



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة وهران للعلوم والتكنولوجيا محمد بوضياف

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran - Mohamed BOUDIAF-Oran



Faculté de CHIMIE

Département de Chimie physique

Polycopié de cours

Corrosion et protection des métaux

Destiné aux étudiants de :

Master 1 Hygiène et sécurité industrielle

Licence L3 Génie des procédés

Licence L3 Raffinage et pétrochimie

Réalisé par :

KHIATI Zoulikha

Maitre de conférences A

Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf USTOMB

&

MRAH Lahouari

Maitre de conférences A

Ecole Supérieure en Génie Electrique et Energétique d'Oran, Chemin Vinical N° 9, Oran, (ESGEE).

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2022-2023

Avant-propos

Ce polycopié de cours est destiné aux étudiants en première année de master en hygiène et sécurité industrielles dans le domaine de l'hygiène et de la sécurité industrielles et la troisième année d'une licence en génie des procédés et d'une licence en raffinage et pétrochimie en science et technologie.

Il servira également de support pédagogique aux étudiants qui suivent une formation générale en chimie dans plusieurs filières. Il est conforme au programme de la nouvelle réforme en vigueur depuis 2015.

L'objectif de ce document est de découvrir les problèmes liés à la corrosion des métaux et les différents moyens de protection.

Outre l'introduction générale, le polycopié se compose de trois chapitres et ceci conformément au contenu du programme pédagogique.

Le premier chapitre intitulé « Les différents types de corrosion », évoque des généralités approfondies sur les métaux, les potentiels d'électrodes, et présente une synthèse bibliographique sur les phénomènes de corrosion ainsi que les mécanismes et facteurs influant sur la corrosion.

Le second chapitre intitulé « Diagrammes de phases : Diagramme potentiel-pH, applications » illustre les diagrammes de Pourbaix ou diagrammes potentiel-pH, en enrichissant cette partie par plusieurs applications.

Dans le troisième et dernier chapitre, sont étudiés « Les différents moyens de protection des métaux » qui présente et explique les méthodes de protection par la prévention et la protection par les revêtements, les inhibiteurs de corrosion et la protection électrochimique.

Table des matières

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Les différents types de corrosion

I.1 Corrosion des métaux	2
I.2 Classification électrochimique des métaux	3
I.3 Potentiel d'électrode des métaux	4
I.4 Les oxydants	7
I.5 Définition de la corrosion	8
I.6 Aspect économique de la corrosion	9
I.7 Exemples de phénomènes de corrosion	9
I.8 Types de corrosion	10
I.8.1 Corrosion chimique ou corrosion sèche	10
I.8.2 Corrosion électrochimique	13
I.8.3 Corrosion bactérienne	14
I.9 Les facteurs de corrosion	17
1) <i>Facteurs du milieu corrosif</i>	17
2) <i>Facteurs métallurgiques</i>	17
3) <i>Facteurs définissant les conditions d'emploi</i>	18
4) <i>Facteurs liés au temps</i>	18
I.10 Vitesse de corrosion	18
I.10.1 Expression de la vitesse de corrosion	18
I.10.2 Paramètres influençant sur la vitesse de corrosion	18
a) <i>Effet de la température</i>	19
b) <i>Effet de l'acidité</i>	19
c) <i>Régime hydrodynamique</i>	19
d) <i>Salinité</i>	20
e) <i>Influence de l'oxygène</i>	20
I.11 Mécanismes de la corrosion	20

Table des matières

I.12 Morphologie de la corrosion	21
I.13 Principe de la corrosion électrochimique	22
I.14 Types de corrosion électrochimiques	23
I.14.1 Corrosion uniforme.....	23
I.14.2 Corrosion localisée	25
I.14.2.1 Corrosion par piqûre	26
I.14.2.2 Corrosion sélective.....	28
I.14.2.3 Corrosion intergranulaire	29
I.14.2.4 Corrosion galvanique	30
I.14.2.5 Fatigue corrosion	33
I.14.2.6 Corrosion sous contrainte.....	34
I.14.2.7 Corrosion caverneuse ou par crevasses.....	34
I.14.2.8 Érosion-corrosion.....	36
I.15 Approche cinétique de la corrosion.....	39
a) <i>Le contrôle par des processus de transfert de charge</i>	39
b) <i>Le contrôle par des processus de transfert de matière</i>	40
c) <i>Le contrôle mixte</i>	41

Chapitre II : Diagrammes de phase : Digramme potentiel-pH et applications

II.1 Diagramme d'équilibre thermodynamique de POURBAIX	43
II.1.1 Introduction.....	43
II.1.2 Convention de tracé.....	45
II.1.3 Délimitation des zones de prédominance ou d'existence sur le diagramme	45
II.1.4 Règles de construction d'un diagramme potentiel/pH.....	46
II.1.5 Les principaux domaines du métal.....	47
II.2 Diagramme potentiel pH de l'eau.....	48
II.3 Diagramme potentiel-pH du fer.....	51
II.3.1 Généralités sur le fer.....	51
II.3.2 Tracé du diagramme E-pH du fer.....	51

Table des matières

<i>a) Concentration de tracé du diagramme potentiel-pH de l'élément fer</i>	51
<i>b) Calcul des pH des deux précipités pH_1 et pH_2</i>	52
<i>c) Etude du couple $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe_{(s)}$</i>	53
<i>d) Etude du couple $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$</i>	53
<i>e) Etude du couple $Fe(OH)_{2(s)}/Fe_{(s)}$</i>	53
<i>f) Etude du couple $Fe(OH)_{3(s)}/Fe^{2+}_{(aq)}$</i>	54
<i>g) Etude du couple $Fe(OH)_{3(s)}/Fe(OH)_{2(s)}$</i>	55
II.4 Stabilité du fer dans l'eau	57
II.5 Diagramme potentiel-pH de l'or (métal noble)	59
II.6 Diagrammes E-pH de certains métaux.....	60
II.7 Limites des diagrammes potentiel-pH.....	60

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

III.1 Introduction	62
III.2 Prévention par un choix judicieux des matériaux.....	62
III.3 Prévention par une forme adaptée des pièces.....	63
<i>a) Elimination des zones humides</i>	63
<i>b) Ecoulement des fluides</i>	64
<i>c) Contraintes</i>	65
<i>d) Contact entre matériaux différents</i>	65
III.4 Protection par revêtement	66
III.4.1 Protection par revêtements métalliques.....	66
III.4.1.1 Introduction.....	66
III.4.1.2 Procédés de fabrication de revêtements métalliques	67
<i>a) Immersion</i>	67
<i>b) Diffusion</i>	67
<i>c) Métallisation</i>	68

Table des matières

<i>d) Placage</i>	68
<i>e) Electrolyse</i>	68
III.4.1.2 Types de revêtements métalliques	68
<i>a) Revêtements anodiques</i>	68
<i>b) Revêtements cathodiques</i>	69
III.4.2 Revêtements non métalliques	69
III.4.2.1 Revêtements inorganiques	69
III.4.2.2 Revêtements organiques	70
<i>a) Les revêtements en bitume</i>	71
<i>b) Les revêtements polymériques</i>	71
<i>c) Les peintures et les vernis</i>	71
III.4.3 Choix du revêtement	72
III.5 Protection avec inhibiteurs de corrosion	73
III.5.1 Définition.....	73
III.5.2 Classes d'inhibiteurs	73
III.5.2.1 Classification des inhibiteurs par domaine d'application.....	74
<i>a) Les inhibiteurs organiques</i>	75
<i>a) Les inhibiteurs minéraux</i>	75
III.5.2.2 Classification des inhibiteurs par réaction partielle	77
<i>a) Les inhibiteurs anodiques</i>	77
<i>b) Les inhibiteurs cathodiques</i>	77
<i>c) Les inhibiteurs mixtes</i>	78
III.5.3 Mécanismes d'action électrochimique	78
III.5.3.1 Inhibition de corrosion par adsorption.....	79
III.5.3.2 Inhibition de corrosion par passivation	80
III.5.3.3 Inhibition de corrosion par précipitation	80
III.5.3.4 Inhibition de corrosion par élimination de l'agent corrosif	80
III.6 Protection électrochimique.....	81
III.6.1 Protection cathodique.....	81
III.6.1.1 Définition.....	81
III.6.1.2 Champs d'application de la protection cathodique	82

Table des matières

<i>a) Ouvrages au contact du sol</i>	82
<i>b) Ouvrages immergés</i>	83
III.6.1.3 Type de protection cathodique.....	83
<i>a) Par anodes sacrificielles</i>	83
<i>b) Par courant imposé</i>	89
III.6.2 Protection anodique.....	92
Références bibliographiques	94

Liste des symboles et abréviations

$E_{\text{ox/red}}$: potentiel de la réaction électrochimique en volt (V).

$E_{\text{ox/red}}^0$: potentiel standard (ou normal) de la réaction électrochimique en volt (V).

ECS : électrode au calomel saturé.

ESH : électrode standard à hydrogène.

ENH : électrode normale à hydrogène.

R : constante des gaz parfaits, égale à $8,314570 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

T : température en °K.

a_{ox} et a_{red} : activités chimiques de l'oxydant et du réducteur, respectivement.

F : constante de Faraday, égale à $96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

n : nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction.

M : métal.

Mn^+ : ion métallique.

red : réducteur.

ox : oxydant.

β_a : coefficient de Tafel anodique.

β_c : coefficient de Tafel cathodique.

i_{corr} : intensité du courant de corrosion en Ampère (A)..

j_{corr} : Densité de courant de corrosion en A/m^2 .

i_c : Intensité du courant cathodique en Ampère (A).

i_a : Intensité du courant anodique en Ampère (A).

η : Surtension en Volt (V).

η_a : Surtension anodique en Volt (V).

η_c : Surtension cathodique en Volt (V).

V_C : vitesse de corrosion.

Δm : Perte de poids.

D_{O_2} : coefficient de diffusion de l'oxygène.

C_{O_2} : concentration en oxygène dissous de la solution

δ : épaisseur de la couche de diffusion.

CSC : corrosion sous contrainte.

FC : fatigue par corrosion.

C_0 : convention de tracé ou convention de travail en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Liste des figures

Chapitre I : Les différents types de corrosion

Figure 1 : Modes de dégradations des métaux et alliages	3
Figure 2 : Représentation schématique de l'électrode standard à hydrogène (ESH)	6
Figure 3 : Températures de fonctionnement des différents procédés et opérations	11
Figure 4 : Exemple de corrosion sulfurée à haute température	13
Figure 5 : Image d'un tuyau rouillé causé par l'eau de mer	14
Figure 6 : Photo de la biocorrosion	15
Figure 7 : La morphologie de la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable 316L dans une solution qui contient 5% NaCl	21
Figure 8 : Exemples de corrosion uniforme	25
Figure 9 : Quelques exemples de corrosion par piqûres	26
Figure 10 : Evolution d'une piqûre à partir d'une surface métallique avec un défaut dans la couche passive	27
Figure 11 : Mécanisme de corrosion par piqûre d'aluminium	28
Figure 12 : Exemples de corrosion sélective	28
Figure 13 : Principe de la corrosion sélective	29
Figure 14 : Photo de la corrosion intergranulaire	30
Figure 15 : Photos de la corrosion galvanique	31
Figure 16 : Mécanisme de corrosion galvanique	33
Figure 17 : Photos de la fatigue-corrosion	33
Figure 18 : Photos de la corrosion sous contrainte	34
Figure 19 : Photo de la corrosion caverneuse	35
Figure 20 : Mécanisme de corrosion caverneuse de l'aluminium dans un milieu chlorure	36
Figure 21 : Photo de la corrosion-érosion d'un tuyau	37
Figure 22 : Attaque graduelle d'un métal recouvert d'une couche de produits de corrosion : (a) érosion du film, (b) corrosion sur la surface métallique exposée à l'environnement, (c) évolution de l'attaque	38
Figure 23 : Le principe des tourbillons entraînant la formation de creux d'érosion et de corrosion	39

Liste des figures

Figure 24 : Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de charge	40
Figure 25 : Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de matière (diffusion de l'oxygène dissous par exemple)	41
Figure 26 : Représentation schématique des courbes intensité-potentiel caractéristique d'une cinétique (a) d'activation, (b) sous contrôle de diffusion et (c) sous contrôle mixte	42

Chapitre II : Diagrammes de phase : Diagramme potentiel-pH et applications

Figure 27 : Diagramme potentiel-pH du cuivre en solution aqueuse pour $C_0=10^{-2}$ mol.L ⁻¹	44
Figure 28 : Diagramme E-pH des couples de l'eau à 25 °C	50
Figure 29 : Diagramme potentiel-pH simplifié du fer à 25 °C, pour $C_0 = 10^{-2}$ mol.L ⁻¹	56
Figure 30 : Diagramme potentiel-pH du fer dans l'eau à 25 °C et $C_0 = 10^{-2}$ mol/L	58
Figure 31 : Diagramme simplifié de l'or (échelle quelconque) superposé au diagramme de stabilité de l'eau	59
Figure 32 : Diagrammes de Pourbaix pour quelques métaux	60

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

Figure 33 : Les types de vidange du réacteur chimique	64
Figure 34 : Diminution du risque de corrosion d'un coude. Risque plus élevé pour (a) que pour (b)	65
Figure 35 : Diminution du risque de corrosion sous contrainte d'un boulon, contrainte locale élevée (a) et contrainte locale peu élevée (b)	65
Figure 36 : Différents types de raccords isolants	66
Figure 37 : Classement des inhibiteurs de corrosion	74

Liste des figures

Figure 38 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion	78
Figure 39 : Mécanisme d'action électrochimique (A) blocage des sites anodiques, (B) blocage des sites cathodiques.....	79
Figure 40 : Principes de la protection par anode sacrificielle	84
Figure 41 (a-d) : Protection cathodique par anode sacrificielle : (a) d'un échangeur de chaleur ; (b) réservoir d'eau ; (c) canalisation enterrée ; (d) bateau.....	85
Figure 42 : Principe de la protection par courant imposé.....	90
Figure 43 : Principe de protection anodique	92

Liste des tableaux

Chapitre I : Les différents types de corrosion

Tableau 1 : Potentiels standards de certains métaux à 25 °C et P = 101 kPa	5
Tableau 2 : Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25 °C	32

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

Tableau 3 : Résistance à la corrosion de certains métaux dans les milieux corrosifs	63
Tableau 4 : Caractéristiques des anodes sacrificielles	86
Tableau 5 : Avantages des anodes sacrificielles à base de zinc, d'aluminium à l'indium et de magnésium	88
Tableau 6 : Domaines d'application des anodes sacrificielles à base de zinc, d'aluminium à l'indium et de magnésium	89
Tableau 7 : Comparaison entre un système à anodes galvaniques et un système à courant imposé	91

Introduction générale

La corrosion est un enjeu économique, environnemental et sécuritaire majeur qui touche de nombreuses structures, en particulier les matériaux métalliques. C'est l'une des principales causes de l'altération et de la destruction de la majorité des installations et des équipements. Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas de manière individuelle, mais dans une relation plus ou moins complexe entre eux : la nature et la structure du matériau, les traitements de surface (mécaniques, chimiques, électrochimiques...), l'environnement et ses propriétés chimiques, la température, les microorganismes, le régime hydrodynamique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées...

Les dommages à de nombreuses installations causés par la corrosion, la mise hors service de certaines d'entre elles et leur coût de fonctionnement ainsi que la pollution des eaux si le matériau est utilisé dans les canalisations justifient des efforts pour prévenir et lutter contre la détérioration des matériaux métalliques. En fait, les problèmes de corrosion sont davantage pris en compte et contrôlés. Les articles et les ouvrages publiés, évoquant ce sujet, témoignent d'un grand développement technologique et scientifique dans le domaine de l'inhibition.

Ce cours est destiné aux étudiants en première année Master Hygiène et Sécurité Industrielle, 3^{ème} année Licence Génie des Procédés, 3^{ème} année Licence Raffinage et Pétrochimie. Le cours est divisé en trois chapitres qui apportent des connaissances et des compétences en matière de corrosion et de protection des métaux contre la corrosion. Il est conçu et structuré de manière à assurer à l'étudiant les connaissances indispensables sur le phénomène de la corrosion et la protection des métaux avec une grande simplicité. Dans le chapitre I, il rassemble les connaissances sur le phénomène de la corrosion ainsi que sur les conditions thermodynamiques qui en favorisent le développement et les paramètres qui en régissent la cinétique. Le cours fournit des applications dans le chapitre 2, sur le diagramme de Pourbaix (diagramme potentiel-pH) afin de mieux comprendre l'aspect thermodynamique de la corrosion. Le chapitre III présente également les connaissances de base relatives aux diverses techniques de prévention et de protection face à ce phénomène de détérioration qui semble utile voire nécessaire pour une insertion professionnelle rassurante.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

I.1 Corrosion des métaux

Les métaux se distinguent des autres matériaux par différentes propriétés avantageuses comme une bonne ductilité, une résistance élevée à la traction, une résistance élevée à la température, bonne conductibilité électrique et thermique, grande facilité de mise en œuvre etc. Leur inconvénient est leur instabilité en contact avec l'air et l'eau, ce qui diminue leur résistance à la corrosion et à l'usure, c'est à dire leur durabilité. Cependant, des techniques adéquates de protection contre la corrosion sont utilisées pour mieux remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue.

