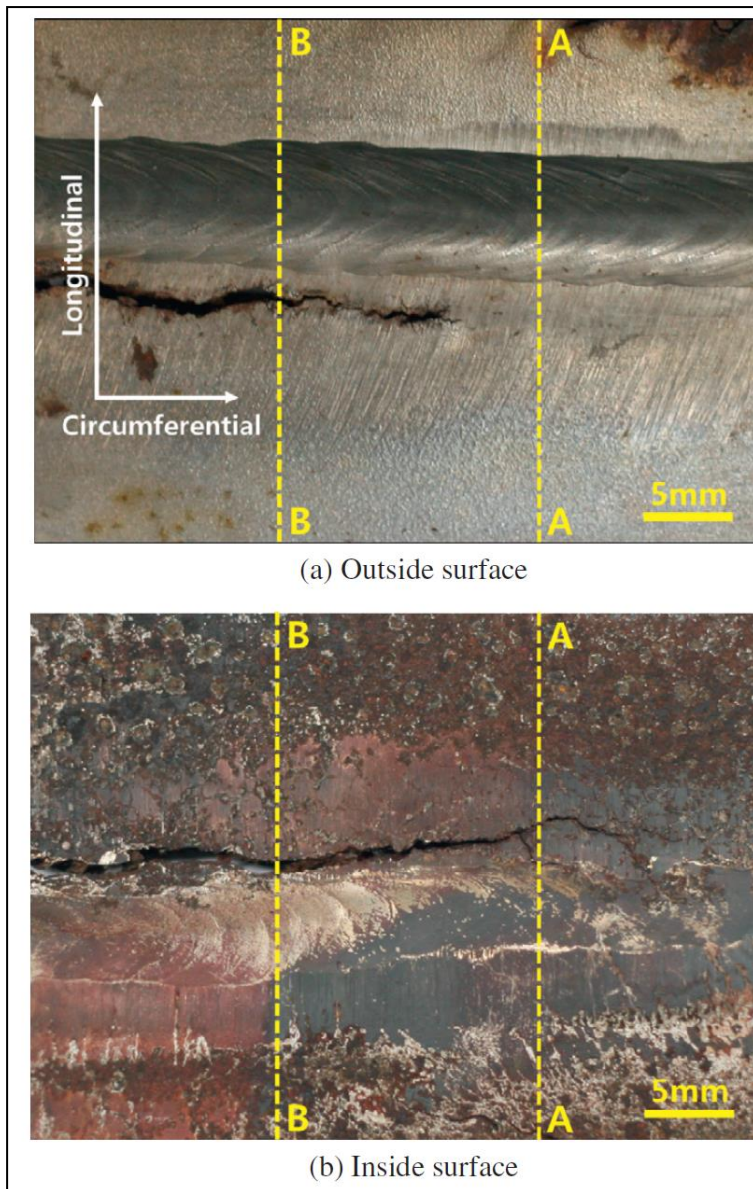


Figure 5-6 : Corrosion sous contrainte d'une pipe en acier (a) surface extérieure, (b) surface intérieure [15]

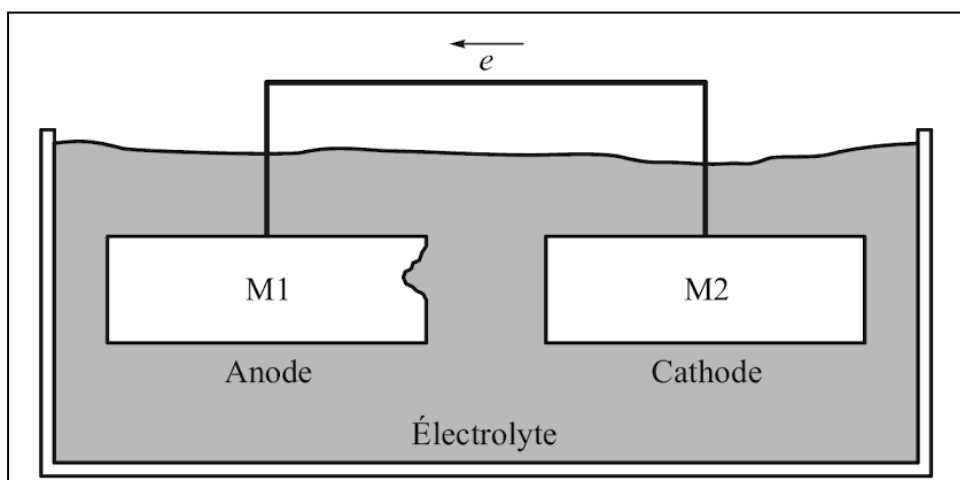


Figure 5-7 : corrosion galvanique entre deux métaux M1 et M2 [16]

➤ *Corrosion sélective*

Elle correspond à une oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse (dont les différents constituants réagissent en proportion différente de leur teneur).

Exemple : la dézincification du laiton et la corrosion graphitique d'une fonte à graphite lamellaire. Figure 5-8 [17].

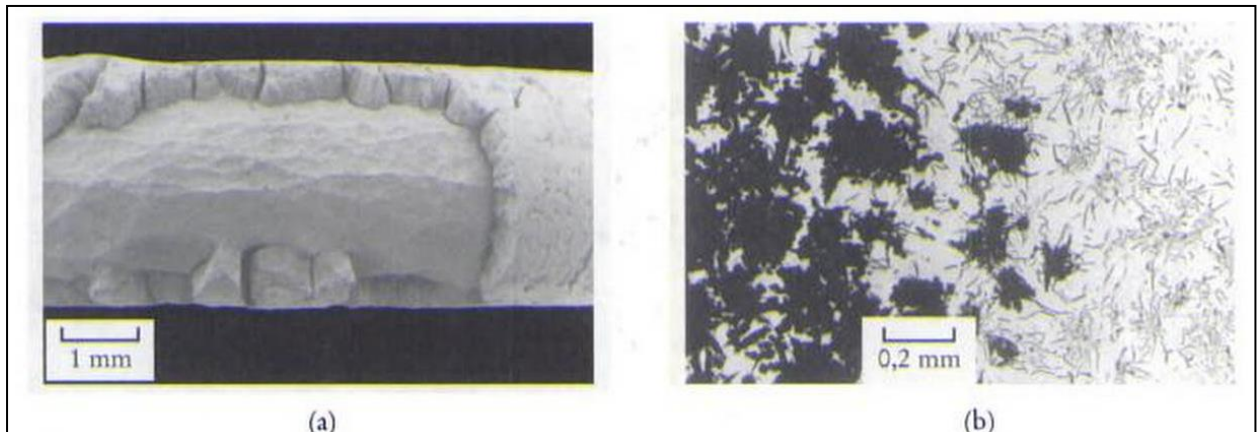


Figure 5-8 : (a) dézincification d'une tige de laiton ayant séjourné douze ans dans l'eau, (b) corrosion graphitique d'une fonte à graphite lamellaire [17]

➤ *Corrosion-érosion*

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

Exemple : coude de la sortie d'un refroidisseur. Figure 5-9 [18].

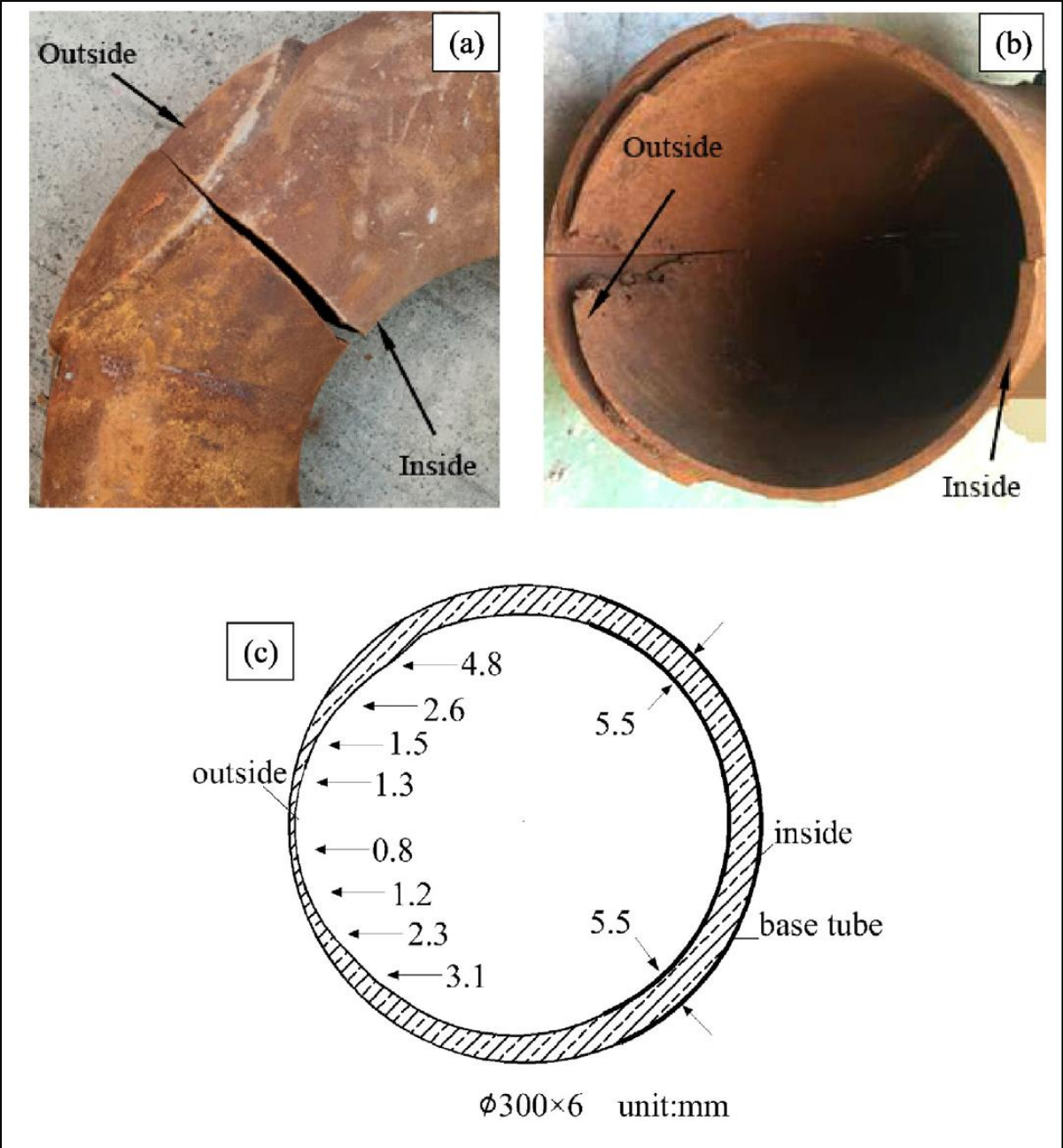


Figure 5-9 : Photos du coude de la sortie d'un refroidisseur, (a) photo extérieur du coude, (b) photo intérieur du coude, (c) croquis de la défaillance [18]

Chapitre 6 : Protection contre la corrosion

A travers les chapitres précédents, on constate que la corrosion des matériaux et alliages est un phénomène complexe du fait que de nombreux paramètres et facteurs y sont actifs. Ils conditionnent les modes et les formes de la corrosion. Ces paramètres liés à l'ensemble de système :

matériau/surface/milieu

Ce qui suggère en pratique, que la prévention et lutte contre la corrosion peut se faire par action sur l'un des trois paramètres de ce système.

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement.

La protection contre la corrosion comprend les méthodes suivantes :

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

6.1 Alliages et domaines d'emploi

6.1.1 Les aciers inoxydables

Ce sont des alliages fer-chrome contenant au moins 12% de chrome dont la structure dépend des éléments d'addition : ainsi, le nickel (élément gammagène) 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.

➤ *Domaines d'utilisation*

- *Équipements pour l'industrie* : Les équipements pour les industries chimiques/pétrochimiques, agroalimentaires et pharmaceutiques sont pour l'essentiel des appareils chaudronnés travaillant généralement à la pression atmosphérique mais qui, dans le cas des réacteurs, peuvent être soumis à des pressions élevées.
- *Électroménager, ménager et coutellerie* : Ce vaste domaine du ménager et de l'électroménager (appareils électroménagers, ustensiles ménagers, platerie, couverts) n'est pas homogène en termes de choix de nuance. Par contre, quelle que soit la nuance retenue, elle devra présenter un état de surface permettant un lavage facile afin d'éviter tout risque de rétention d'origine bactérienne. Dans le domaine de la coutellerie, la qualité de coupe de la lame est l'élément déterminant.
- *Industrie automobile* : Il s'agit du système d'échappement, de décoration, d'organes de sécurité et d'éléments de structure.
- *Industrie des transports terrestres et maritimes* : Il s'agit des wagons et voitures ferroviaires, des conteneurs citernes et citernes routières, et des conteneurs frigorifiques
- *Tubes* : Pour les tubes destinés au transport de fluides, les tubes destinés à la décoration, les tubes pour applications structurales et les tubes destinés à équiper des échangeurs de chaleur.
- *Bâtiment* : Il s'agit d'un très vaste domaine dans lequel l'acier inoxydable est utilisé aussi bien à l'extérieur (couverture, murs rideaux, entrées d'immeubles, mobilier urbain) qu'à l'intérieur des immeubles (décoration, escaliers mécaniques, cage d'ascenseurs, escaliers).

6.1.2 Les alliages de cuivre

Le cuivre résiste bien à la corrosion dans l'eau de mer, l'eau douce froide ou chaude. 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 pompes 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-aluminums.

6.1.3 Les alliages d'aluminium

L'aluminium est un métal très actif qui 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, de sulfures, et de fréons. Il faut éviter de l'employer dans les acides forts et les milieux caustiques, le mercure et ses sels, l'eau de mer ou l'eau contenant des métaux lourds comme le fer ou le cuivre.

➤ *Domaines d'utilisation*

70 % du tonnage d'aluminium correspondent à quatre types d'applications seulement :

- Transport (20 %) : matériels volants : (80 % de la masse d'un avion civil est en aluminium) et matériels roulants (blocs moteurs d'automobiles, roues, radiateurs, TGV, métro) ;
- Emballage (20 %) : matériau léger, non toxique, résistant à la corrosion et recyclable (boîtes boisson, boîtes de conserves) ;
- Bâtiment (20 %) : légèreté, inaltérabilité, esthétique, avec ou sans anodisation (bordages, fenêtres, portes) ;
- Electricité (10 %) : conductibilité (câbles électriques).

6.1.4 Les alliages de nickel

Le nickel résiste bien aux milieux caustiques (soude, potasse...). 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 :

➤ *Domaines d'utilisation*

Les alliages de nickel sont des matériaux chers et ils ne sont naturellement employés que lorsqu'aucun matériau moins cher ne donne satisfaction. On distingue ainsi schématiquement trois domaines d'emploi :

- Milieux chlorurés
- Milieux acides concentrés et chauds
- Milieux alcalins concentrés et chauds

6.1.5 Le titane

Comme l'aluminium, il doit sa résistance à la formation d'un oxyde protecteur (TiO_2). Il est très utilisé en aéronautique et dans l'industrie en présence d'eau de mer, d'acide nitrique, de solutions oxydantes (FeCl_3 , CuSO_4), et d'hypochlorites.