L'utilisation de nouveaux matériaux résistants à la corrosion a fait l'objet de plusieurs études ces dernières années. Les métaux sont employés dans la fabrication de nombreuses structures, véhicules et objets, tels que les automobiles, les bâtiments, les navires, etc.

Comme la corrosion endommage le métal, cela n'est pas désirable dans nos applications actuelles. Cependant, il s'agit d'un processus naturel qui dépend de plusieurs facteurs. Chaque matériau a une propension à se corroder ou à s'oxyder et certains phénomènes ou éléments physiques et chimiques peuvent atténuer ou accélérer cette propension. L'exemple le plus courant est le fer sous forme métallique qui s'oxyde ou se corrode sous forme de rouille.

Le choix d'un matériau pour une application donnée doit assurer sa durabilité dans ses conditions d'emploi, en particulier l'environnement. Il est par conséquent crucial de connaître et de comprendre les phénomènes de corrosion et d'oxydation, de vieillissement et d'endommagement afin de prévoir la durée de vie des structures et proposer des mesures de protection appropriées.

Les modes de dégradation des métaux et alliages sont présentés sur la figure suivante (figure 1).

Chapitre I : Les différents types de corrosion

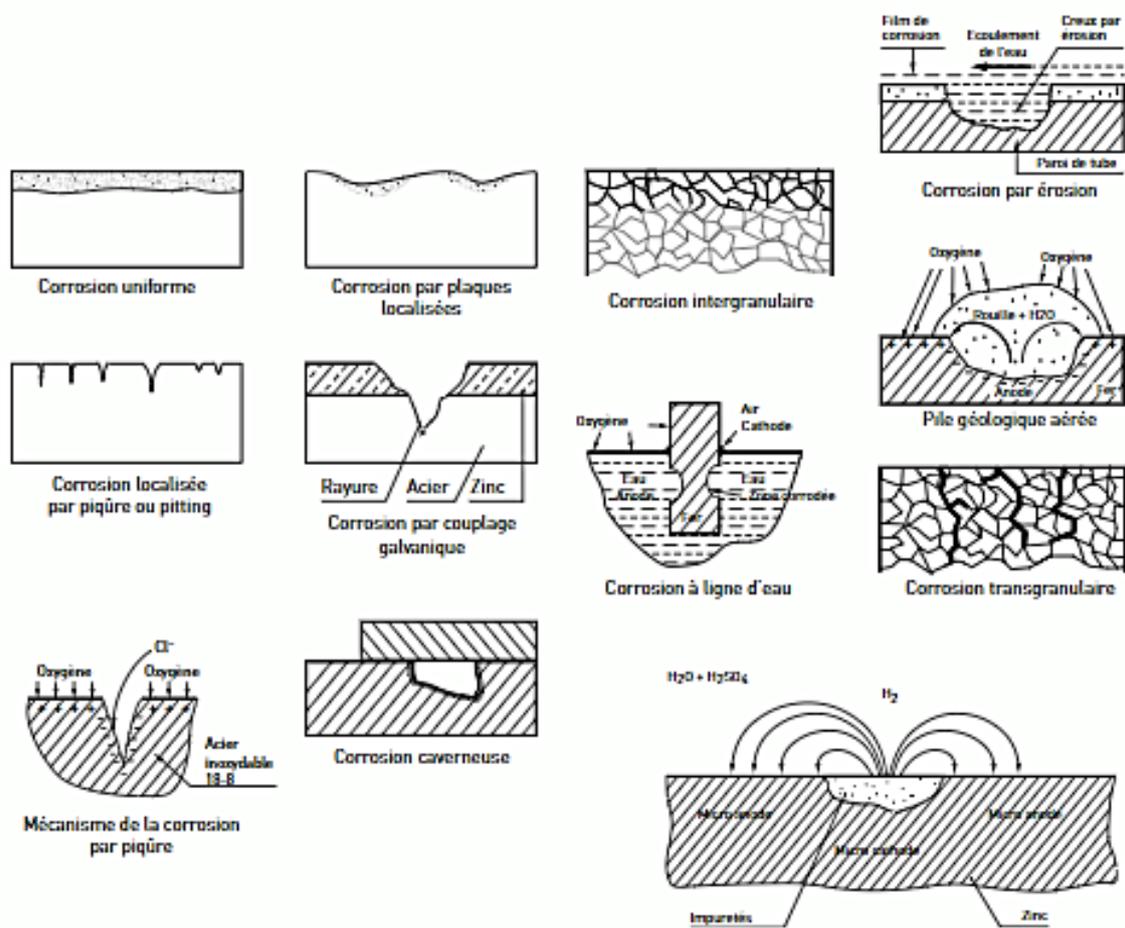


Figure 1 : Modes de dégradations des métaux et alliages.

I.2 Classification électrochimique des métaux

Il est important de connaître ou de mesurer les potentiels des différents métaux par rapport à une solution donnée afin de savoir a priori en cas de couplage de deux métaux qui est celui qui constitue l'anode et celui qui constitue la cathode, établir ainsi une hiérarchisation de ces potentiels, dite « échelle galvanique ». Il y a toujours une différence de potentiel entre deux métaux qui sont immergés dans une solution corrosive ou conductrice, si ces deux métaux sont en contact ou connectés électriquement, cette différence de potentiel génère un flux de courant (électrons) entre eux. L'oxydation du métal le moins résistant à la corrosion augmente et celle du métal le plus résistant diminue. Le moins résistant devient l'anode et le plus résistant la cathode, ainsi, ce classement, selon le tableau1, met en évidence la tendance d'un métal à aller en solution.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

Cette tendance est bien plus grande que celle d'un potentiel de corrosion plus négatif. Les métaux dont le potentiel est le plus négatif sont les plus susceptibles de se retrouver en solution. Les métaux situés en haut de l'échelle sont dits nobles. Le tableau ci-dessous (tableau 1) présente le potentiel de dissolution de certains métaux dans une solution de NaCl à 3%, mesuré à partir d'une électrode de calomel saturée à 20 °C.

I.3 Potentiel d'électrode des métaux

Les échanges de courant électrique à l'interface métal-électrolyte dépendent des différences de potentiel. A chaque réaction chimique correspond un potentiel d'électrode qui peut être déterminé par l'équation de Nernst (1):

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{a_{ox}^a}{a_{red}^b} \quad (1)$$

Où :

$E_{ox/red}$: potentiel de la réaction électrochimique en volt (V).

$E_{ox/red}^0$: potentiel standard de la réaction électrochimique en volt (V).

R : constante des gaz parfaits, égale à 8,314570 J.°K⁻¹.mol⁻¹.

T : température en °K.

a_{ox} et a_{red} : activités chimiques de l'oxydant et du réducteur, respectivement (l'activité a est généralement égale à la concentration pour des solutions suffisamment diluées).

a et b : coefficients stœchiométriques de l'oxydant et du réducteur, respectivement.

F : constante de Faraday, égale à 96 500 C.mol⁻¹.

n : nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction.

L'échelle de Nernst permet de voir la valeur des potentiels de chaque élément en comparaison avec une électrode d'hydrogène.

En pratique, l'échelle des potentiels est détectée à l'aide d'une électrode de référence, et non de l'électrode difficile à réaliser (par définition d'un potentiel propre connu et suffisamment stable dans les limites d'emploi) comme l'électrode au calomel

Chapitre I : Les différents types de corrosion

saturé (ECS), l'électrode cuivre-sulfate de cuivre ou l'électrode en argent-chlorure d'argent ou encore en zinc extra pur.

Le tableau 1 suivant montre les potentiels standards de certains métaux par rapport à l'électrode standard à hydrogène.

Tableau 1 : Potentiels standards de certains métaux à 25 °C et P = 101 kPa.

Oxydant/Réducteur	Réaction d'oxydoréduction	$E_{ox/red}^0$ (V)
$Al_{(aq)}^{3+}/Al_{(s)}$	$Al_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow Al_{(s)}$	-1,66
$Mn_{(aq)}^{2+}/Mn_{(s)}$	$Mn_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn_{(s)}$	-1,19
$Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}$	$Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	-0,76
$Cr_{(aq)}^{3+}/Cr_{(s)}$	$Cr_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr_{(s)}$	-0,74
$Fe_{(aq)}^{2+}/Fe_{(s)}$	$Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe_{(s)}$	-0,44
$Cd_{(aq)}^{2+}/Cd_{(s)}$	$Cd_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd_{(s)}$	-0,40
$Ti_{(aq)}^+/Ti_{(s)}$	$Ti_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow Ti_{(s)}$	-0,34
$Ni_{(aq)}^{2+}/Ni_{(s)}$	$Ni_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni_{(s)}$	-0,25
$Sn_{(aq)}^{2+}/Sn_{(s)}$	$Sn_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn_{(s)}$	-0,14
$Pb_{(aq)}^{2+}/Pb_{(s)}$	$Pb_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb_{(s)}$	-0,13
$Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}$	$Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+0,34
$Cu_{(aq)}^+/Cu_{(s)}$	$Cu_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+0,52
$Ag_{(aq)}^+/Ag_{(s)}$	$Ag_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$	+0,80
$Pt_{(aq)}^{2+}/Pt_{(s)}$	$Pt_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt_{(s)}$	+1,19
$Pt_{(aq)}^{3+}/Pt_{(s)}$	$Pt_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow Pt_{(s)}$	-1,20
$Au_{(aq)}^{3+}/Au_{(s)}$	$Au_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow Au_{(s)}$	+1,52
$Au_{(aq)}^+/Au_{(s)}$	$Au_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow Au_{(s)}$	+1,83

Chapitre I : Les différents types de corrosion

Ces séries de potentiels sont appelés potentiels standards ou forces électromotrices. Il convient par conséquent de sélectionner une demi-pile de référence. Par convention, le potentiel d'hydrogène standard de la réaction (2) est supposé être zéro à n'importe quelle température $E_{H^+/H_2}^0 = 0 \text{ V}$. L'électrode à hydrogène constitue l'électrode officielle pour la mesure du potentiel des électrodes.



L'électrode à hydrogène se compose d'une plaque de platine platinée (recouverte d'une couche de platine poreux déposée par électrolyte), immergée dans une solution de HCl dont l'activité d'ions H^+ est égale à 1. On fait barboter dans la solution de l'hydrogène pur sous pression atmosphérique. Le processus réversible dont cette électrode est le siège d'une réaction de réduction :



L'appareil utilisé dans l'électrode standard à hydrogène est semblable à celui illustré ci-dessous (figure 2).

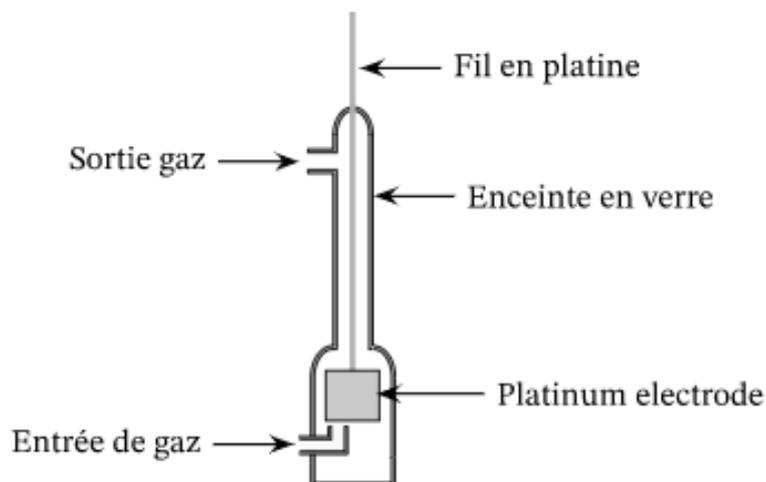


Figure 2 : Représentation schématique de l'électrode standard à hydrogène (ESH).

Chapitre I : Les différents types de corrosion

Quand deux métaux sont réunis pour former une pile, celui avec le potentiel le plus négatif sera l'anode et sera corrodé, cette propriété est principalement employée pour la protection cathodique. Dans le cas d'un couple cuivre-fer, le cuivre est la cathode et le fer est l'anode, dans l'eau salée par exemple, la différence de potentiel de la pile sera de : $\Delta E = E_{Cu} - E_{Fe} = (-0,18) - (-0,7) = + 0,52 \text{ V}$, ainsi le fer se corrode. Les différences de potentiels entre les métaux, peuvent être calculées par la différence entre leurs potentiels standards.

Ce potentiel est de 0,462 volt entre Cu-Ag et 1,1 volt entre Cu-Zn. Les valeurs des potentiels standard sont mesurées dans des conditions réversibles (aucune corrosion), l'électrode de référence est une électrode impolarisable et dont le potentiel est choisi à zéro sous conditions standard : $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$; $T = 298 \text{ }^\circ\text{C}$.

I.4 Les oxydants

Les oxydants les plus répandus sont :

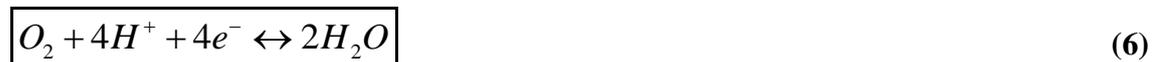
- ❑ La molécule d'eau selon la réaction suivante :



- ❑ Les ions H^+ :



- ❑ L'oxygène dissous selon les réactions (6) et (7) :



- ❑ L'anhydride carbonique : CO_2 .
- ❑ Les composés du soufre : S_2 , SO_2 , SO_4^{2-} .

Chapitre I : Les différents types de corrosion

- ❑ Les anions oxydants : NO_2^- ; NO_3^- ; MnO_4^- ; OCl^- ; CrO_4^{2-} .
- ❑ Les cations oxydants : Cu^{2+} ; Fe^{2+} ; Sn^{2+} .
- ❑ Les gaz oxydants dissous : O_2 ; Cl_2 ; SO_3 .

I.5 Définition de la corrosion

De point de vue étymologique, le mot "corrosion" vient du latin « corroder » qui signifie ronger, attaquer. Et de façon très générale, la corrosion est souvent définie comme l'altération d'un matériau ou d'une structure par une réaction chimique ou électrochimique avec le milieu environnant.

En ce qui concerne les matériaux métalliques, la norme internationale ISO 8044 définit la corrosion comme l'interaction physicochimique entre un métal et son environnement entraînant des changements dans les propriétés du métal, ce qui peut entraîner une dégradation importante des propriétés fonctionnelles du métal, du milieu environnant ou du système technique auquel ils appartiennent.

Cette définition reconnaît que la corrosion est un phénomène nocif, elle détruit le matériau ou en réduit les propriétés, le rendant inutilisable pour une utilisation prévue. Après l'attaque, les métaux tendent à revenir à leur état primitif d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable par rapport au milieu considéré. Par exemple, le fer retourne sous forme d'oxyde de fer (minerais de fer), tandis que le cuivre réagit avec des molécules contenant du soufre pour revenir sous forme sulfurée.

En service, les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un fluide ou un gaz agressif, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément une interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux. La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut avoir différentes formes : généralisée ou uniforme, localisée, piqûres, etc...elle peut se développer selon différents procédés, qui caractérisent chacun un type de corrosion. Trois types de corrosion peuvent être distingués : la corrosion chimique, électrochimique ou bactérienne.

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut également provoquer des accidents ayant des conséquences dramatiques. D'où l'importance de disposer des connaissances nécessaires pour reconnaître les formes et les facteurs de corrosion dans le but de développer des méthodes.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

I.6 Aspect économique de la corrosion

De point de vue économique, la corrosion est d'une importance primordiale. On estime par exemple que chaque année, un quart de la production d'acier est détruit par la corrosion. Cela équivaut à environ 150 millions de tonnes/an, soit 5 tonnes/seconde. Ces pertes pourraient être plus élevées en l'absence d'une protection anticorrosion. Cela a d'énormes répercussions sur l'économie mondiale, incluant les pertes directes (remplacement de matériaux corrodés) et les dépenses indirectes (perte de temps et baisse de productivité). Selon les estimations, cet impact représente environ 4 % du produit intérieur brut annuel.

Le but principal des études sur la corrosion est économique. Les effets directs et indirects de la corrosion peuvent être récapitulés ci-dessous :

- ✓ Arrêt de la production.
- ✓ Coût de l'entretien et du contrôle.
- ✓ Coût des pièces à remplacer, des réparations à effectuer.
- ✓ Coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles.
- ✓ Contamination du produit par les produits de corrosion solubles.
- ✓ Perte du produit.
- ✓ Perte d'efficacité.
- ✓ Augmentation des coefficients de sécurité (surdimensionnement, inspections, entretiens).

La diversité des coûts rend difficile et incertain d'évaluer les coûts économiques de la corrosion. Toutefois, ce sont certainement des montants assez importants.