➤ *Domaines d'utilisation*

Le titane et ses alliages sont employés essentiellement pour leur résistance à la corrosion localisée en milieux chlorurés. En dehors de ces milieux chlorurés, il existe néanmoins certains emplois spécifiques bien définis du titane comme par exemple :

- Dans l'acide nitrique concentré et chaud, où le titane résiste jusqu'à la température d'ébullition pour les concentrations inférieures à 30 % ou supérieures à 60 % ;
- Pour la construction des cathodes dans l'affinage électrolytique du cuivre.

Les milieux chlorurés englobent au contraire un très vaste ensemble d'utilisations les plus diverses :

- Industries du chlore, et en particulier anodes pour l'électrolyse du chlorure de sodium ;
- Eau de mer (tubes de condenseurs, échangeurs à plaques, dessalement) ;
- Chimie de synthèse (utilisant des chlorures métalliques comme catalyseurs) ;
- Papeterie (blanchiment au bioxyde de chlore) ;
- Industries alimentaire, photographique, etc. ;
- Implants chirurgicaux.

6.1.6 Les alliages de zirconium

Le zirconium est un métal très oxydable qui se recouvre, comme l'aluminium et le titane, d'un oxyde protecteur de formule ZrO_2 (zircone). Il est utilisé dans l'industrie chimique (milieux oxydants, milieux caustiques, acide chlorhydrique) et dans l'industrie nucléaire soit directement (usines de retraitement des déchets) soit sous forme d'alliage, le zircaloy (Sn 1,5%, Fe 0,2%, Cr 0,1%) pour le gainage des éléments combustibles. Comme pour le titane, par oxydation par l'eau ou la vapeur, le zirconium forme simultanément de la zircone et des hydrures, ces derniers pouvant fragiliser le matériau. Le zirconium et ses alliages ne doivent pas être employés en présence de chlorures oxydants, d'acide fluorhydrique et de fluorures, d'eau régale, d'acides organiques, et, à haute température, d'oxygène, d'azote ou d'hydrogène.

➤ *Domaines d'utilisation*

Les emplois industriels du zirconium se situent à près de 90 % dans les centrales électronucléaires, sous la forme de Zircaloy 2 ou 4. Les emplois dans l'industrie chimique ne concernent à l'inverse que le zirconium non allié, et ils ne représentent guère que 5 à 10 % de

l'utilisation totale de zirconium. Les conditions d'emploi spécifiques du zirconium sont les acides concentrés et chauds inaccessibles aux matériaux précédents (par exemple : HCl ou HNO₃ concentrés et chauds), et également les alternances de milieux acides et basiques concentrés et chauds, inaccessibles à la fois aux alliages de nickel.

6.2 Traitement de surface et revêtements

Les traitements de surfaces comme les revêtements anodiques et cathodiques ont pour but d'améliorer certaines propriétés de surface dont : la résistance à la corrosion, l'aspect, la dureté, la résistance à l'usure, etc.

- Les revêtements anodiques : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. Par exemple, 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.
- 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

6.3 Inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient de ce que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même (revêtement, choix du matériau intrinsèquement résistant à la corrosion), mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Il ne s'agit pas cependant de modifier la nature de ce milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice (molécule isolée, mélange de molécules) en faible quantité au milieu corrosif comme l'indique la définition d'un inhibiteur selon la norme ISO 8044 : "*Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif*

contenu dans le milieu agressif. "Cette définition implique une différence entre ce que l'on appelle " inhibiteur de corrosion ", qui concerne uniquement l'utilisation d'additif anticorrosion, et ce que l'on appelle " inhibition de la corrosion ", terminologie qui peut être étendue à tout moyen de diminuer la vitesse de corrosion. Par exemple, l'addition de chrome au fer peu être comprise comme un moyen d'inhibition de la corrosion, mais le chrome n'est pas un inhibiteur de corrosion au sens de la définition précédente. Par ailleurs, l'addition de *sulfite de sodium* ou d'*hydrazine* au milieu corrosif, qui a pour effet de consommer l'oxygène de la solution, donc d'en modifier la composition chimique, peut constituer un moyen d'inhibition du phénomène de corrosion, mais ces deux produits ne doivent pas être classés comme inhibiteurs de corrosion [19].

6.3.1 Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion :

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Abaissement de la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physicochimique de ce dernier. Par exemple, un inhibiteur utilisé lors du décapage acide d'un acier peut, s'il mal choisi, aggraver les risques de pénétration de l'hydrogène dans le métal.
- Etre stable en présence des autres constituant du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants, tels certains biocides.
- Ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu, par exemple en provoquant l'apparition d'émulsions, voir de mousses.
- Etre stable à la température d'utilisation.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux.

6.3.2 Les facteurs affectant la performance des inhibiteurs

➤ *Effet de la température*

Avec l'augmentation de la température, la vitesse de corrosion des métaux augmente et l'efficacité de la plupart des inhibiteurs diminue à cause de diminution de recouvrement de la surface de métal par les inhibiteurs adsorbés. Mais, en présence de certains inhibiteurs, par

exemple, *sulfure de dibenzyle*, le *dibenzyl-sulfoxyde*, l'*aniline* et la *gélatine*, la vitesse de corrosion est réduite [20].

Une courbe de type Arrhenius ($\log(\text{vitesse de corrosion})$ en fonction de $1/T$) est souvent linéaire en présence d'inhibiteurs, comme dans le système désinhibé.

➤ *Effet de la concentration d'inhibiteur*

Avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dissous, l'efficacité de l'inhibiteur augmente et la vitesse de corrosion diminue car l'adsorption de l'inhibiteur augmente également. Si l'adsorption de l'inhibiteur atteint le degré de saturation, la vitesse de corrosion atteint sa valeur minimum et ne change pas avec des nouvelles augmentations de la concentration en inhibiteur (figure 6-1) [21]. Mais, il y a des inhibiteurs qui ont un comportement différent que les précédents, où la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur jusqu'à une concentration critique, et puis augmente brusquement à partir de cette concentration critique, par exemple : *quaternary alkynoxymethyl amine (IMC-80-Q)* (figure 6-2) [22].

➤ *Vitesse d'écoulement*

La performance d'inhibiteurs est généralement affectée par une forte agitation. La vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement.

Une relation linéaire a été observée entre la vitesse du fluide et la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl en présence des inhibiteurs commerciaux [20].

➤ *Les cations métalliques*

Plusieurs cations métalliques sont considérés comme des oxydants. Ils augmentent la vitesse de corrosion du métal lorsque leur concentration dépasse une concentration critique.