I.7 Exemples de phénomènes de corrosion

Parmi les phénomènes de corrosion, citons ceux les plus rencontrés dans la vie courante :

- ✓ Dégradation des métaux dans l'eau, comme la rouille du fer et de l'acier ou le gris verdâtre de cuivre et ses alliages en bronze ou en laiton.
- ✓ Altérations chimiques des métaux dans l'air urbain.
- ✓ Fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque.
- ✓ Attaque d'un tuyau en nylon par un acide oxydant.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

- ✓ Attaque des briques réfractaires par les laitiers.
- ✓ Attaque d'un verre minéral par une solution alcaline.
- ✓ Dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet.
- ✓ Gonflement du polyéthylène en contact avec un solvant.
- ✓ Corrosion par piqûre de l'acier inoxydable par des chlorures.

I.8 Types de corrosion

On distingue trois types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne.

I.8.1 Corrosion chimique ou corrosion sèche

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (métal) et une phase liquide ou gazeuse (électrolyte). La plupart du temps, il s'agit de l'oxydation des métaux (M) par les gaz (G) à haute température, donc nous parlons de corrosion sèche. Une attaque métallique se produit lors de la formation d'un produit de corrosion (X) sur la surface en fonction de la réaction :



Le gaz considéré est souvent de l'oxygène mais d'autres gaz tels que : Cl₂, Br₂, SO₂ ou H₂S doivent aussi être pris en considération. Ce type de corrosion se produit principalement au niveau des fours, des chaudières et des turbines à gaz.

La corrosion en phase gazeuse à haute température se produit dans plusieurs domaines industriels (métallurgie, chimie, pétrochimie, production d'énergie, transport aérien, automobile, ...). L'augmentation des températures lors de l'utilisation des matériaux améliore souvent les rendements. Par contre, cette augmentation favorise l'interaction de différents alliages (fer, chrome, nickel et aluminium...) avec le milieu gazeux, notamment, les phénomènes de corrosion à haute température (oxydation, carburation, effusement métallique, sulfuration, nitruration, ...) (figure 3).

Les effets négatifs et même catastrophiques de ces phénomènes de corrosion peuvent se manifester sous plusieurs formes : la diminution du transfert de chaleur dans les installations, la présence de fissures entraînant la détérioration de l'équipement, etc.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

Le coût de ces altérations et les temps d'arrêt liés aux opérations de réparation sont donc très élevés. L'une des questions les plus importantes dans l'industrie est donc de surveiller l'état du matériel en service afin d'intervenir de façon préventive et judicieuse. La surveillance en ligne de la corrosion des alliages permettrait de réaliser des gains économiques et d'améliorer la sécurité des installations.

Dans les installations pétrochimiques et pétrolières, diverses formes de corrosion des équipements en métal sont présentes à des températures élevées : La corrosion par l'hydrogène (décarburation), les composés carbonés (cokéfaction, effusion de métal, carburation), les composés sulfurés (attaque de sulfuration) et le vieillissement thermique des matériaux métalliques.

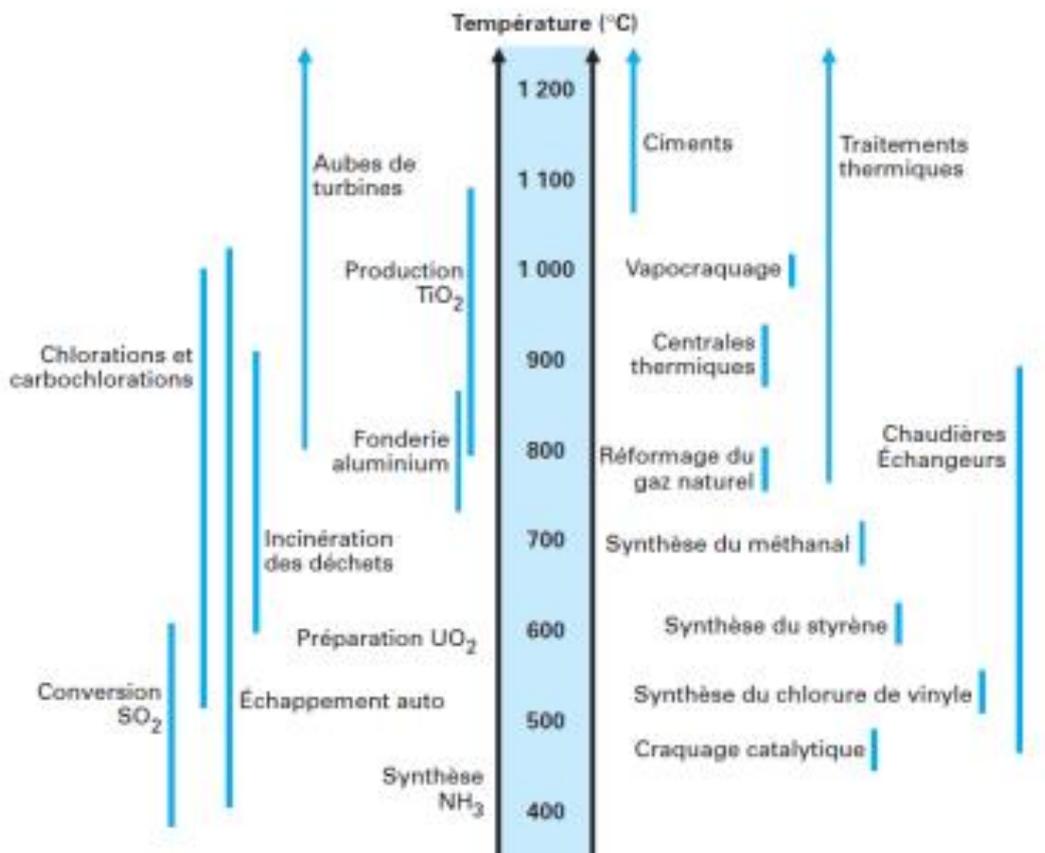
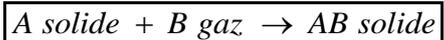


Figure 3 : Températures de fonctionnement des différents procédés et opérations.

Quand le réactif est gazeux ou que cette corrosion se produit à haute température, on l'appelle alors corrosion sèche ou corrosion à haute température. La réaction qui se produit est du type :

Chapitre I : Les différents types de corrosion



(9)

Corrosion en phase gazeuse à haute température

Comme la plupart des phénomènes de corrosion, la corrosion à haute température est la dégradation d'un matériau ou d'une structure par un phénomène physicochimique. Ce type de corrosion survient à une température élevée, généralement supérieure à 500 °C. La corrosion à haute température dépend d'un certain nombre de facteurs, notamment la température du milieu de réaction, la composition de l'atmosphère gazeuse et la nature du matériau. La corrosion des gaz à haute température se produit dans de nombreux secteurs industriels (chimie, pétrochimie, métallurgie, production d'énergie, transport aérien, automobile, ...). Une augmentation des températures des matériaux utilisés peut souvent améliorer les rendements. D'autre part, cette augmentation favorise l'interaction des différents alliages (à base de fer, de chrome, de nickel et d'aluminium...) avec le milieu gazeux, en particulier les phénomènes de corrosion à haute température (oxydation, carburation, effusement métallique, sulfuration, nitruration, ...).

Les conséquences négatives ou même catastrophiques de ces phénomènes de corrosion peuvent se produire sous plusieurs formes : la diminution du transfert de chaleur dans les installations, la présence de fissures entraînant la détérioration de l'équipement...Le coût de ces altérations et les temps d'arrêt liés aux opérations de réparation sont donc très élevés. L'une des questions les plus importantes dans l'industrie est donc de surveiller l'état du matériel en service afin d'intervenir de façon préventive et judicieuse. La surveillance en ligne de la corrosion des alliages permettrait de réaliser des gains économiques et d'améliorer la sécurité des installations.

Dans les installations pétrochimiques et pétrolières, diverses formes de corrosion des équipements en métal sont présentes à des températures élevées : corrosion par l'hydrogène (décarburation), composés carbonés (cokéfaction, épanchement métallique, carburation), composés sulfurés (attaque par sulfatation) et le vieillissement à température de matériaux métalliques.

La figure ci-après (figure 4) illustre la corrosion à température élevée.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

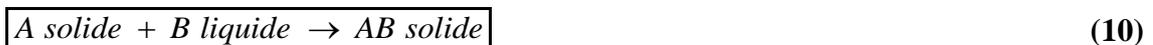


Figure 4 : Exemple de corrosion sulfurée à haute température.

I.8.2 Corrosion électrochimique

Elle survient lorsqu'il y a hétérogénéité du métal ou de la réaction. L'existence de cette hétérogénéité entraîne la formation d'une pile, de ce fait la zone constituant l'anode (borne négative) de cette pile est corrodée. Les hétérogénéités dans le métal peuvent être des inclusions, des impuretés précipitées et celles des gradients électrolytiques des concentrations d'ions ou de gaz dissous, autrement appelées corrosion humide.

Pour la corrosion électrochimique, on a :



Il n'existe généralement pas de métal pur idéal, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent de celui de la matrice. Autrement dit, les métaux ne sont pas en phase unique lorsqu'ils sont plongés dans le réactif, même pour un alliage. Si ces éléments d'addition sont en solution solide, ils ne peuvent pas être considérés comme parfaitement monophasés, parce qu'ils présentent toujours des inclusions d'oxydes, de sulfures, etc., soit les régions sont effondrées et les légères différences de propriétés chimiques ou physiques entre les différentes parties du métal déterminent une électrode composite

Chapitre I : Les différents types de corrosion

(cellule électrochimique) qui contient des microcathodes et des microanodes en court-circuit, à savoir constituant des couples électriques (piles). Lorsqu'une électrode composite est immergée dans un électrolyte, ce qui est toujours fait, elle est par conséquent le lieu d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodes sont attaquées à une vitesse qui varie selon l'intensité du courant fourni par les piles locales.

La corrosion électrochimique représente en outre la grande majorité des problèmes de corrosion rencontrés en raison de la présence d'eau en contact avec les métaux. Ceci est particulièrement vrai pour les milieux naturels, comme l'eau douce. Ceci est également le cas pour la plupart des milieux liquides dans l'industrie, ainsi que les gaz conduisant à des condensations liquides contenant de l'eau (si l'eau est acide ou conduisant de l'oxygène dissous), de mer ou les sols.

L'image ci-dessous (figure 5) illustre une canalisation dans le milieu marin.



Figure 5 : Image d'un tuyau rouillé causé par l'eau de mer.

I.8.3 Corrosion bactérienne

Ce type de corrosion, également appelé bio-corrosion, réunit tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou à travers leur

Chapitre I : Les différents types de corrosion

métabolisme, en jouant un rôle clé, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions adéquates pour sa création (exemple : production de H_2SO_4 par certains types de bactéries). Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un biofilm.

La corrosion bactérienne est provoquée par un métabolisme bactérien dont le mécanisme est similaire à celui de la corrosion électrochimique. Ce type de corrosion survient principalement dans des installations d'injection d'eau. Ce procédé concerne principalement l'attaque bactérienne de conduites enterrées ou de réservoirs : ces bactéries utilisent certains des éléments chimiques du matériau pour le transformer en ion métallique ou sécréter des produits chimiques agressifs contre le métal. C'est l'agression des métaux par les produits du métabolisme de certains microorganismes. Il est souvent observé sur les canalisations enterrées et les structures immergées dans l'eau de mer.

La figure ci-dessous (figure 6) présente la corrosion bactérienne.



Figure 6 : Photo de la biocorrosion.

Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de différentes sortes :

Chapitre I : Les différents types de corrosion

- a. Chimique par la production de matières corrosives comme le CO_2 , le H_2S , le H_2SO_4 , le NH_3 ou un acide organique. Le cas le plus répandu est celui rencontré dans les conduites enterrées et qui se traduit par la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.

Les bactéries aérobies capables d'oxyder le soufre de la manière suivante :



- b. Certaines bactéries peuvent diminuer les sulfates grâce à l'hydrogène.



L'hydrogène, par exemple, vient des régions cathodiques, ce qui entraîne une dépolarisation des cathodes et une formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes.



- c. Dans certains cas, il est possible d'observer des dépôts adhérents sur les conduites résultant de l'attaque, non du métal lui-même, mais de certains composants de l'environnement ambiant produits par les bactéries. Par conséquent, il forme des piqûres sur le métal, à l'endroit où le dépôt a eu lieu, à la suite d'un processus de corrosion par différence de concentration d'oxygène.

Les bactéries responsables de la bio-corrosion sont :

1) Les sulfobactéries

Ces bactéries aérobies métabolisent le soufre issu de composés réduits et le rejettent dans l'environnement ambiant ou le stockent dans leurs cellules, ce qui entraîne la formation de boues. Les sulfobactéries peuvent également oxyder le soufre et former des produits acides (H_2SO_4) et donc entraîner une acidification corrosive avec une modification significative du pH du milieu.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

2) Les sulfato-réductrices

Les bactéries sulfato-réductrices sont les principales causes de corrosion des métaux en l'absence d'oxygène. Une étude physiologique et enzymatique de certains desulfobrio a permis de comprendre le rôle de ces bactéries dans les phénomènes de biocorrosion anaérobie.

Le désulfurovibrio peut être responsable soit de la corrosion par contact direct avec le métal, à l'aide de la couche d'hydrogène formée sur la surface, ou la corrosion déstabilisante résultant de la consommation d'hydrogène dissous ou gazeux.

3) Les ferrobactéries

Les ferrobactéries tirent l'énergie nécessaire à leur synthèse de la transformation de sels ferreux en sels ferriques dans des conduites métalliques ferreuses, il y a toujours formation à un point sans protection ou altération de la surface d'une légère attaque du métal en contact avec l'eau. Avec la formation d'hydroxyde ferreux, dans des conditions normales se transforme rapidement en hydroxyde de fer et en carbonate grâce à l'oxygène dissous et au dioxyde de carbone.

En général, le phénomène s'arrête là, la présence de ferrobactéries au moment de l'attaque entraînera la mobilisation d'ions ferreux et leur transformation en sels ferriques et ceci rapidement tant que le milieu contient des ions ferreux. Il y a alors formation des amas volumineux de "rouille" (sel ferrique) contenant les corps bactériens suivie d'une dissolution ininterrompue du métal.

I.9 Les facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent de nombreux facteurs et peuvent être classés en quatre grandes catégories :

1) Facteurs du milieu corrosif (concentration en réactif, teneur en oxygène, pH du milieu, température, pression, ajout d'inhibiteurs).

2) Facteurs métallurgiques (composition de l'alliage, processus de fabrication, impuretés, traitements mécaniques, traitements thermiques, ajouts protecteurs). Les métallurgistes et les spécialistes de la corrosion tentent d'obtenir la meilleure résistance possible à la corrosion en modifiant la composition des alliages, les gammes de transformation et les traitements thermiques.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

3) *Facteurs définissant les conditions d'emploi* (état de surface, forme des pièces, contraintes mécaniques, utilisation d'inhibiteurs, procédés d'assemblage).

4) *Facteurs liés au temps* (vieillessement, contraintes mécaniques, remplacement du revêtement protecteur).

I.10 Vitesse de corrosion

I.10.1 Expression de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion, la vitesse de dissolution d'un matériau en raison d'une action chimique, est un paramètre important à cet égard. Ce terme désigne la perte d'épaisseur d'un matériau par unité de temps et de surface. Le taux de corrosion est calculé comme suit :

$$V_c = \frac{\Delta m}{S * t} \quad (14)$$

Où :

Δm : perte de poids après exposition de l'échantillon,

S : surface de l'échantillon,

t : temps d'exposition.

La vitesse de corrosion peut aussi être exprimée en fonction de ce courant ou, plus précisément, de la densité du courant électrique (j), soit le courant par unité de surface corrodée. Pour calculer le taux de corrosion, on utilise l'équation suivante :

$$V_c = \frac{1}{n * F} \quad (15)$$

Où :

n : nombre d'électrons correspondant à l'ionisation de chaque atome métallique,

F : constante de Faraday (96500 C/mol).

I.10.2 Paramètres influençant la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de la température et du pH. Ces deux paramètres influent directement sur

Chapitre I : Les différents types de corrosion

le taux de corrosion et indirectement sur la phase aqueuse. Les paramètres affectant la vitesse de corrosion sont :

a) Effet de la température

En général, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, parce qu'elle réduit les zones de stabilité des métaux et accélère la cinétique de réaction et de transport de charge. L'ampleur de son influence varie selon le milieu corrosif dans lequel le matériau est présent.

En règle générale, l'augmentation de la température augmente considérablement la vitesse de corrosion. Ce phénomène s'explique par l'activation thermique des processus anodiques et cathodiques. Le courant d'échange ainsi produit, qui représente la vitesse de corrosion, augmente avec la température. En pratique industrielle, on considère généralement qu'une élévation de 10 à 20 °C fait doubler le taux de corrosion lorsqu'on est en situation de corrosion active.