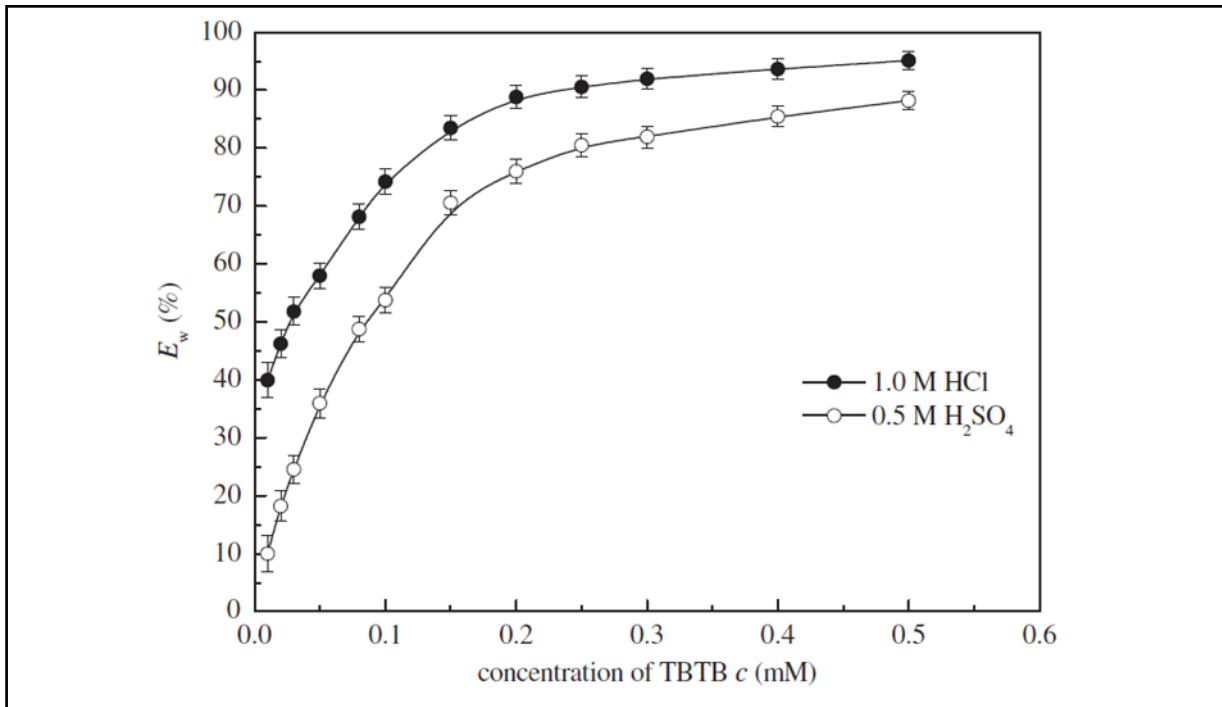


Figure 6-1 : Influence de la concentration de l'inhibiteur TBTB (*triazolyl blue tetrazolium bromide*) sur l'efficacité de l'inhibition E_w obtenue par la méthode de perte de masse en milieu 1 M HCl et 0.5 M H_2SO_4 à 30 C° [21].

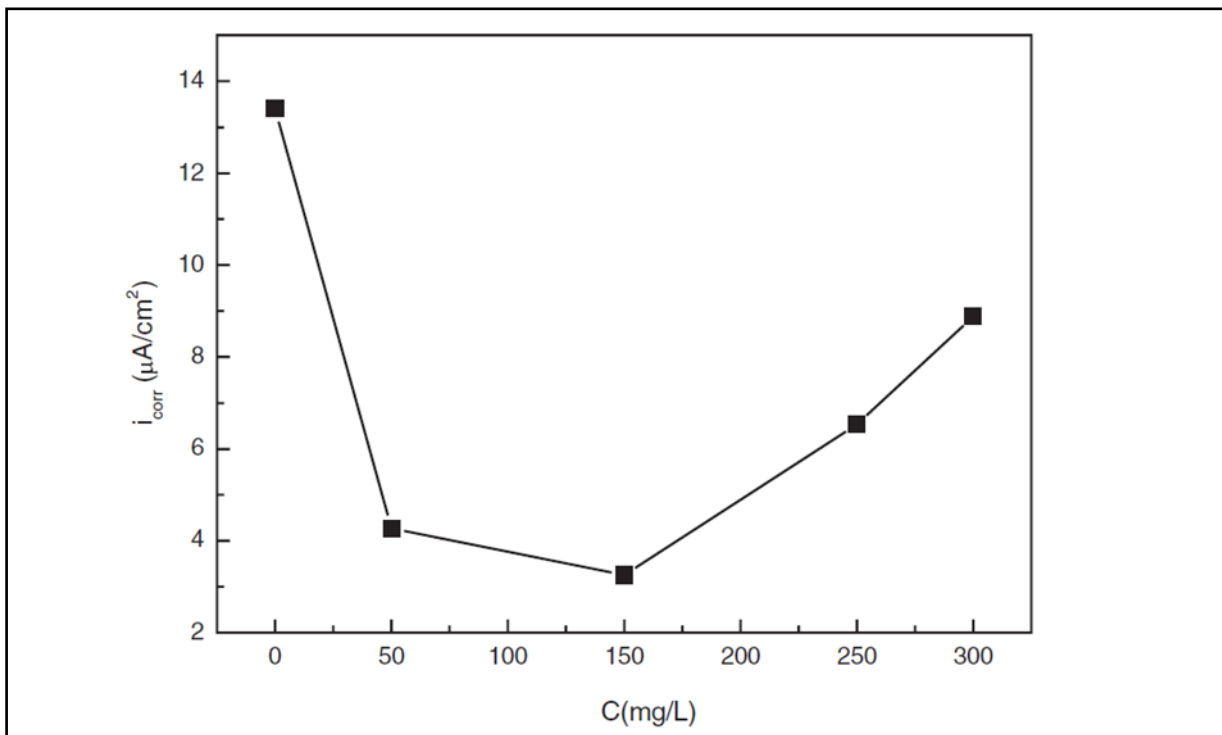


Figure 6-2 : Influence de la concentration de l'inhibiteur (*quaternary alkynoxymethyl amine*) sur la vitesse de corrosion de l'acier N80 en milieu NaCl 3% [22]

➤ *La nature de métal*

L'action des inhibiteurs est sélective et dépend de la nature de métal à protéger, sa composition et son traitement métallurgique. Un inhibiteur qui est très efficace pour un métal peut ne pas être satisfaisant pour un autre. De nombreux inhibiteurs pour les métaux ferreux sont inefficaces pour les métaux non ferreux comme le zinc et l'aluminium. Toutefois, certains inhibiteurs ou leurs mélanges protègent plus d'un métal [20].

➤ *Electrolytes*

La nature de l'électrolyte a un effet considérable sur la protection des inhibiteurs. Par exemple, la *quinoléine* et les *amines* retardent la vitesse de corrosion des aciers en milieu acide chlorhydrique beaucoup plus fortement que dans l'acide sulfurique [20].

➤ *Le pH*

De nombreux inhibiteurs deviennent satisfaisants à un pH inférieur ou supérieur à pH optimum. Par exemple, le *benzoate de sodium* n'est pas efficace dans des électrolytes avec pH inférieur à 5,5 [20].

6.3.3 Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs. Des classements simples peuvent être proposés :

- Soit à partir du domaine d'application.
- Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques) et inhibiteurs minéraux).
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Soit à partir de leur mécanisme d'action interfaciale (inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal ou par formation d'un film protecteur).

6.3.4 Mécanisme d'inhibition des inhibiteurs organiques

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteur contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels $-\text{NH}_2$ (*amine*), $-\text{SH}$ (*mercapto*), $-\text{OH}$ (*hydroxyle*), $-\text{COOH}$ (*carboxyle*),

PO_3 (*phosphate*) et leurs dérivés. La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active [1].

Il y a essentiellement deux types d'interactions possibles entre l'espèce organique adsorbée et la surface métallique :

L'adsorption physique (physisorption) [23]

L'adsorption chimique (chimisorption) [24]

On peut trouver les deux types en même temps [25].

6.3.5 Adsorption des inhibiteurs organique

Il ya deux types d'adsorption :

- L'adsorption physique (physisorption)
- L'adsorption chimique (chimisorption)

➤ *L'adsorption physique (physisorption) des inhibiteurs organiques*

Ce phénomène réversible est dû aux forces faibles, du type Van der Waals ou électrostatique, entre les espèces adsorbées et la surface [25].

La figure 6-3 est une représentation schématique de l'adsorption physique et le régime de l'orientation d'un inhibiteur (*N,N-di(poly oxy ethylene) amino propyl lauryl amide*) à la surface d'acier au carbone chargé positivement [26].

On peut remarquer clairement l'influence de la concentration d'inhibiteur sur la couche formée sur la surface d'acier au carbone.

- (a) à faible concentration, adsorption des molécules séparément.
- (b) à concentration élevée, formation de hemimicelle.
- (c) à concentration plus élevée, formation de multi-couches.

En effet, différentes structures peuvent se former en fonction des facteurs environnementaux (par exemple, température, pH). Ainsi, en référence au système *phospholipide* représenté sur la figure 6-4 [27]. Les trois structures présentent les formes les plus couramment connues : la micelle, lipozone, et une structure de feuille à deux couches.

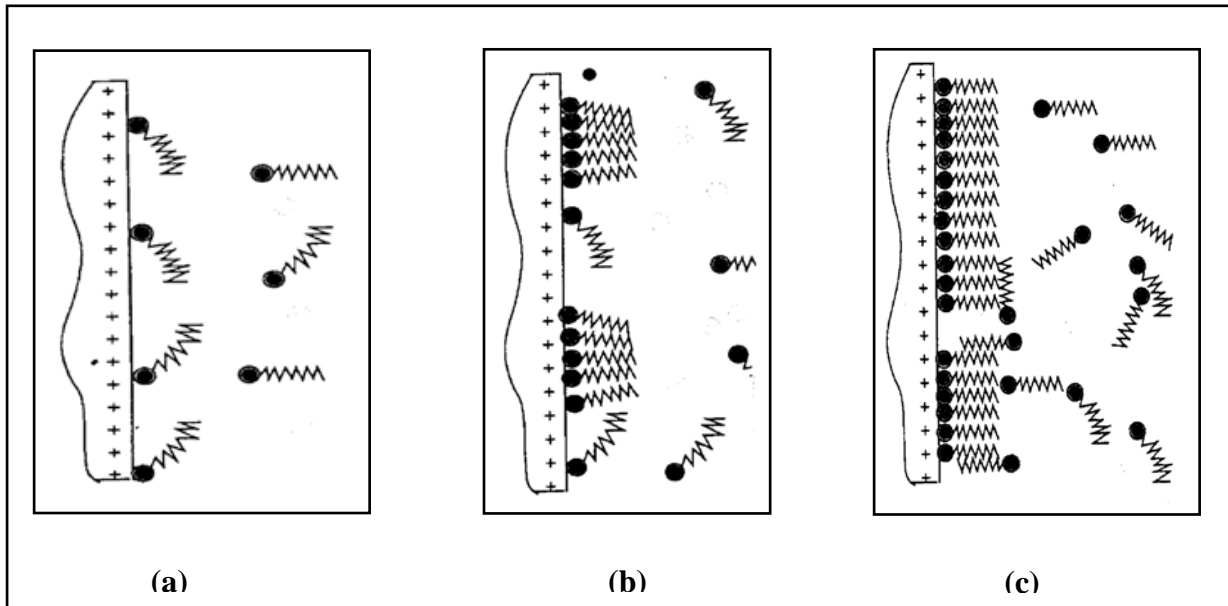


Figure 6-3 : Représentation schématique de l'adsorption physique d'un inhibiteur à la surface d'acier au carbone. (a) l'adsorption en présence d'inhibiteur à faible concentration. (b) l'adsorption en présence d'inhibiteur à concentration élevée. (c) l'adsorption en présence d'inhibiteur à concentration plus élevée [26].

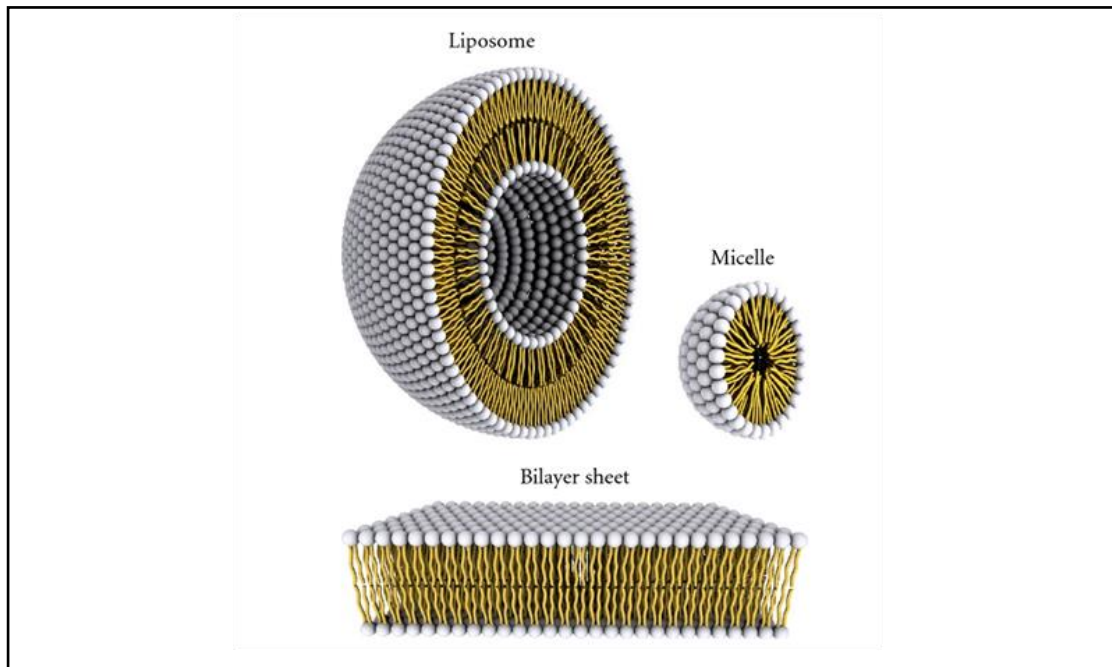


Figure 6-4 : Structures micellaires multi-couche formée par les *phospholipides* [27]

➤ *L'adsorption chimique (chimisorption) des inhibiteurs organiques*

Le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales « d » vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La liaison covalente s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule inhibitrice. Par son doublet électronique libre, ce centre actif de la molécule se comporte comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface. Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif, et donc renforcer la liaison de covalence entre atome donneur et atome métallique. Les principaux centres actifs sont les atomes N, S, P, O. La liaison "p" est générée en présence de composés organiques insaturés, à double ou triple liaison, porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec des atomes métalliques. Une fois réalisée, elle ne sera pas différente de la liaison covalente [28].

La figure 6-5 [24] représente schématiquement une amine organique aliphatique a une paire d'électrons sur l'atome d'azote qui est disponible pour donner cette paire d'électrons à la surface du métal. En outre, les queues hydrocarbonées de la molécule sont orientées loin de l'interface métallique vers la solution de sorte que la protection est assurée par la formation d'un réseau de queues hydrocarbonées hydrophobes. Ce réseau hydrophobe sert à maintenir les molécules d'eau et des anions agressifs, tels que Cl⁻, loin de la surface métallique, comme le montre la Figure 6-5.

6.3.6 Isotherme d'adsorption

Pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée d'une espèce et son activité dans la phase gazeuse ou liquide en contact avec la surface s'appelle isotherme d'adsorption.

On exprime généralement la quantité adsorbée d'une espèce par le recouvrement de la surface θ , qui représente la fraction de sites occupés de la surface.

Les observations expérimentales ont amené les chercheurs à développer plusieurs modèles théoriques pour décrire les isothermes d'adsorption. Les plus connus sont Langmuir, Temkin et Freundlich.

➤ Isotherme de Langmuir

Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [1].