Dans un milieu aéré, ce phénomène est également significatif, puisque l'augmentation de la température facilite la diffusion de l'oxygène dans la solution et engendre une augmentation de la valeur de courant limite. Toutefois, la solubilité de l'oxygène baisse, ce qui a l'effet inverse sur la cinétique de corrosion. Ceci explique la différence dans le comportement des systèmes ouverts et fermés.

b) Effet de l'acidité

La sensibilité du matériau à la corrosion varie selon le pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie l'équilibre des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente à mesure qu'on abaisse le pH du milieu.

c) Régime hydrodynamique

Le transport de réactifs à l'interface ainsi que de produits de réaction à l'électrolyte est susceptible de modifier la cinétique des réactions électrochimiques en modifiant la concentration de l'espèce ainsi que le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les taux de réaction en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst,

Chapitre I : Les différents types de corrosion

C'est ce qui explique l'importance de l'agitation électrolytique dans les essais de corrosion de laboratoire.

d) Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, entraînant souvent une corrosion localisée. Leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale entraîne une acidification du milieu et, d'autre part, la salinité influe sur la conductivité du milieu aqueux.

e) Influence de l'oxygène

L'oxygène joue un rôle essentiel dans les mécanismes de corrosion des métaux et de leurs alliages dans les environnements aérés. Dans l'eau de mer aérée, la concentration d'oxygène dissous varie fortement parce qu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants : échanges au niveau de l'interface air/océan, diffusions et mélanges dans la masse d'eau, phénomènes de photo oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc. La dissolution de l'oxygène est soumise aux lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène baisse avec l'augmentation de la température et de la salinité, mais augmente avec l'augmentation de la pression. La solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/L à 20 °C en eau pure alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/L à 20 °C pour une salinité de 0,35 %. En général, la concentration d'oxygène dissous varie de 0 à $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

I.11 Mécanismes de la corrosion

La corrosion est un phénomène très complexe que l'on ne connaît pas encore parfaitement. Toutefois, en général, la corrosion provient du fonctionnement de piles électriques microscopiques qui se forment entre diverses parties non identiques du métal.

Une pile est un générateur d'électricité constitué de deux lames métalliques plongeant dans un électrolyte. Ces deux lames ayant des potentiels de dissolution différents ; l'anode se dissout, tandis que la cathode, l'électrode dont proviennent les anions, n'est pas attaquée. Dans le circuit externe, un courant d'électrons passe de l'anode à la cathode (étant donné que l'anode est neutre sur le plan électrique) ; le courant passe ainsi de manière conventionnelle de la cathode vers l'anode (qui est le pôle négatif). Les

Chapitre I : Les différents types de corrosion

exemples les plus connus sont les modifications chimiques des métaux dans l'eau, notamment la rouille du fer et de l'acier. Toutefois, la corrosion est un domaine beaucoup plus vaste qui affecte toutes sortes de matériaux dans des environnements variés. L'étude de base des phénomènes de corrosion est essentiellement électrochimique. L'étude appliquée des phénomènes de corrosion est un domaine de la science des matériaux, qui comprend à la fois la chimie et la physique (physicochimie). Dans le monde, à chaque seconde, près de 5 tonnes d'acier se transforment en oxydes de fer.

I.12 Morphologie de la corrosion

Lors d'une attaque d'un métal par un milieu agressif, la morphologie de la surface du métal peut prendre des formes diverses, résultant de la répartition des zones anodique et cathodique à l'interface métal-électrolyte et éventuellement de l'interaction d'autres phénomènes (biologiques, mécaniques). La surface entière du matériau peut subir une corrosion uniforme, il s'agit de la corrosion généralisée. L'attaque peut être très fortement ralentie lorsque des films d'oxyde protecteurs se développent sur la surface du matériau, que l'on appelle passivité. Cependant, les matériaux à l'état passif peuvent ensuite subir des attaques de corrosion localisées. Cette corrosion localisée n'affecte habituellement qu'une très petite partie de la surface du matériau, le reste restant à l'état passif, c'est-à-dire quasiment pas attaqué.

La figure 7 illustre la morphologie des piqûres d'un acier inox 316L dans une solution contenant 5 % de NaCl.

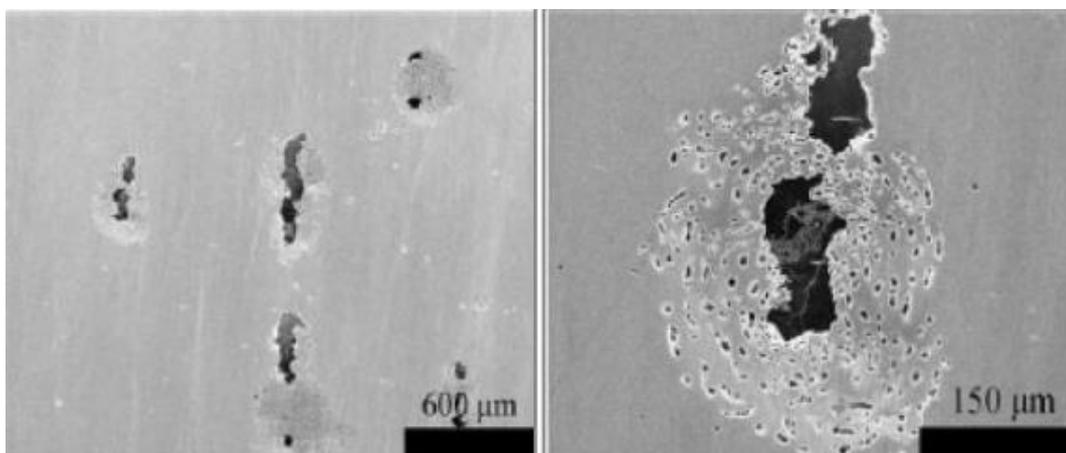


Figure 7 : La morphologie de la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable 316L dans une solution qui contient 5% NaCl.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

I.13 Principe de la corrosion électrochimique

La corrosion se produit comme si on utilisait une pile électrique.

- L'anode est l'électrode qui libère les cations : elle se dissout.
- La cathode est l'électrode qui produit les anions : elle n'est pas attaquée.

La corrosion d'un métal comme le fer, placé comme anode, est le résultat d'un processus qui peut être schématisé par l'équation suivante :



Cette équation veut simplement dire que les atomes du métal (Fe) sous l'action d'un procédé de corrosion se transforment en ions positifs (Fe^{2+}) qui laissent le métal passer dans le milieu. Un changement dans l'état de la matière est lié à la réaction de dissolution du métal, ce changement d'état s'accompagne de la libération d'électron ($2 e^{-}$ dans le cas de fer).

Pour conserver la neutralité du milieu, les électrons émis par la réaction de dissolution (16) doivent être consommés dans une seconde réaction, qui est la cathode :



La seconde réaction (17 ou 18) est liée au milieu avec lequel le matériau entre en contact (électrolyte). Cette réaction découle de la décomposition du milieu.

Au cours d'un processus de corrosion, la surface du matériau est donc nécessairement le siège de deux réactions :

- Réaction de dissolution ou d'oxydation (réaction anodique).
- La réaction de décomposition du milieu : « réduction » (réaction cathodique).

Le processus de corrosion, une surimposition de réactions anodiques et cathodiques, s'accompagne de la circulation d'un courant électrique (circulation d'électrons dans le métal et les ions dans l'électrolyte) entre les deux zones de l'interface.

Pour qu'un processus de corrosion se déclenche, il faut donc :

- ✓ Une surface métallique avec des zones anodiques et des zones cathodiques, par conséquent des hétérogénéités de potentiel.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

- ✓ Électrolyte assurant le transport des ions afin de fermer le circuit électrique et ainsi permettre la circulation des électrons. L'électrolyte est fourni par un environnement (sol immergé, eau...).

I.14 Types de corrosion électrochimiques

La corrosion électrochimique peut être :

- Uniforme ou homogène.
- Localisée.
 - Piqûres.
 - Crevasse.
 - Érosion-corrosion.
 - Galvanique.
 - Intergranulaire,
 - Sous contrainte.

I.14.1 Corrosion uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée est la conséquence de l'oxydation sous forme d'ions de tous les atomes qui composent la surface du matériau qui sont attaqués à une vitesse plus ou moins égale par le milieu corrosif. Cela se traduit, à l'échelle macroscopique, par une baisse régulière de l'épaisseur du métal, contrairement à la corrosion localisée.

D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou de plusieurs réactions d'oxydation d'un métal ou d'un alliage à une ou plusieurs réactions de réduction d'une espèce en solution, conduit à la réalisation d'un potentiel de corrosion mixte, également appelé potentiel libre ou potentiel d'abandon, localisé dans une zone du diagramme potentiel-pH où le métal est actif (diagramme de Pourbaix). La totalité de la surface métallique prend cette valeur de potentiel et constitue le site d'une corrosion généralisée décrite par la réaction (19) :



Chapitre I : Les différents types de corrosion

M désigne le métal et Mn^+ l'ion correspondant ; Red désigne l'espèce réduite et OXZ^+ l'oxydant associé.

Quand les sites de réaction sont très proches les uns des autres et se propagent aléatoirement sur la surface métallique et avec le temps, il y a une corrosion généralisée (hypothèse de Wagner-Traud), qui donne lieu à une dissolution uniforme du matériau.

La réaction anodique correspond à la dissolution du métal :



Le cation dissous peut alors se présenter sous plusieurs formes (hydraté, hydrolysé, etc.) ou former des liaisons plus complexes. La réaction cathodique varie suivant la nature des espèces oxydantes présentes en solution.

La corrosion généralisée est une forme de corrosion dans laquelle la perte de métal est à peu près uniformément répartie sur l'ensemble de la surface exposée au milieu (figure 8). Elle peut se produire sur une surface "nue" et est appelé une surface active ou un métal actif, ainsi la dégradation peut être rapide. Elle a souvent lieu sur une surface protégée par une couche superficielle d'oxydes (film passif). La vitesse de dégradation du matériau est alors faible, voire négligeable, mais pas nulle.

Par corrosion généralisée, on entend une réduction uniforme de l'épaisseur. La vitesse de corrosion indique s'il est possible ou non d'utiliser le matériau. Par exemple : la vitesse de corrosion d'un alliage est :

- Excellent jusqu'à 0,05 mm/an.
- Bon jusqu'à 0,5 mm/an.
- Satisfaisant jusqu'à 1,25 mm/an.
- Mauvais au-delà de 1,25 mm/an

Chapitre I : Les différents types de corrosion



Figure 8 : Exemples de corrosion uniforme.

I.14.2 Corrosion localisée

C'est une corrosion qui se déroule dans un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme, car les endroits anodiques et cathodiques sont clairement distincts. Dans la pratique, la corrosion localisée résulte d'une hétérogénéité entre le matériau et l'environnement. La corrosion localisée survient sur une portion du métal à une vitesse qui dépasse de loin la vitesse du reste de la surface.

Il peut avoir de nombreuses formes, les deux formes les plus fréquentes de corrosion sont la corrosion par piqûres et la corrosion intergranulaire.

La corrosion localisée survient parfois dans des situations de corrosion active, mais en général, C'est plutôt une maladie des matériaux passifs due à la dégradation locale de la passivité. La corrosion localisée comprend de nombreuses classes.

Les principales causes de ce phénomène de corrosion sont :

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

Les différents types de corrosion localisée sont :

- ❖ Corrosion par piqûres.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

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

I.14.2.1 Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûres est une forme de corrosion locale qui se traduit par des trous ou des creux sur la surface du métal (figure 9). L'attaque se limite à des piqûres très localisés qui peuvent évoluer très vite en profondeur. Cette attaque constitue l'une des formes de corrosion les plus sévères. De plus, il peut être difficile de détecter la corrosion par piqûres parce que ces petits trous peuvent être masqués par des dépôts de corrosion.

Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, bromures, hypochlorites, sulfures et du H_2S .



Figure 9 : Quelques exemples de corrosion par piqûres.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

L'attaque de l'acier inoxydable par les chlorures constitue la forme la plus célèbre de corrosion par piqûres. La surface de l'acier inoxydable est une couche d'oxyde qui assure la protection de l'acier. Lorsqu'une petite rayure se produit sur la surface, il peut s'agir d'une source de gradient potentielle entre la couche d'oxyde (cathode) et la rayure (anode), causant une piqûre.

Le processus d'initiation de la piqûre peut être divisé en plusieurs étapes : la période d'induction, l'initiation des piqûres et les processus de propagation. Les piqûres peuvent pénétrer plusieurs millimètres pendant un court laps de temps si les conditions sont extrêmement défavorables, comme le montre la figure ci-dessous (figure 10).

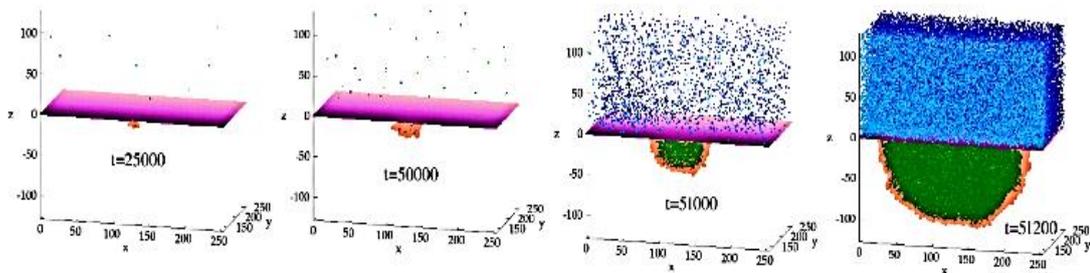


Figure 10 : Evolution d'une piqûre à partir d'une surface métallique avec un défaut dans la couche passive

Il est possible de décrire ce processus en quatre étapes distinctes et consécutives :

- ✓ Processus intervenant sur le film passif, dans la limite du film passif et de la solution.
- ✓ Processus se produisant dans un film passif, lorsqu'il n'y a pas de changement microscopique visible dans un film.
- ✓ Formation de piqûres dites métastables qui débutent et se développent pendant un court laps de temps en dessous du potentiel de piqûre critique et de retour (il s'agit d'une étape intermédiaire dans les piqûres).
- ✓ Croissance régulière, supérieure à un potentiel appelé potentiel de piqûre critique.

La figure suivante (figure 11) présente les mécanismes de corrosion par piqûres dans les alliages d'aluminium.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

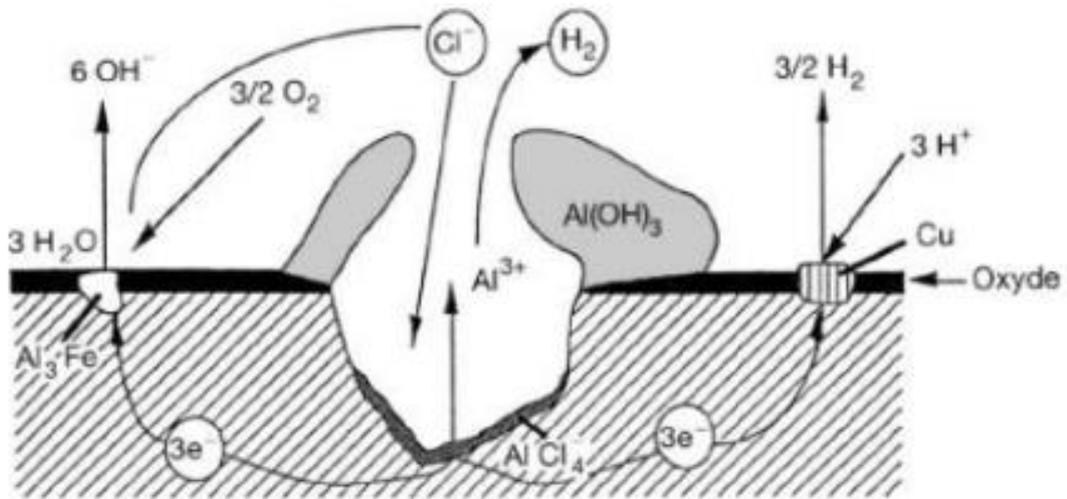


Figure 11 : Mécanisme de corrosion par piqûre d'aluminium.

I.14.2.2 Corrosion sélective

Il s'agit de l'oxydation d'un élément de l'alliage entraînant la formation d'une structure métallique poreuse (figure 12). Les différents cas de corrosion sélective sont classés en fonction de la nature des alliages concernés, les deux plus fréquents sont :

- Délignification du laiton : corrosion sélective du zinc (ou corrosion de l'alliage et redéposition du cuivre, le laiton prend la teinte rouge du cuivre).
- Graphitisation des fontes : corrosion du fer, graphite non attaqué, avec des fontes graphite lamellaires, l'attaque progresse en profondeur sans dégradation visible à l'œil nu.

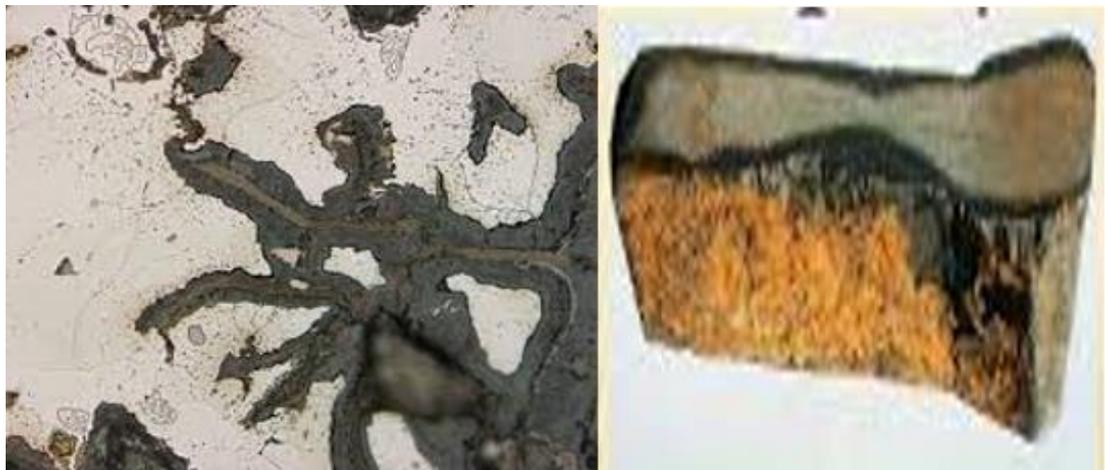


Figure 12 : Exemples de corrosion sélective.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

La figure 13 montre le mécanisme de la corrosion sélective.

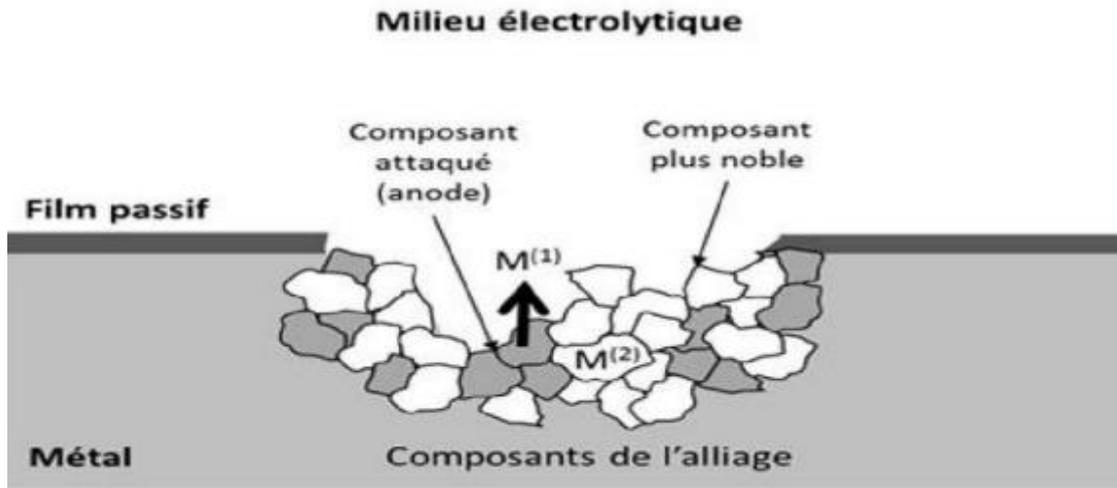


Figure 13 : Principe de la corrosion sélective.

I.14.2.3 Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est une attaque localisée, par contre plus sélective, en raison de la précipitation de carbures dans les joints de grain pendant le chauffage entre 700 et 900 °C, due au traitement thermique du métal (par exemple par soudage). Elle est invisible à l'œil nu, cependant, affecte de manière significative la résistance mécanique du métal. Plus la teneur en carbone est importante, plus la teneur en chrome est basse, plus la sensibilité à ce type de corrosion est grande. A titre d'exemple, on retrouve cette forme de corrosion dans les aciers inoxydables, la structure ferritique étant plus sensible à la corrosion intergranulaire que la structure austénitique. La théorie admise est l'appauvrissement en chrome dans les zones intergranulaires. Les aciers ferritiques ont des propriétés mécaniques moins intéressantes, en particulier une faible ductilité. Ils présentent aussi une moindre résistance à la corrosion que toutes les autres nuances.

D'autres alliages comme l'aluminium à haute résistance et certains alliages à base de cuivre sont également reconnus pour présenter une tendance à la corrosion intergranulaire.

Si les métaux ont l'air homogènes à l'œil nu, beaucoup d'alliages comme les aciers inoxydables sont en réalité composés de grains de composition spécifique interconnectés par des sections de métaux de différentes compositions (joints de grains) (figure 14). Les effets des joints de grains sont en grande partie insignifiants. Toutefois, comme ils ont

Chapitre I : Les différents types de corrosion

une structure de base différente du grain, ils peuvent parfois réagir davantage à la corrosion que le grain, Ceci peut conduire au développement d'une corrosion galvanique nommée corrosion intergranulaire par laquelle l'alliage se désintègre. En fait, une corrosion intergranulaire a également été observée autour de soudures en acier inoxydable faiblement recuites.



Figure 14 : Photo de la corrosion intergranulaire.

I.14.2.4 Corrosion galvanique

Ce type de corrosion se produit lors du contact de deux pièces métalliques différentes : tuyauterie de fer et raccords de cuivre, soudures, hélice de bateau en bronze (Cu + Sn (3 à 20 %)) et coque en acier, ...etc.

Quand deux pièces métalliques de nature différente sont mises en contact, la vitesse de corrosion du métal le moins noble est largement augmentée et celle du métal le moins noble est fortement réduite (figure 15).

La corrosion galvanique peut être définie simplement par l'effet de deux métaux ou alliages différents en contact avec un milieu corrosif conducteur. Nous utilisons également le mot bimétallisme. C'est l'attaque préférentielle de la phase la moins noble des alliages biphasés ou la corrosion qui peut exister entre deux matériaux métalliques ou

Chapitre I : Les différents types de corrosion

plus dans le même environnement. Il y a formation d'une pile, la partie la moins noble est l'anode tandis que la partie la plus noble est la cathode. Le rapport surface anode/cathode joue un rôle très important en raison de la corrosion galvanique maximale à la jonction des deux métaux.

Il convient de garder à l'esprit que plus l'anode est petite, plus la vitesse de dissolution est grande.



Figure 15 : Photos de la corrosion galvanique.

Les métaux ou les matériaux qui peuvent être utilisés dans les couplages galvaniques sont énumérés dans les tableaux galvaniques, selon leur potentiel de corrosion dans un environnement sélectionné. De telles mesures doivent prendre en considération les paramètres cinétiques de la corrosion.

Le matériau de potentiel le plus bas d'un couplage galvanique est l'anode, l'autre, la cathode. Ces séries de potentiels permettent de déterminer le matériau qui sera le plus actif dans un couple galvanique et dans un milieu donné. Ces tables doivent donc être élaborés pour chaque milieu corrosif envisagé et dans des conditions se rapprochant le plus possible des conditions réelles d'emploi des matériaux.

Le tableau suivant présente la classification galvanique dans l'eau de mer de certains métaux et alliages :

Chapitre I : Les différents types de corrosion

Tableau 2 : Série galvanique, obtenue dans l'eau de mer à 25 °C.

	Matériau protégé (cathodique ou plus noble)
	Platine
	Or
	Graphite
	Hastelloy C
	Acier inoxydable
	Titane
	Argent
	Inconel base 600
	Nickel
	Alliages de cuivre
	Etain
	Bronze
	Laiton
	Cuivre
	Plomb
	Fer
	Acier bas carbone
	Alliages d'aluminium, série 2000
	Cadmium
	Aluminium, série 1000
	Alliages d'aluminium, séries 5000, 3000, 6000
	Acier galvanisé
	Zinc
	Magnésium et alliages de magnésium
	Matériau corrodé (anodique ou moins noble)

E_{CORR} ↑

Mécanisme de corrosion : Cas de l'acier et du cuivre au contact électrique à l'eau électrolytique.

Le cuivre, plus électropositif (plus noble) que l'acier, en reçoit des électrons.

- L'acier rouille et protège le cuivre (figure 16).

Chapitre I : Les différents types de corrosion

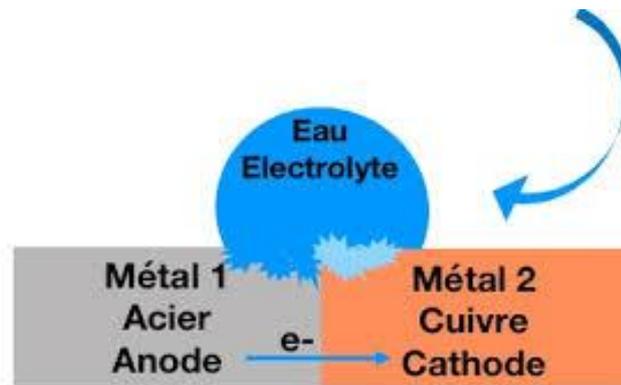


Figure 16 : Mécanisme de corrosion galvanique.

I.14.2.5 Fatigue-corrosion

La fatigue-corrosion peut être définie comme l'action combinée d'un environnement agressif et d'une contrainte cyclique entraînant une rupture prématurée du métal par fissuration (figure 17).

Le mécanisme de rupture par fatigue comporte habituellement trois étapes :

- L'amorçage **d'une fissure de fatigue** à partir d'un défaut géométrique ou métallurgique entraînant une concentration locale de déformation ou de contrainte ;
- La **propagation** de cette fissure dans la pièce ;
- La **rupture** de celle-ci.



Figure 17 : Photos de la fatigue-corrosion.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

I.14.2.6 Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte (CSC) désigne la fissuration prématurée d'un matériau soumis à l'action conjointe d'un environnement chimique et à des contraintes mécaniques constantes ou lentement variables. Lorsque les contraintes sont cycliques, elles sont désignées sous le nom de fatigue par corrosion (FC). Cet endommagement concerne plusieurs types de matériaux (métaux et alliages mais aussi le verre, la céramique, les composites, etc.) dans des milieux variés (solution aqueuse, gaz, métaux liquides, solides, etc.). Ce type de corrosion, particulièrement insidieuse et dangereuse pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures intergranulaires ou transgranulaires dont la direction générale de propagation perpendiculairement à la contrainte la plus élevée (figure 18). Si l'intégrité de la structure résulte du contrôle de l'initiation de la fissure, la connaissance des grandeurs liées à leur propagation est également essentielle.



Figure 18 : Photos de la corrosion sous contrainte.

I.14.2.7 Corrosion caverneuse ou par crevasses

La corrosion des crevasses, également appelée corrosion caverneuse, est causée par une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure métallique. Il s'agit ensuite d'une attaque sur les pièces métalliques moins accessibles à l'oxygène (figure 19).

La corrosion caverneuse a lieu dans les crevasses. Avec les robinets, la corrosion caverneuse commence généralement entre les écrous et les rondelles. L'oxygène peut difficilement se diffuser dans ces fissures. Elle résulte de la différence d'accès de

Chapitre I : Les différents types de corrosion

l'oxygène aux différentes parties du métal. L'oxygène dissous se renouvelle plus facilement à la surface et se disperse plus rapidement dans le métal. Il en résulte un gradient de concentration d' O_2 dissous entre les zones oxygénées et non oxygénées, créant une pile de concentration. La zone de la pièce proche de la surface, donc plus oxygénée, devient une zone cathodique avec réduction de O_2 et libération de OH^- . Cette zone est à l'abri de la corrosion. D'autre part, la partie de la pièce moins oxygénée fonctionne à l'anode avec dissolution de fer. Une zone d'hydroxydes ferreux et ferriques sépare les zones anodiques et cathodiques et contribue à aggraver l'hétérogénéité du milieu en O_2 dissous et en pH.

Les piles de concentration se produisent lorsqu'une pièce métallique homogène est immergée dans une solution dont la concentration en dioxygènes dissous n'est pas uniforme. C'est le cas, par exemple, avec les piliers en métal dans un ponton. Mais cela peut aussi être dû à une différence d'accessibilité au dioxygène entre deux parties d'une structure (tôles pliées, raccords, joints, rayures sur une peinture de voiture).

Cette corrosion est causée par la formation d'une petite masse d'eau stagnante dans un vide d'oxygène et par la concentration d'anions corrosifs comme les chlorures. La corrosion caverneuse survient aux soudures qui ne sont pas parfaitement pénétrantes, aux joints de recouvrement ou autres joints mécaniques sous lesquels l'eau peut stagner.



Figure 19 : Photo de la corrosion caverneuse.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

Pour les alliages d'aluminium, la corrosion caverneuse est essentiellement une forme spéciale de corrosion par piqûres. L'acidification du milieu corrosif emprisonné dans une caverne empêche dans ce cas la répartition homogène des piqûres, c'est pourquoi la pénétration de la corrosion est concentrée en un seul point (figure 20). En fait, les alliages dépourvus de cuivre résistent relativement bien à cette forme de corrosion.

Ici encore, l'anodisation préalable des pièces assure souvent une résistance à la corrosion satisfaisante (vis, boulons, etc.). D'autre part, l'anodisation permet d'obtenir une couche de surface dure, de nature diélectrique, ou une couche colorée à vocation esthétique.

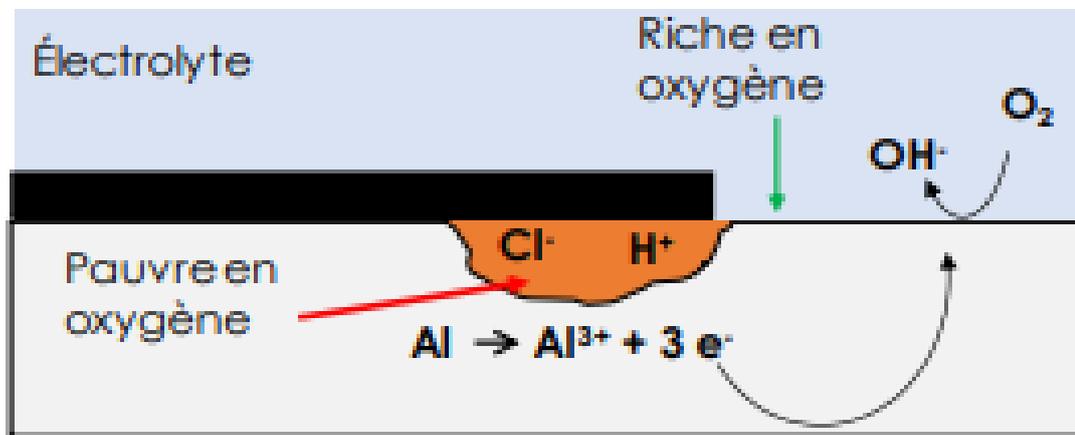


Figure 20 : Mécanisme de corrosion caverneuse de l'aluminium dans un milieu chlorure.

I.14.2.8 Érosion-corrosion

La corrosion-érosion a été définie comme la dégradation accélérée d'un matériau en raison de l'action conjuguée de l'érosion physique et de la corrosion chimique. Elle entraîne l'élimination des produits de corrosion résultant de l'action érosive du fluide ou de la matière en suspension de ce fluide. Il intervient fréquemment sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide (figure 21).

Chapitre I : Les différents types de corrosion



Figure 21 : Photo de la corrosion-érosion d'un tuyau.

La corrosion dans une canalisation est due à la vitesse élevée du fluide :

- ✓ Par impact de particules solides.
- ✓ Par impact de gouttelettes liquides dans la vapeur (séchage de la vapeur en aval des turbines).
- ✓ Par une vitesse excessive du fluide.

La figure ci-dessous illustre le mécanisme de corrosion-érosion du métal.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

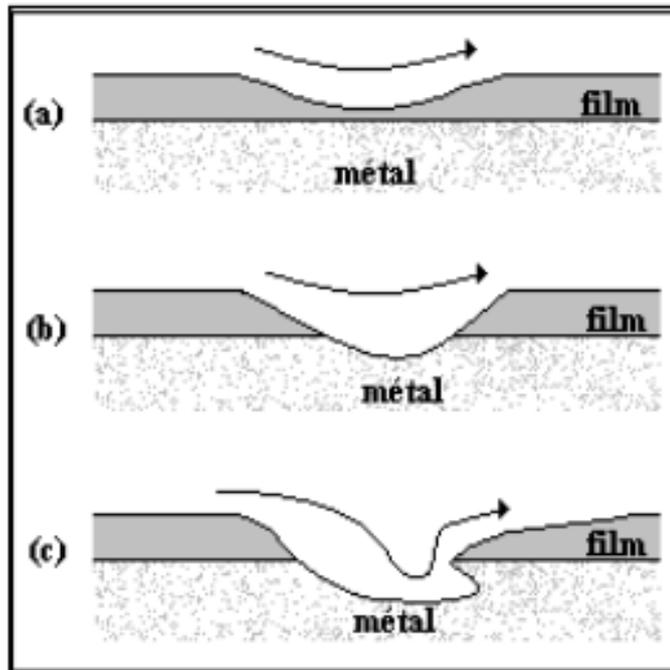


Figure 22 : Attaque graduelle d'un métal recouvert d'une couche de produits de corrosion : (a) érosion du film, (b) corrosion sur la surface métallique exposée à l'environnement, (c) évolution de l'attaque.

Exemples

- Alliages de cuivre dans l'eau de mer (ceux-ci sont sensibles à des vitesses de quelques m/s).
- aciers faiblement alliés : pompes alimentaires, tuyaux de séchage...