La figure 6-6 [29] présente l'isotherme d'adsorption de Langmuir d'un inhibiteur organique (*2-mercaptobenzimidazole*), en milieu acide chlorhydrique, à la surface d'un acier au carbone

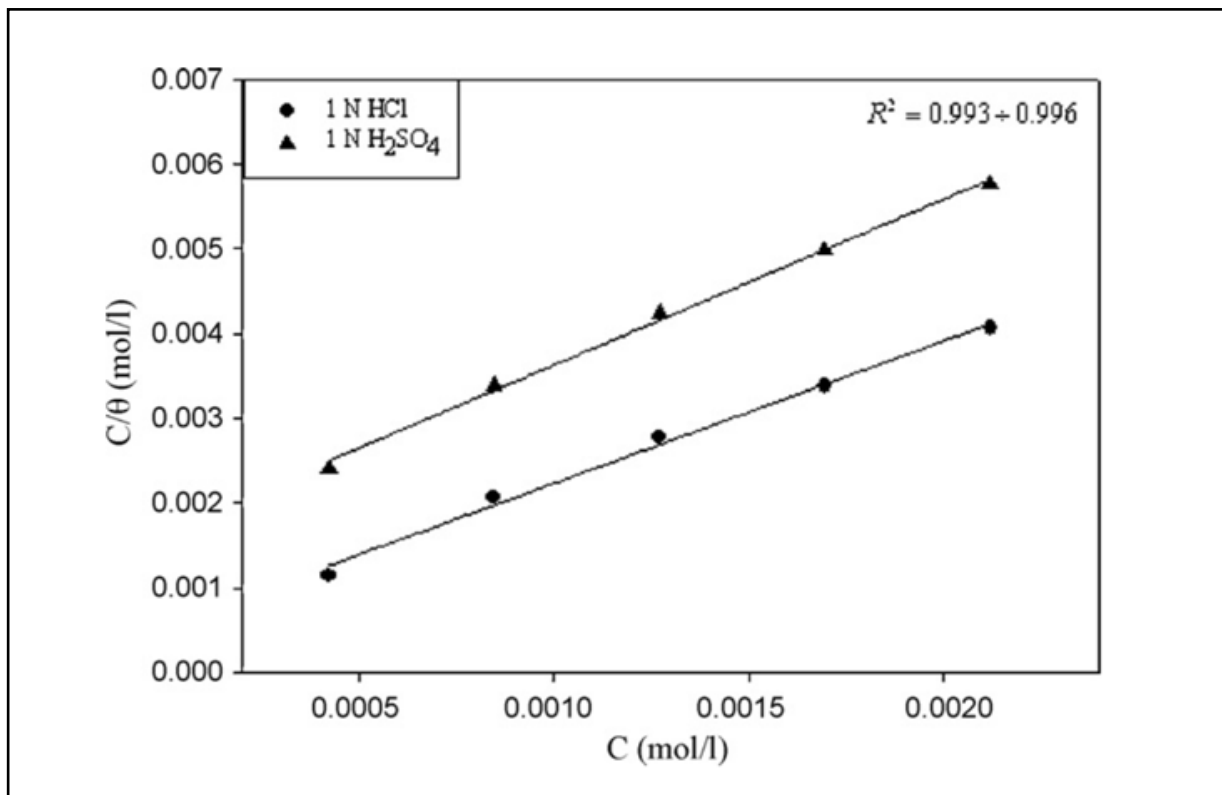


Figure 6-6 : Isotherme d'adsorption de Langmuir d'un inhibiteur organique (*2-mercaptobenzimidazole*) en milieu acide chlorhydrique et sulfurique [29]

➤ Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison [30].

La figure 6-7 [31] présente l'isotherme d'adsorption de Temkin d'un inhibiteur organique (Extrait de pépins de *Psidium guajava*), en milieu acide, à la surface d'un acier au carbone à différentes températures.

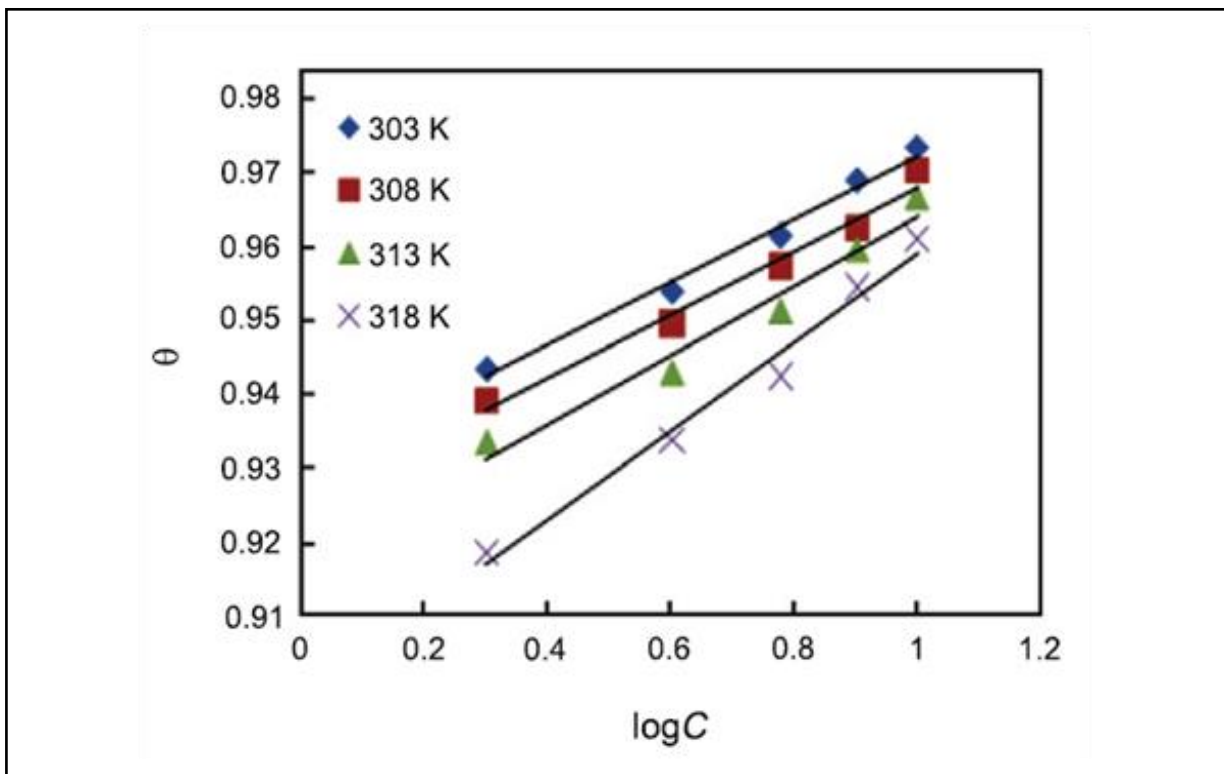


Figure 6-7 : Isotherme d'adsorption de Temkin d'un inhibiteur organique (Extrait de pépins de *Psidium guajava*) à différentes températures [31]

➤ Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes [30]

La figure 6-8 [32] présente l'isotherme d'adsorption de Freundlich d'un inhibiteur organique (Extrait des feuilles de *Sida acuta*), en milieu acide sulfurique, à la surface d'un acier à différentes températures.