Un acier faiblement allié est recouvert d'une couche d'oxyde de Fe_3O_4 qui le protège légèrement ; à l'équilibre, la vitesse de formation est égale à la vitesse de dissolution. Au fur et à mesure que la vitesse de l'eau augmente, l'oxyde se dissout plus vite qu'il ne se forme et la couche s'amincit, favorisant la corrosion du métal.

La corrosion d'érosion a lieu dans un liquide en mouvement. Cette forme de corrosion a un lien avec la vitesse de passage du fluide, elle se caractérise par un amincissement local du métal qui prend la forme de rayures, de ravinements, d'ondulations, toujours orienté dans la même direction. La vitesse de la corrosion-érosion dépend :

- De la vitesse de l'eau.
- De la température.

Chapitre I : Les différents types de corrosion

➤ Du pH.

La figure 23 montre le mécanisme par lequel les creux se forment sous l'effet de l'érosion.

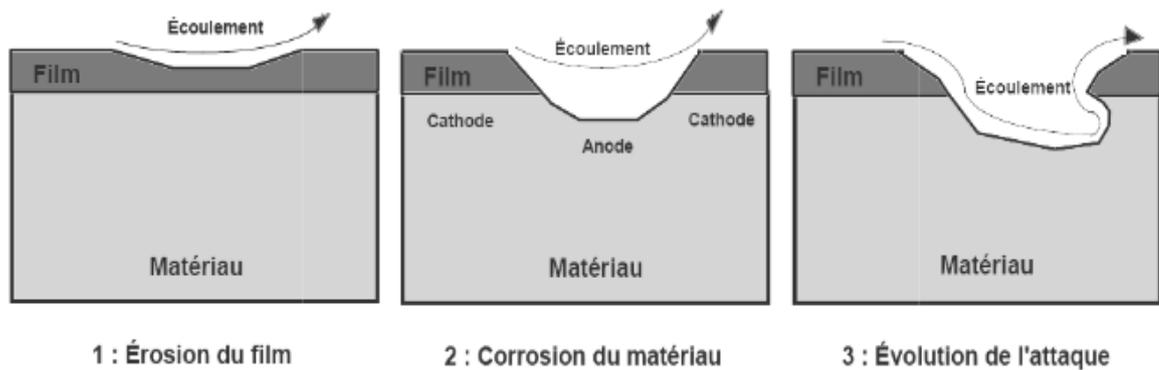


Figure 23 : Le principe des tourbillons entraînant la formation de creux d'érosion et de corrosion.

Une telle corrosion est étroitement liée aux circuits de chauffage. Le meilleur moyen de lutter contre ce type d'attaque est de faciliter l'écoulement du flux en jouant sur le profil des tubes.

I.15 Approche cinétique de la corrosion

En pratique, la cinétique de la corrosion peut généralement être contrôlée à l'aide de trois principaux régimes :

a) *Le contrôle par des processus de transfert de charge*

Ce premier cas est vérifié lorsque la réaction intervenant à l'interface n'entraîne pas de modification significative de la concentration de l'espèce redox dans l'électrolyte. L'agitation du milieu n'influe pas sur la cinétique.

La relation de Butler-Volmer appliquée à la corrosion peut alors être utilisée pour décrire le comportement du système selon la formule :

$$I = I_{corr} \{ \exp[2,3(E - E_{corr}) / \beta_a] - \exp[2,3(E_{corr} - E) / \beta_c] \} \quad (21)$$

Chapitre I : Les différents types de corrosion

β_a et β_c (appelés coefficients de Tafel anodique et cathodique, respectivement) sont des paramètres qui font appel aux données cinétiques.

Cette expression, qui donne seulement la valeur du courant du système, est valable dans certaines conditions :

- il n'y a pas de chute ohmique dans l'électrolyte et les films de surface,
- il n'y a pas de limitation due à la diffusion,
- le potentiel de corrosion E_{corr} n'est pas trop proche du potentiel réversible de chacune des réactions élémentaires,
- le métal joue simultanément le rôle d'anode et de cathode,
- il n'y a pas de réaction électrochimique secondaire, mais un moteur de corrosion exclusif.

La figure suivante illustre le contrôle par des processus de transfert de charge.

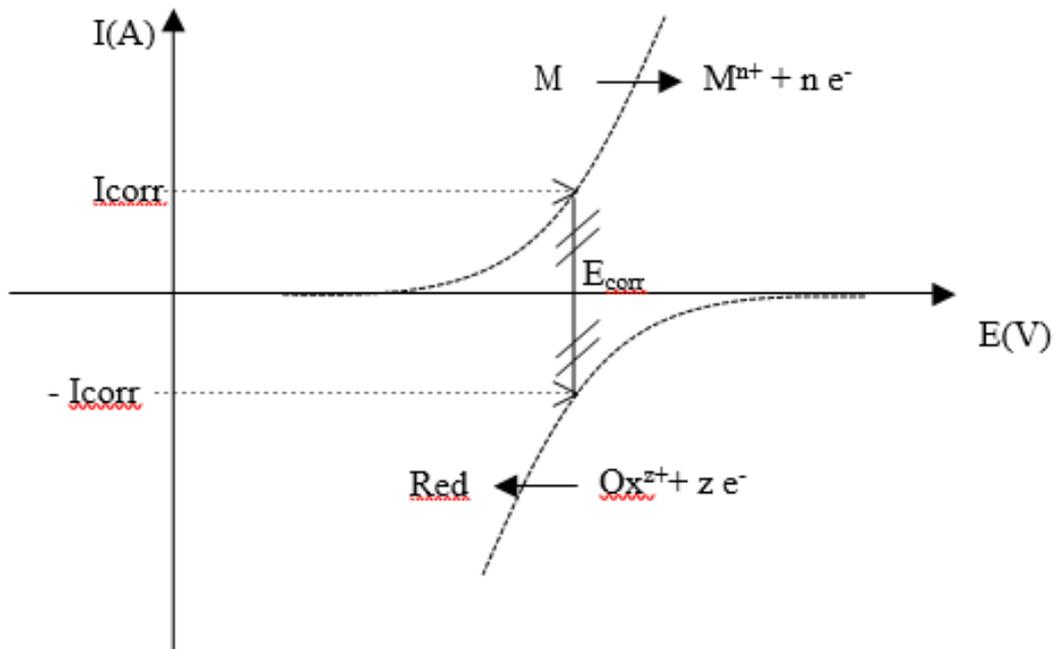


Figure 24 : Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de charge.

b) Le contrôle par des processus de transfert de matière

Ce phénomène est particulièrement présent dans les solutions aérées. De fait, dans un tel environnement, la consommation d'oxygène à l'interface métal/électrolyte n'est pas entièrement compensée par le flux d'oxygène dissous venant du cœur de la solution et la

Chapitre I : Les différents types de corrosion

réaction est alors limitée par le transfert de matière. Dans ce cas, la position du film "limite" détermine en règle générale la valeur i_{corr} : le courant de corrosion est directement proportionnel à la teneur en oxygène dissous dans la solution :

$$i_{corr} = i_{lim} = \frac{nFC_{O_2}D_{O_2}}{\delta * 10^{-3}} \quad (22)$$

Avec :

C_{O_2} : concentration en oxygène dissous de la solution(mol/L).

D_{O_2} : coefficient de diffusion de l'oxygène(cm²/s).

δ : épaisseur de la couche de diffusion (cm).

n : nombre d'électrons mis en jeu (coefficient stœchiométrique des électrons dans la réaction d'électrode).

F : constante de Faraday = 96500 C.mol⁻¹.

La figure suivante illustre le contrôle par des processus de transfert de matière.

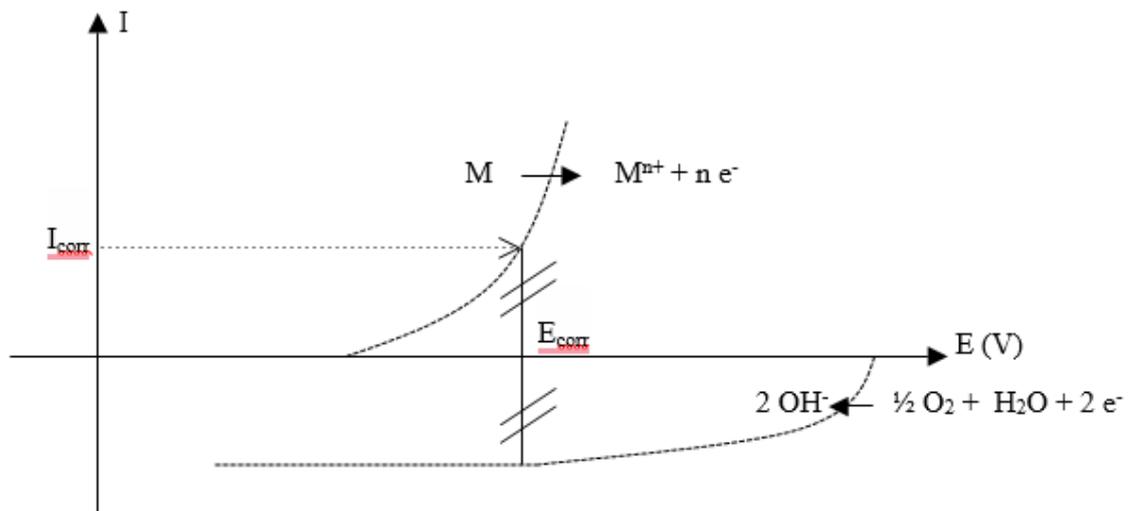


Figure 25 : Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de matière (diffusion de l'oxygène dissous par exemple).

c) *Le contrôle mixte*

Contrairement au cas dans lequel une étape d'une réaction électrochimique contrôle la cinétique globale dont la réponse du système au signal d'entrée dépend de manière

Chapitre I : Les différents types de corrosion

préférentielle de la constante de vitesse de cette étape, en cas de contrôle mixte, la réponse dépend de plusieurs constantes de vitesse et les phénomènes sont beaucoup plus complexes.

Ainsi, la densité de courant totale en régime mixte de diffusion-transfert est donnée par la relation suivante :

$$i = i_a + i_c = i_0 \left[\left(1 - \frac{i}{i_a} \right) \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) - \left(1 - \frac{i}{i_c} \right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right) \right] \quad (23)$$

Cette relation englobe les termes d'activation et de diffusion pures (i_{corr} ou i_0 ; i_a ; i_c).

La figure 26 illustre les courbes de biais cinétiques caractéristiques en mode activation, diffusion et contrôle mixte.

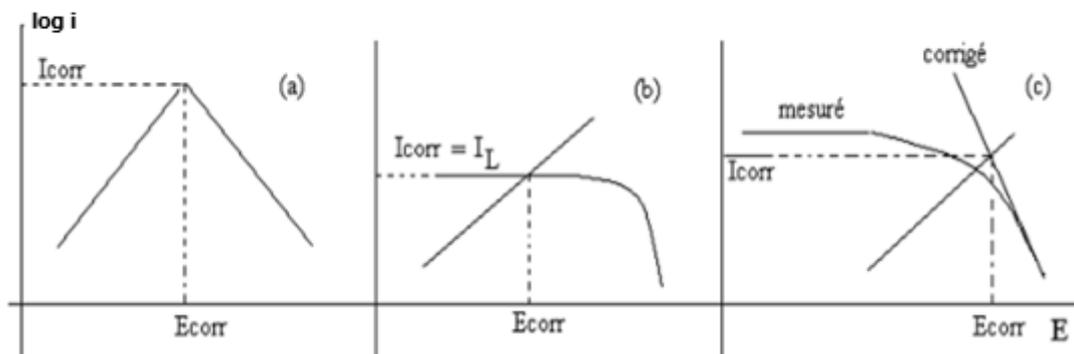


Figure 26 : Représentation schématique des courbes intensité-potentiel caractéristique d'une cinétique (a) d'activation, (b) sous contrôle de diffusion et (c) sous contrôle mixte.

Chapitre II : Diagrammes de phases : Diagramme potentiel-pH et applications

II.1 Diagramme d'équilibre thermodynamique de POURBAIX

II.1.1 Introduction

À l'état naturel, la plupart des métaux, à l'exception des plus nobles comme l'or, ne sont pas stables à l'état métallique, mais sont présents sous forme oxydée dans les minerais. Il en résulte une tendance naturelle à l'oxydation des métaux, soit par passivation, soit par corrosion. Les domaines de stabilité thermodynamique de ces différentes formes peuvent être représentés sur des diagrammes de potentiel-pH, ou des diagrammes de Pourbaix, un exemple est donné dans la figure 27. Les diagrammes potentiel-pH, ou diagrammes de Pourbaix, sont des diagrammes d'équilibre représentant le potentiel normal apparent de l'espèce d'intérêt aux différents degrés d'oxydation en fonction du pH de la solution. Ils mettent en évidence les espèces possibles, en fonction du pH et du potentiel, ainsi que leurs zones de stabilité.

Le diagramme potentiel-pH de l'eau est aussi ajouté à ce diagramme pour déterminer si des réactions redox sont possibles avec l'eau. En général, les taux de réactions redox avec l'eau sont souvent très lents, si bien que des solutions aqueuses stables d'oxydant ou de réducteur peuvent être préparées.

Les diagrammes de potentiel-pH sont tracés pour une concentration donnée dans les espèces dissoutes, cette information doit être indiquée sur la légende du diagramme.

Chapitre II : Diagrammes de phases : Diagramme potentiel-pH et applications

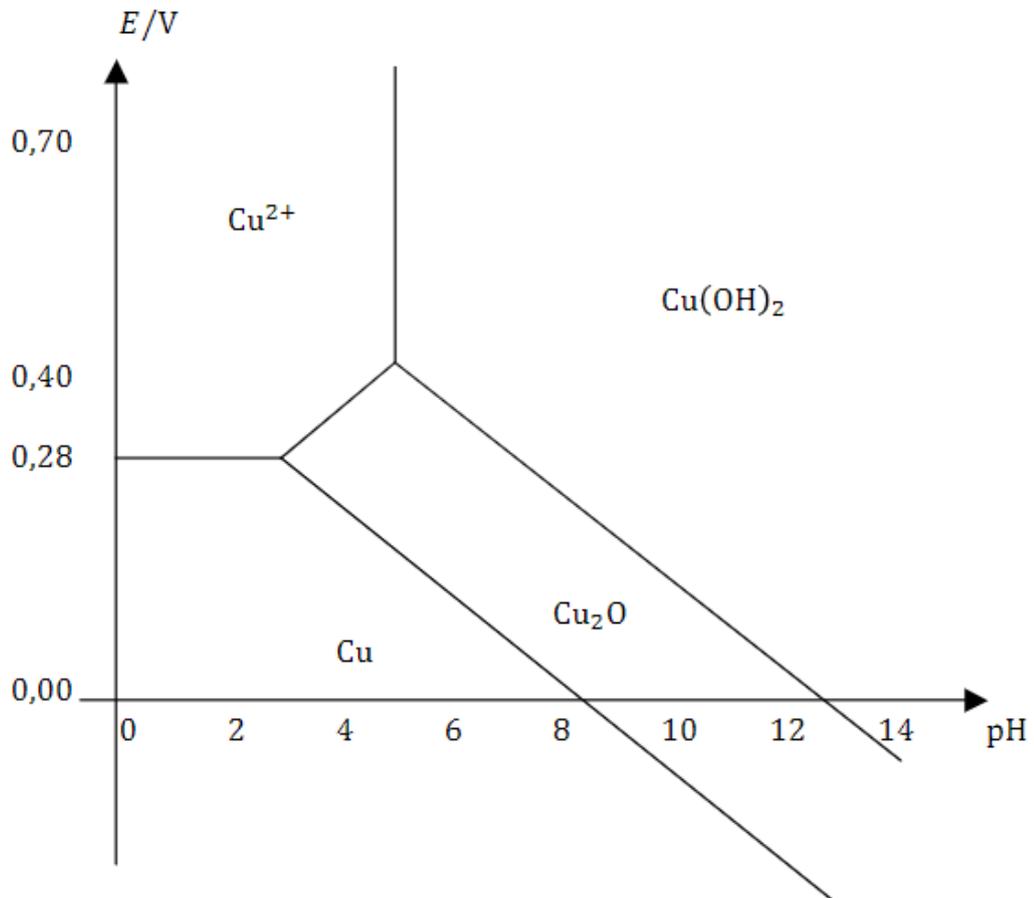


Figure 27 : Diagramme potentiel-pH du cuivre en solution aqueuse pour $C_0=10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

De nombreuses espèces ont tendance à réagir avec le métal. En effet, il peut y avoir du métal dans des solutions sous différentes valences. Pour étudier l'équilibre de ces réactions, nous traçons un diagramme appelé diagramme de Pourbaix ou diagramme E-pH. Pourbaix a démontré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système comme l'eau à 25 °C peut être prédit à l'aide du tracé de diagrammes potentiel-pH afin de déterminer les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques. Ils apportent ainsi un élément de compréhension des mécanismes de corrosion, il faut toutefois rester prudent, parce que ces diagrammes sont conçus pour les matériaux purs et les solutions idéales, sans aucune considération de cinétique.