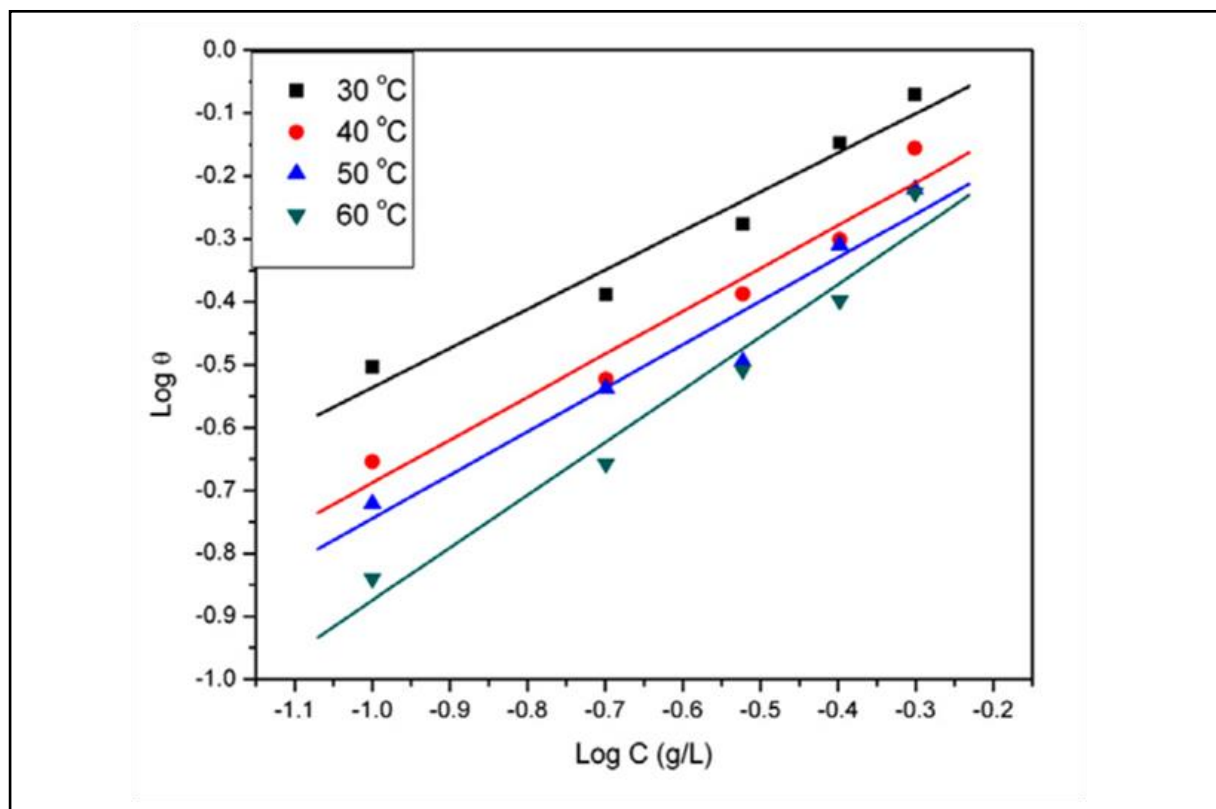


Figure 6-8 : Isotherme d'adsorption de Freundlich d'un inhibiteur organique (Extrait des feuilles de *Sida acuta*) à différentes températures [32]

➤ *Autres isothermes d'adsorption*

Les systèmes n'obéissent pas toujours à l'une des isothermes précédentes (Langmuir, Temkin ou Freundlich) car certaines hypothèses de base de ces modèles ne sont parfois pas vérifiées. Dans ce contexte on peut citer deux exemples des inhibiteurs organiques adsorbés à la surface de l'acier au carbone, en milieu acide, obéissant à :

- L'isotherme de Frumkin (dérivés de *thiazole*) [33].
- L'isotherme de Flory–Huggins (*Amide d'acides α -aminés*) [34].

6.3.7 Utilisation de composés organiques naturels comme inhibiteurs de corrosion

Dans une enquête historique, l'utilisation de plusieurs produits organiques a été rapportée au Moyen Âge pour le décapage des articles métalliques par des maîtres-armuriers. Les additifs utilisés dans l'acide sont notamment la *farine*, le *son de blé*, de *levure*, d'un mélange de *mélasse* et *l'huile végétale*, de *l'amidon*, et des hydrocarbures (*goudrons* et *huiles*). En 1930, des extraits de plantes (tiges séchées, les feuilles et les graines) de *Chélidoine* (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisés dans des bains de décapage H_2SO_4 .

Les protéines animales (produits de l'industrie de viande et de lait) ont également été utilisées pour ralentir la vitesse de corrosion en milieu acide [20].

Plusieurs études ont été publiées sur l'utilisation des plantes comme inhibiteurs de corrosion pour les aciers au carbone en milieu acides, Le mucilage de *gombo* [35], l'extrait aqueux de pelure de l'*ail* [36], les alcaloïdes de *Oxandra asbeckii* [37] et les alcaloïdes de feuilles de *Geissospermum*[38], l'extrait de feuilles de *Osmanthus* [39], l'extraits aqueux de *café moulu* [40], l'extraits de *Phyllanthus amarus* [41], la gomme de *guar* [42], l'extraits de *Tagetes erecta* [43].

6.4 Protection cathodique

Elle consiste à abaisser le potentiel du métal à protéger à une valeur inférieure à E_p , potentiel de protection en dessous duquel la réaction d'oxydation du métal devient négligeable. Cet abaissement du potentiel est obtenu par passage d'un courant entre la surface à protéger (cathode) et une électrode auxiliaire (anode). La mesure du potentiel en chaque point permettra de vérifier si la condition $E < E_p$ est bien vérifiée, c'est à dire que le courant anodique passant de la structure à protéger vers le milieu corrosif est négligeable.

Dans la pratique toutefois, on utilise souvent des valeurs déterminées empiriquement. Pour l'acier dans l'eau de mer par exemple, on admet une valeur de E_p de -0,85 V par rapport à l'électrode au sulfate de cuivre.

6.4.1 Réalisation pratique de la protection cathodique

➤ *Emplacement des anodes*

L'emplacement des anodes est souvent imposé par des considérations géométriques ou techniques. Toutefois, lorsque le choix est possible et dans le cas d'une corrosion uniforme, les anodes seront plus efficaces en étant réparties de façon régulière.

➤ *Mode d'imposition du courant*

La protection cathodique consistant à abaisser le potentiel par imposition d'un courant extérieur à partir d'une anode auxiliaire, on peut utiliser un courant d'origine galvanique par couplage avec un métal moins noble en créant ainsi une pile de corrosion à grande échelle dans laquelle le métal à protéger constitue la cathode, l'anode seule étant le siège d'une réaction de corrosion : c'est la protection par anode.

Il est aussi possible d'utiliser un générateur de courant continu relié à la structure à protéger et à une anode qui sera dans ce cas non attaquable : c'est la protection par courant imposé.

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. Dans le cas d'un courant imposé au contraire, il s'agit d'une véritable cellule d'électrolyse et le potentiel du métal à protéger sera inférieur à celui de l'anode. Ce paradoxe apparent résulte du fait que dans le premier cas le système se comporte comme une pile (générateur de courant), alors que dans le second cas il est au contraire relié à un générateur de courant extérieur.

➤ *Choix des anodes sacrificielles*

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.

➤ *Choix des 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} .

6.5 Peinture

Les peintures sont des préparations liquides ou pulvérulentes qui, appliquées sur des subjectiles, permettent de les protéger et/ou de les décorer. Celles-ci sont formulées à partir de matières premières (pigments, solvant, diluant, additifs, matières de charges, liant et/ou mélange de liants) qui leur confèrent des propriétés physico-chimiques spécifiques.

6.5.1 Classification des peintures

On distingue les peintures en phase solvant, en phase aqueuse et celles durcissant sous rayonnement ultraviolet d'une part, et des peintures en poudre d'autre part [44].

- Peintures en phase solvant : Les peintures en phase solvant sont des solutions polymériques qui, après durcissement, donnent sur le subjectile une pellicule filmogène continue, adhérente et insoluble en présence des solvants usuels. Le durcissement ou séchage se définit comme le mécanisme physico-chimique qui permet le passage de l'état liquide à celui de solide.
- Peintures en phase aqueuse : Ces peintures sont obtenues à partir de liants hydrodispersés et/ou hydrosolubles.
- Peintures réticulant sous rayonnement UV : Ces peintures sont des préparations exemptes de solvant qui réticulent par ouverture des doubles liaisons présentes dans les prépolymères en présence de photo-initiateurs et/ou photosensibilisateurs
- Peintures en poudre : Les peintures en poudre, matériaux pulvérulents, sont commercialisées sous forme de poudres thermoplastiques ou de poudres thermodurcissables.