Chapitre II : Diagrammes de phases : Diagramme potentiel-pH et applications

Il faut donc définir des conventions de traçage, lesquelles font l'objet du paragraphe suivant.

II.1.2 Convention de tracé

Il est nécessaire de définir les conventions arbitraires de tracé et de connaître les valeurs des potentiels standards des couples fondamentaux.

Convention n° 1 : La concentration totale en espèce dissoute est fixe et égale à C_0 . On appelle aussi cette concentration la concentration de travail. Cette concentration est la somme des concentrations de toutes les espèces chimiques dissoutes dans l'eau, chaque concentration étant multipliée par le nombre d'élément contenu dans l'espèce chimique puisqu'il s'agit d'une concentration en élément chimique.

Convention n° 2 : On suppose que tous les gaz sont à la pression de 1 bar.

C_0 constitue la convention de tracé ou convention de travail.

Convention n° 3 : A la frontière entre deux domaines de stabilité d'espèces dissoutes, les concentrations sont supposées également réparties entre les deux espèces et donc égales à $C_0/2$ (si les coefficients stœchiométriques des deux espèces sont égaux).

Convention n° 4 : A la frontière entre deux domaines de stabilité correspondant à une espèce dissoute et un solide, on se place à la limite de l'apparition du solide, c'est-à-dire que l'espèce dissoute est à la concentration C_0 .

Convention n° 5 : A la frontière entre deux domaines de stabilité correspondant à une espèce gazeuse et une espèce dissoute, on suppose que le gaz est à la pression de 1 bar et l'espèce dissoute à la concentration C_0 .

II.1.3 Délimitation des zones de prédominance ou d'existence sur le diagramme

Avant de tracer un diagramme de Pourbaix, il faut d'abord déterminer ou définir les zones de prédominance ou d'existence des espèces considérées.

- **Le domaine de prédominance** concerne plus particulièrement les espèces dissoutes : l'espèce A domine avant l'espèce B si $[A] > [B]$. Si A et B sont des espèces dissoutes faisant partie d'un couple (acido-basique, redox ou complexation), l'espèce majoritaire et l'espèce

Chapitre II : Diagrammes de phases : Digramme potentiel-pH et applications

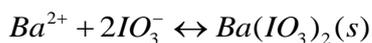
minoritaire coexistent toujours dans la solution.



Dans la solution, les ions complexes tétraamine-cuivre (II) coexistent toujours avec les ions cuivre (II) et les molécules d'ammoniac.

- Une espèce solide existe (activité égale à 1) ou n'existe pas (activité égale à 0) : il s'agit du **domaine d'existence** et non de prédominance.

Lorsqu'une des espèces constitue une phase condensée pure (liquide ou solide), sa concentration est sans signification. En outre, sa présence est conditionnée : l'espèce correspondante est présente ou absente. Il n'y a donc pas toujours coexistence entre les deux espèces, il faut alors définir un domaine d'existence des espèces condensées.



Si un précipité d'iode de baryum est présent, les ions Ba^{2+} et IO_3^- coexistent avec celui-ci. Cependant, ces ions peuvent être présents dans une solution sans formation du précipité.

Les zones de prédominance relative (ou d'existence, pour les espèces insolubles dans l'eau) de deux espèces A et B contenant le même élément chimique sont délimitées par des frontières, dont nous écrivons :

- ✓ D'une part une condition d'équilibre thermodynamique,
- ✓ D'autre part, éventuellement, une condition arbitraire mais clairement énoncée concernant les concentrations d'une ou des deux espèces solubles.
- ✓ La droite du diagramme sépare les domaines de prédominance lorsque les deux espèces sont dissoutes ou gazeuses.
- ✓ S'il s'agit d'une espèce solide, la droite délimite alors le domaine d'existence du solide.

II.1.4 Règles de construction d'un diagramme potentiel/pH

Le diagramme E-pH d'un élément chimique est un graphe représentant la forme prédominante de cet élément chimique en solution aqueuse, en fonction de potentiel (ordonnée) et de pH (abscisse) à une température donnée (souvent 25 °C). Il montre donc

Chapitre II : Diagrammes de phases : Diagramme potentiel-pH et applications

des zones d'existence ou de prédominance de ces espèces, séparées les unes des autres par des limites verticales, obliques ou horizontales.

Des règles très précises sont requises pour réaliser les diagrammes de Pourbaix.

1. Un diagramme de Pourbaix est relatif à un élément chimique donné.

Identifier les espèces concernées et établir le nombre d'oxydation de l'élément dans chacune d'elles. Les espèces chimiques sont placées sur le diagramme par nombre d'oxydation croissante selon l'axe des potentiels croissants (plus le n.o est élevé, plus l'espèce chimique est en haut).

Deux espèces chimiques au même n.o. seront séparées par des frontières verticales.

2. Pour simplifier, on suppose que les solutions sont idéales et les gaz sont parfaits. Il en résulte que les activités seront systématiquement assimilées en concentrations (pour les espèces dissoutes) ou en pressions partielles (pour les espèces gazeuses). L'activité des espèces solides sera égale à 1.
3. Choix des conventions de limites : les conventions de traçage sont établies par l'énoncé. Lorsqu'on écrit la loi de Nernst ou lorsqu'on étudie les équilibres acido-basiques, il faut connaître les concentrations de certaines espèces chimiques.
4. Identifier le type d'équilibre existant entre les différentes espèces chimiques : l'équilibre acide-base fera apparaître des limites verticales dans le diagramme. Les équilibres oxydo-réduction font apparaître des frontières horizontales ou obliques dont l'équation est donnée par la loi de Nernst. On peut à ce stade de raisonnement, tracer le diagramme de Pourbaix.

II.1.5 Les principaux domaines du métal

Il y a trois domaines principaux :

- ❖ **Domaine d'immunité** où le métal est stable thermodynamiquement dans ce domaine et où toute possibilité de corrosion est écartée.
- ❖ **Domaine de passivation** dans lequel la corrosion du métal entraîne un produit de corrosion stable susceptible de jouer un rôle protecteur. Si cette protection est

Chapitre II : Diagrammes de phases : Diagramme potentiel-pH et applications

totalément (ou quasi-) efficace, ce domaine sera considéré comme une zone de passivité. Les films passifs (oxydes, etc.) doivent être compacts, inertes et adhérents au métal qu'ils protègent.

- ❖ **Domaine de corrosion** acide ou basique dans laquelle les ions métalliques ou complexes) sont stables.

Toutefois, ces diagrammes sont souvent insuffisants pour la compréhension des mécanismes de passivation et de corrosion puisqu'ils ne tiennent pas compte des aspects cinétiques.

II.2 Diagramme potentiel-pH de l'eau

L'eau étant le solvant de toutes les solutions que nous étudions, il est naturel de commencer par étudier le diagramme potentiel-pH de l'eau car l'eau intervient en deux couples d'oxydo-réduction.

Nous superposerons systématiquement le diagramme potentiel-pH de l'eau sur le diagramme que nous étudierons pour prédire le comportement des espèces du diagramme dans l'eau.

Les deux couples en présence sont: H_2O/H_2 et O_2/H_2O .

Couple 1 : H_2O/H_2



Ce qui peut s'écrire :



Couple 2 : O_2/H_2O



Les potentiels apparents des deux couples rédox de l'eau sont donc :

Chapitre II : Diagrammes de phases : Diagramme potentiel-pH et applications

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[H^+]}{(P_{H_2})^{1/2}} \quad (27)$$

On peut admettre que $P_{H_2} = 1$ bar et sachant que $E_{H^+/H_2}^0 = 0$ V. L'expression devient

$$E_1 = 0,06 \log [H^+] = -0,06 pH \quad (28)$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2 (P_{O_2})^{1/2}}{1} \quad (29)$$

On peut admettre que $P_{O_2} = 1$ bar et sachant que $E_{O_2/H_2O}^0 = 1,23$ V. L'expression devient :

$$E_2 = 1,23 - 0,06 pH \quad (30)$$

On trace les deux droites correspondant à ces deux équations (figure 28). Sur une droite du graphique (avec abscisse constante), les nombres d'oxydation augmentent pour le même couple. Par exemple, pour la paire O_2/H_2O , le domaine prédominant O_2 se situe au-dessus de celui de H_2O . En effet :

- n.o. (O dans la molécule O_2) = 0 ;
- n.o. (O dans la molécule d'eau) = - II.

Pour le couple H_2O/H_2 , le domaine de prédominance de H_2O se situe au-dessus de celui de H_2 . En effet :

- n.o. (H dans la molécule d'eau) = + I ;
- n.o. (H dans la molécule H_2) = 0.

Le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau est représenté par deux droites en rouges.

Chapitre II : Diagrammes de phases : Diagramme potentiel-pH et applications

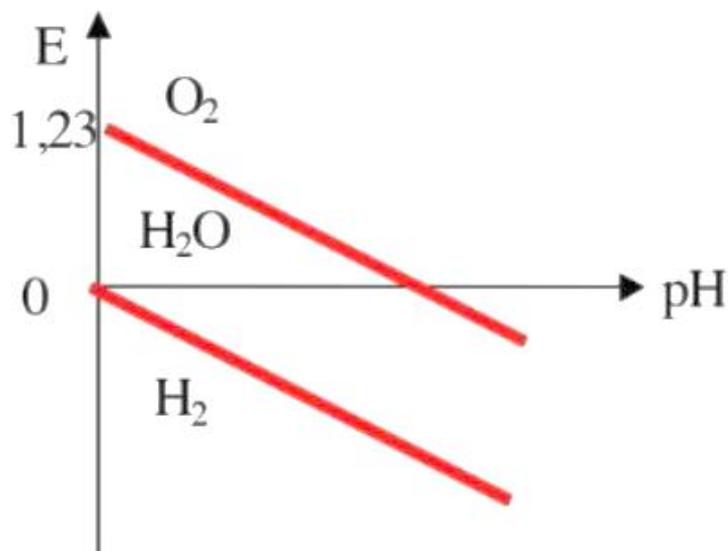


Figure 28 : Diagramme E-pH des couples de l'eau à 25 °C.

On en déduit thermodynamiquement :

- ✓ L'eau est stable entre les deux droites du tracé.
- ✓ Pour des potentiels supérieurs à ceux de la droite frontière du couple $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, l'oxydation de l'eau a lieu et s'accompagne d'un dégagement gazeux de dioxygène.
- ✓ Pour des potentiels inférieurs à ceux de la droite frontière du couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$, la réduction de l'eau a lieu et s'accompagne d'un dégagement gazeux du dihydrogène.

L'expérience montre que la largeur de stabilité de l'eau observée en pratique est supérieure, elle est de l'ordre de 2 V ; la raison est d'ordre cinétique : la réaction d'oxydation de l'eau est très lente à température ordinaire et il faut un potentiel beaucoup plus grand que celui de la frontière pour la rendre rapide. De même la réaction de réduction de l'eau peut être lente et il prend souvent un potentiel beaucoup plus faible que le potentiel limite (jusqu'à - 0,25 V) pour le rendre rapide. Cette largeur est indépendante du pH car les deux droites sont parallèles mais dépendent de la pression de travail choisie.

Chapitre II : Diagrammes de phases : Diagramme potentiel-pH et applications

Si nous examinons le graphique donnant la variation des deux potentiels standards apparents de l'eau, nous définissons le domaine d'existence de l'eau entre ces deux potentiels : Selon la thermodynamique, une solution aqueuse en équilibre ne peut pas contenir d'oxydant plus fort que l'O₂ ni de réducteur plus fort que H₂.

II.3 Diagramme potentiel-pH du fer

II.3.1 Généralités sur le fer

Le fer (groupe VIII B de la classification périodique : Fe, Co, Ni) n'est pas présent dans la nature à l'état natif, mais sous forme de combinaisons. Les principaux minerais contenant du fer sont l'hématite Fe₂O₃(s) de couleur rouge, la magnétite Fe₃O₄(s) noire, la limonite (Fe₂O₃)₂.3H₂O(s) de coloration brune, la pyrite FeS₂(s) jaune, la sidérose FeCO₃(s) blanche, etc. Le fer, obtenu industriellement par réduction des oxydes, est un métal blanc ductile argenté et ferromagnétique. La configuration électronique du fer, [Ar] 3d⁶4s², explique les diverses valences 2, 3, 4 ou 6 qu'il peut présenter dans ses composés.

- ✓ L'ion Fe³⁺ ne peut exister qu'en milieu très acide, pour cette raison que les solutions ferriques sont toujours très acides.
- ✓ Les solutions ferreuses (Fe²⁺) sont également à pH acide.
- ✓ Le fer au degré III et 0 n'ont pas de domaine commun, si l'on met en présence des ions Fe³⁺ et Fe(s) (sous forme de limaille), il se produit la réaction suivante :



II.3.2 Tracé du diagramme E-pH du fer

a) Concentration de tracé du diagramme potentiel-pH de l'élément fer :

On considère uniquement les espèces Fe_(s), Fe²⁺_(aq), Fe³⁺_(aq), Fe(OH)_{2(s)} et Fe(OH)₃.

La concentration de tracé est égale à C₀ = 10⁻² mol.L⁻¹.

À la limite entre deux espèces dissoutes, les concentrations sont supposées être réparties uniformément entre les deux et donc égales à C₀/2.

Chapitre II : Diagrammes de phases : Digramme potentiel-pH et applications

A la frontière entre une espèce dissoute et un solide, on se place à l'apparence du solide, c'est-à-dire que l'espèce dissoute est à la concentration C_0 .

Données à 25 °C :

$$E_{\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})}^0 = 0,77 \text{ V}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})}^0 = -0,44 \text{ V}$$

$$pK_{s1}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15,1$$

$$pK_{s2}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$$

b) Calcul des pH des deux précipités pH_1 et pH_2 :



$$K_{s1} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{s1}}{[\text{Fe}^{2+}]}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-15,1}}{10^{-2}}} = \sqrt{10^{-13,1}} \Rightarrow pOH = -\frac{1}{2} \log(10^{-13,1}) = 6,55$$

$$\Rightarrow \boxed{pH_1 = 7,45} \quad (33)$$



$$K_{s2} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{s2}}{[\text{Fe}^{2+}]}}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-38}}{10^{-2}}} = \sqrt[3]{10^{-36}} \Rightarrow pOH = -\frac{1}{3} \log(10^{-36}) = 12$$

$$\Rightarrow \boxed{pH_2 = 2} \quad (35)$$

c) Etude du couple $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{s})$:

Chapitre II : Diagrammes de phases : Digramme potentiel-pH et applications



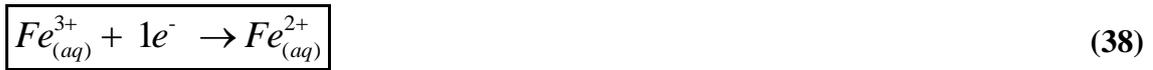
$$E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe]} \quad (*)$$

Si on applique les concentrations de tracé, il vient :

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44 + 0,03 \log(10^{-2})$$

$$\boxed{E_{Fe^{2+}/Fe} = -0,50 \text{ V}} \quad (37)$$

d) Etude du couple $Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$:

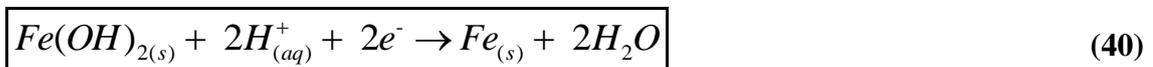


$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (**)$$

Si on applique les conventions de tracé, il vient :

$$\boxed{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 \text{ V}} \quad (39)$$

e) Etude du couple $Fe(OH)_{2(s)}/Fe_{(s)}$:



Mais, comme le potentiel de la solution peut s'exprimer à partir de n'importe quel couple présent, il suffit de reprendre l'expression (*) et de remplacer $[Fe^{2+}]$ par son expression en fonction du K_{s1} :

Chapitre II : Diagrammes de phases : Diagramme potentiel-pH et applications

$$E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}]}$$

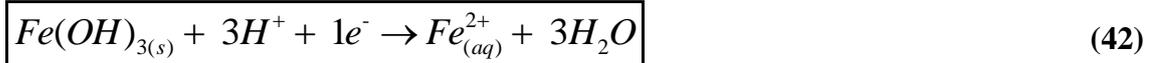
$$E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{K_{s1} \cdot [\text{H}^+]^2}{K_e^2} \right)$$

$$E = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - 0,03\text{p}K_{s1} + 0,06\text{p}K_e - 0,06\text{pH}$$

$$E = -0,44 - 0,03 \times 15,1 + (0,06 \times 14) - 0,06\text{pH}$$

$$\boxed{E = -0,053 - 0,06\text{pH}} \quad (41)$$

f) Etude du couple $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)/\text{Fe}^{2+}(aq)$:



Mais il est plus astucieux de reprendre l'expression (**) et de remplacer $[\text{Fe}^{3+}]$ comme suit :

$$E = E_{\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{K_{s2} \cdot [\text{H}^+]^3}{K_e^3 \cdot [\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

Si on applique les conventions de tracé, il vient :

$$E = E_{\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{K_{s2} \cdot [\text{H}^+]^3}{K_e^3 \cdot [\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

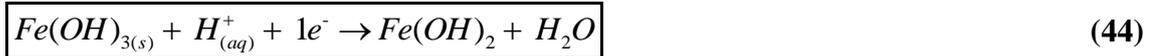
$$E = E_{\text{Fe}_{(aq)}^{3+}/\text{Fe}_{(aq)}^{2+}}^0 - 0,06\text{p}K_{s2} + (3 \times 0,06)\text{p}K_e - 0,06 \log C_0 - (3 \times 0,06)\text{pH}$$

$$E = 0,77 - 0,06 \times 38 + 3 \times 0,06 \times 14 - 0,06 \log 10^{-2} - 3 \times 0,06\text{pH}$$

Chapitre II : Diagrammes de phases : Digramme potentiel-pH et applications

$$\boxed{E = 1,13 - 0,18pH} \quad (43)$$

g) *Etude du couple $Fe(OH)_3(s)/Fe(OH)_2(s)$:*



Mais il est plus astucieux de reprendre l'expression (***) et de remplacer $[Fe^{2+}]$ et $[Fe^{3+}]$

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06 \log \left(\frac{K_{s2} \cdot [H^+]}{K_e \cdot K_{s1}} \right)$$

Si on applique les conventions de tracé, il vient :

$$E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0,06(pK_{s2} - pK_{s1}) + 0,06pK_e - 0,06pH$$

$$E = 0,77 - 0,06(38 - 15,1) + 0,06 \times 14 - 0,06pH$$

$$\boxed{E = 0,23 - 0,06pH} \quad (45)$$

Le diagramme de Pourbaix de fer est présenté dans la figure suivante.