6.5.2 Les peintures anticorrosion

Les peintures anticorrosion les plus utilisés sont :

- Peintures alkydes : utilisées principalement dans le domaine industriel.

- Peintures époxydiques : les liants époxydiques sont utilisés industriellement compte tenu de leurs caractéristiques physico-chimiques et des propriétés intrinsèques des revêtements filmogènes après durcissement. Ils sont employés dans la formulation de peintures anticorrosion pour la protection des intérieurs de canalisation, des citernes, du matériel roulant et se présentent sous forme liquide (peintures solvantées, sans solvant, en phase aqueuse), sous forme pulvérulente (peintures en poudre). Les principaux domaines d'utilisation sont : Protection des éléments métalliques contre la corrosion (poutres et poutrelles en acier), éléments de fonderie (vannes), protection anticorrosion dans le domaine automobile : ressorts, barres de torsion..., enrobage des fers à béton, protection extérieure des oléoducs.

Références bibliographiques

- [1] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [2] F. Balbaud, C. Desgranges, C. Duhamel, Corrosion et protection des matériaux à haute température, Presses des Mines, 2011.
- [3] Les diagraphies de corrosion - acquisition des données et interprétation, Lavoisier, 2010.
- [4] B. Normand, Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.
- [5] D. Voet, J.G. Voet, L. Domenjoud, Biochimie, De Boeck Supérieur, 2016.
- [6] J.L. Burgot, Chimie analytique et équilibres ioniques, Éd. Tec & Doc, 2011.
- [7] C. Friedli, Chimie générale pour ingénieur, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2002.
- [8] H. Bentrach, Corrosion des ouvrages pétroliers : Utilisation de la gomme arabique comme inhibiteur environnemental pour l'acier API 5L X42 in: Département de Génie Mécanique, Université Mohamad Khider, BISKRA, Doctorat 2015.
- [9] Métaux et alliages passivables : Règles de choix et emplois types, Techniques de l'ingénieur, M 153, (1994).
- [10] R. Schmidt, L. Künzi, Comportement des matériaux dans les milieux biologiques: applications en médecine et biotechnologie, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1999.
- [11] S. Audisio, G. Béranger, Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2010.
- [12] H.S. Khatak, B. Raj, Corrosion of Austenitic Stainless Steels: Mechanism, Mitigation and Monitoring, Woodhead Publishing Limited, 2002.
- [13] C.-Q. Cheng, L.-I. Klinkenberg, Y. Ise, J. Zhao, E. Tada, A. Nishikata, Pitting corrosion of sensitised type 304 stainless steel under wet-dry cycling condition, Corros. Sci., 118 (2017) 217-226.
- [14] V. Ghetta, J. Fouletier, P. Taxil, Sels fondus à haute température, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009.
- [15] G. Yang, K.B. Yoon, Y.C. Moon, Stress corrosion cracking of stainless steel pipes for Methyl-Methacrylate process plants, Engineering Failure Analysis, 29 (2013) 45-55.

Références bibliographiques

- [16] F.G. Brière, Distribution et collecte des eaux, Presses internationales Polytechnique, 2012.
- [17] J.P. Baïlon, J.M. Dorlot, Des matériaux, Presses internationales Polytechnique, 2000.
- [18] M. Zhu, L. Sun, G. Ou, K. Wang, K. Wang, Y. Sun, Erosion corrosion failure analysis of the elbow in sour water stripper overhead condensing reflux system, *Engineering Failure Analysis*, 62 (2016) 93-102.
- [19] G. Béranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion – Pratique industrielle, Hermès Science Publications, Paris, 2002.
- [20] B. SANYAL, Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments, *Prog. Org. Coat.*, 9 (1981) 165-236.
- [21] X. Li, S. Deng, H. Fu, Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H₂SO₄ solutions, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 302-309.
- [22] X. Jiang, Y.G. Zheng, W. Ke, Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 2636-2658.
- [23] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, S.A. Umoren, Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1M HCl, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 1868-1875.
- [24] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer, 2010.
- [25] R. Baskar, D. Kesavan, M. Gopiraman, K. Subramanian, Corrosion inhibition of mild steel in 1.0M hydrochloric acid medium by new photo-cross-linkable polymers, *Prog. Org. Coat.*, 77 (2014) 836-844.
- [26] M.A. Migahed, Corrosion inhibition of steel pipelines in oil fields by N,N-di(poly oxy ethylene) amino propyl lauryl amide, *Prog. Org. Coat.*, 54 (2005) 91-98.
- [27] I.B. Obot, D.D. Macdonald, Z.M. Gasem, Density Functional Theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview, *Corros. Sci.*, (2015).
- [28] M.H. Gonzalez, Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂, in: Institut National Polytechnique de Toulouse, UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, Doctorat 2011.
- [29] J. Aljourani, M.A. Golozar, K. Raeissi, The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric and sulfuric acid media using some benzimidazole derivatives, *Mater. Chem. Phys.*, 121 (2010) 320-325.
- [30] Aziri.Sabrina, Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants, in: Département de chimie, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU, Magister, 2012.

Références bibliographiques

- [31] K.P.V. Kumar, M.S.N. Pillai, G.R. Thusnavis, Seed Extract of *Psidium guajava* as Ecofriendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium, *Journal of Materials Science & Technology*, 27 (2011) 1143-1149.
- [32] S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. Udoh, Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques, *Arabian Journal of Chemistry*, (2011).
- [33] A.A. Al-Sarawy, A.S. Fouda, W.A.S. El-Dein, Some thiazole derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium, *Desalination*, 229 (2008) 279-293.
- [34] O. Olivares, N.V. Likhanova, B. Gómez, J. Navarrete, M.E. Llanos-Serrano, E. Arce, J.M. Hallen, Electrochemical and XPS studies of decylamides of α -amino acids adsorption on carbon steel in acidic environment, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 2894-2909.
- [35] S. Banerjee, V. Srivastava, M.M. Singh, Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium, *Corros. Sci.*, 59 (2012) 35-41.
- [36] S.S. de Assunção Araújo Pereira, M.M. Pêgas, T.L. Fernández, M. Magalhães, T.G. Schöntag, D.C. Lago, L.F. de Senna, E. D'Elia, Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution, *Corros. Sci.*, 65 (2012) 360-366.
- [37] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante, C. Roos, Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandra asbeckii* plant, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 687-695.
- [38] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1M hydrochloric acid: Electrochemical and phytochemical studies, *Corros. Sci.*, 92 (2015) 287-300.
- [39] L. Li, X. Zhang, J. Lei, J. He, S. Zhang, F. Pan, Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel, *Corros. Sci.*, 63 (2012) 82-90.
- [40] V.V. Torres, R.S. Amado, C.F. de Sá, T.L. Fernandez, C.A.d.S. Riehl, A.G. Torres, E. D'Elia, Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 2385-2392.
- [41] P.C. Okafor, M.E. Ikpi, I.E. Uwah, E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, S.A. Umoren, Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 2310-2317.
- [42] P. Roy, P. Karfa, U. Adhikari, D. Sukul, Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by polyacrylamide grafted Guar gum with various grafting percentage: Effect of intramolecular synergism, *Corros. Sci.*, 88 (2014) 246-253.

Références bibliographiques

- [43] P. Mourya, S. Banerjee, M.M. Singh, Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor, *Corros. Sci.*, 85 (2014) 352-363.
- [44] J.C. Laout, Protection et décoration par peinture, *Techniques de l'ingénieur*, M 1505, 2009.