Chapitre II : Diagrammes de phases : Digramme potentiel-pH et applications

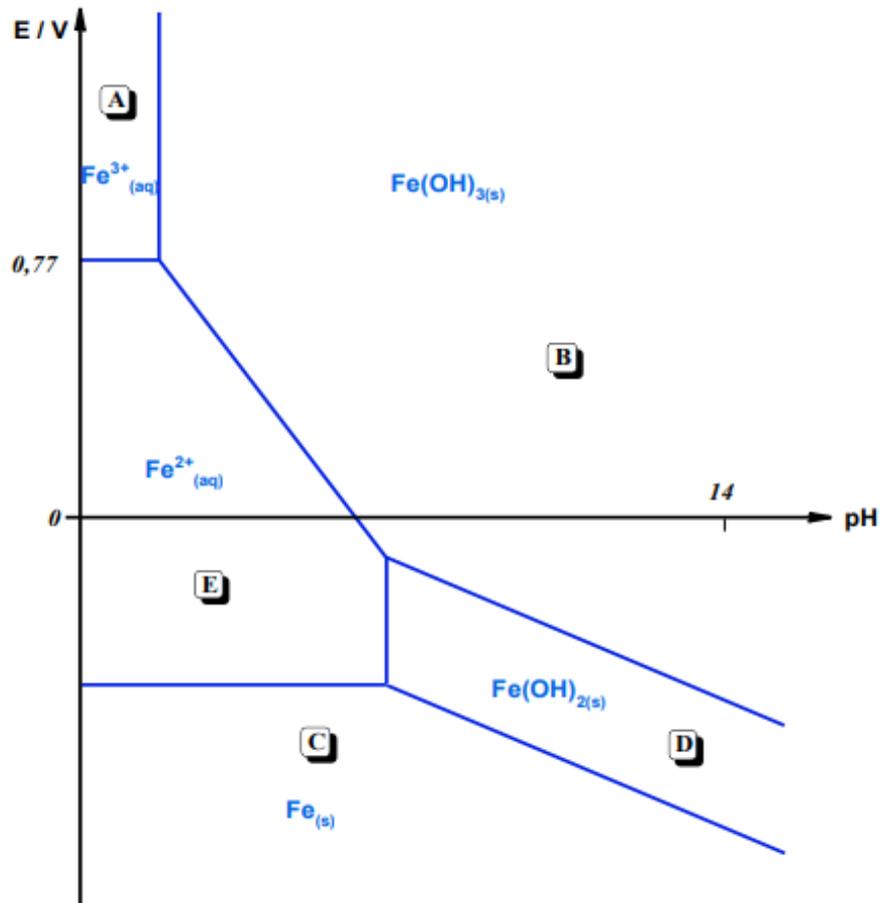


Figure 29 : Diagramme potentiel-pH simplifié du fer à 25 °C, pour $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Rapidement, nous voyons quels sont les domaines de prédominance des ions Fe^{3+} ou Fe^{2+} et quels sont les domaines d'existence des solides $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$, $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$ ou $\text{Fe}(\text{s})$.

A : Domaine de prédominance de $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$: Fe^{3+} n'est prédominant que dans les solutions de potentiel élevé et dans des solutions qui doivent être très acides.

B : Domaine d'existence de $\text{Fe(OH)}_3(\text{s})$.

C : Domaine d'existence de $\text{Fe}(\text{s})$

D : Domaine d'existence de $\text{Fe(OH)}_2(\text{s})$

E : Domaine de prédominance de $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

Chapitre II : Diagrammes de phases : Diagramme potentiel-pH et applications

II.4 Stabilité du fer dans l'eau

Sur le diagramme E-pH du fer, le diagramme potentiel-pH de l'eau est ajouté pour déterminer si des réactions redox sont possibles avec l'eau. En général, les vitesses des réactions redox avec l'eau sont souvent très lentes, donc des solutions aqueuses stables d'oxydant ou de réducteur peuvent être préparées. Le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau est représenté par deux droites en pointillés roses (figure 30).

Quel que soit le pH, le domaine d'existence du fer métal et le domaine de stabilité de l'eau sont disjoints (figure 34). Ainsi, le métal de fer ne peut pas exister, de façon stable, en contact avec une solution aqueuse. Plus précisément, les solutions aqueuses oxydent le fer dans l'état de fer (II) en dégageant du dihydrogène.

- Les solutions d'acides à anions non oxydants (acide chlorhydrique, acide sulfurique dilué et froid, acide acétique) oxydent le métal conformément à la réaction :



S'il y a excès d'acide, le métal disparaît et on obtient une solution d'ions de fer (II).

- L'eau oxyde le métal, mais l'écart entre les courbes est plus petit, ce qui fait que la réaction n'est pas quantitative. En outre, elle fournit essentiellement de l'hydroxyde de fer (II) selon la réaction suivante :



Chapitre II : Diagrammes de phases : Diagramme potentiel-pH et applications

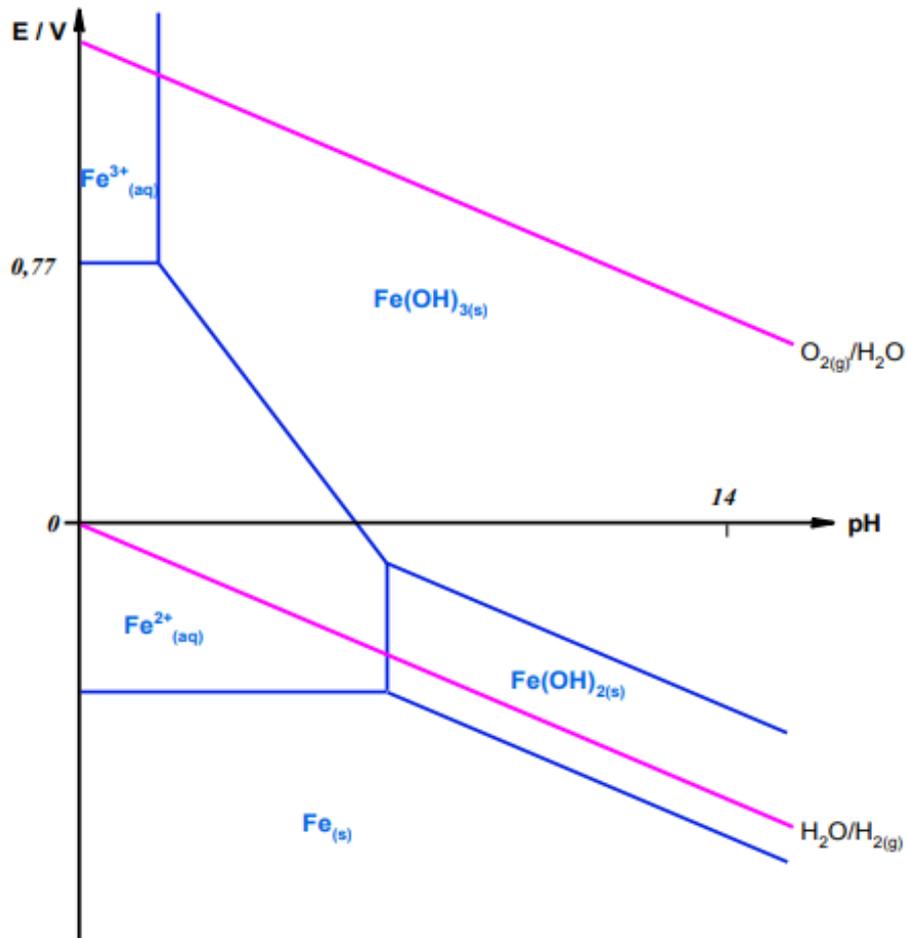


Figure 30 : Diagramme potentiel-pH du fer dans l'eau à 25 °C et $C_0 = 10^{-2}$ mol/L.

Quel que soit le pH, le fer (II) et le fer (III) sont stables dans l'eau. En milieu aqueux, on observe le plus souvent des ions ferreux (divalents) et ferriques (trivalents).

- ✓ Le fer métallique est oxydé en milieu acide.
- ✓ Le fer n'est pas stable dans l'eau → domaine disjoint.
- ✓ En présence de dioxygène, seul le fer (III) est stable. Pour cette raison, les solutions de fer (II) utilisées au laboratoire doivent être fraîches car elles s'oxydent progressivement en fer (III) au contact de l'air.
- ✓ De même, un précipité verdâtre de Fe(OH)₂ se colore de rouille par oxydation au contact de l'O₂ à Fe(OH)₃.

Chapitre II : Diagrammes de phases : Diagramme potentiel-pH et applications

Plus généralement, la réduction de Fe^{2+} en Fe est possible pour tout couple donc la limite est en dessous de celle de Fe^{2+}/Fe . L'oxydation de Fe^{2+} à Fe^{3+} est possible dans un milieu acide par un oxydant dont le potentiel est supérieur à celui entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, et à l'inverse il y'a une réduction pour tout potentiel en dessous.

II.5 Diagramme potentiel-pH d'un métal noble, l'or

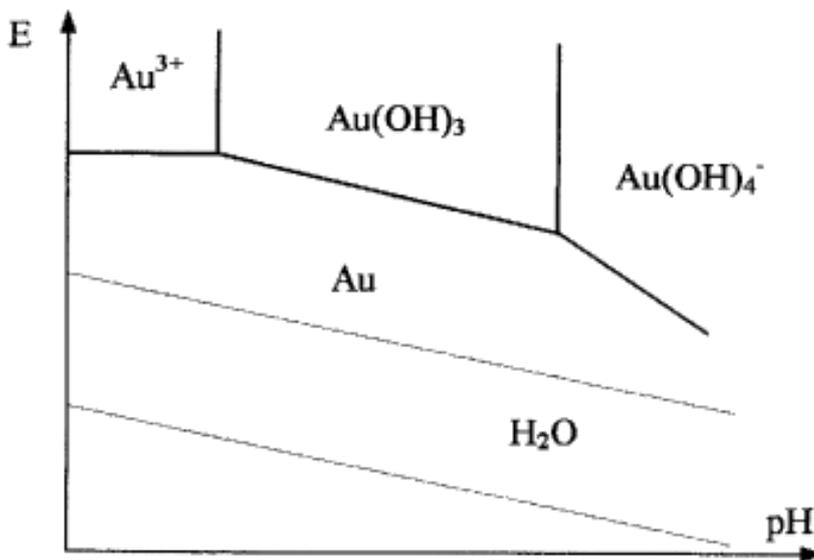


Figure 31 : Diagramme simplifié de l'or (échelle quelconque) superposé au diagramme de stabilité de l'eau.

On constate que quel que soit le pH et le degré d'aération de l'eau, les zones de stabilité des deux éléments sont superposées, elles sont par conséquent compatibles. Par conséquent, leur contact ne provoque pas de réaction de corrosion. Le domaine de stabilité du métal est aussi connu en tant que "domaine d'immunité".

Chapitre II : Diagrammes de phases : Diagramme potentiel-pH et applications

II.6 Diagrammes E-pH de certains métaux

La figure ci-dessous montre les diagrammes de Pourbaix de certains métaux.

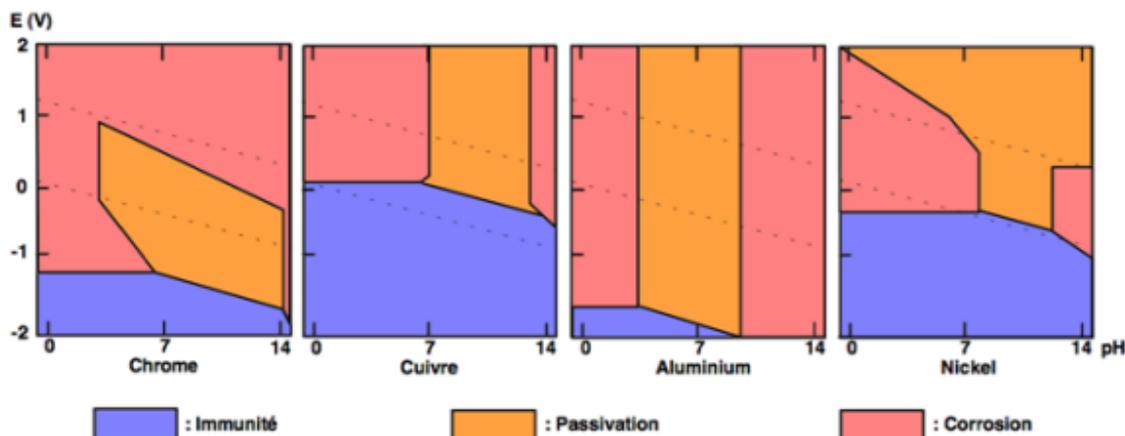


Figure 32 : Diagrammes de Pourbaix pour quelques métaux.

II.7 Limites des diagrammes potentiel-pH

Les diagrammes de potentiel-pH doivent être considérés comme des représentations qui indiquent, pour différentes valeurs de tension et de pH, les réactions qui sont impossibles et celles qui sont théoriquement possibles. Ils permettent ainsi d'affirmer que dans de telles conditions de pH et d'aération (potentiel redox) du milieu agressif, ce métal ne peut être corrodé : il est donc immunisé. Ils peuvent aussi indiquer l'état auquel un métal corrosif peut évoluer mais sans donner d'indication sur la vitesse d'une telle évolution.

Les diagrammes de Pourbaix étant des diagrammes thermodynamiques, ils ne tiennent donc pas en compte des phénomènes cinétiques. Elles ne précisent pas à quel moment la corrosion est thermodynamique possible, si elle se produit avec une vitesse suffisante pour pouvoir la vérifier efficacement dans un délai compatible avec la durée prévue d'utilisation du matériau. La conclusion – corrosion possible – n'est donc pas déterminante, car la passivation est susceptible de se produire. Seule la tendance à la corrosion est une propriété qu'il est possible de déduire de ces diagrammes. C'est peut-

Chapitre II : Diagrammes de phases : Digramme potentiel-pH et applications

être positif, mais il faut une étude cinétique. En revanche, s'il est négatif, le métal est immunisé et ne peut donc pas se corroder. C'est une information fiable qui est utilisée dans le cadre de la protection cathodique. Une autre limitation de ces diagrammes est qu'ils ne peuvent être établis que pour les métaux purs. Par conséquent, il n'est pas possible de tirer des conclusions en ce qui concerne les alliages (à l'exception de la limite pour les métaux faiblement alliés).

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

III.1 Introduction

Les moyens de protection et de prévention de la corrosion sont les suivants :

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

III.2 Prévention par un choix judicieux des matériaux

Il sera possible de lutter contre les risques de corrosion par le choix judicieux des matériaux. Le choix des matériaux tient compte des facteurs ci-après :

- ❖ Domaine d'utilisation.
- ❖ Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques.
- ❖ Traitements sélectionnés.
- ❖ Prix et disponibilité des matériaux.

Le choix du matériau doit tenir compte essentiellement de l'influence défavorable et des conditions d'exploitation. Il n'y a pas de métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais seuls les matériaux résistants à la corrosion sont connus dans certains milieux agressifs. Le comportement à la corrosion n'est qu'un critère dans le choix des matériaux, quoique souvent déterminant. La résistance à la corrosion est une propriété du métal moyen et non pas du métal seul.

Le tableau ci-après présente la résistance à la corrosion de certains métaux purs dans les différents milieux.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

Tableau 3 : Résistance à la corrosion de certains métaux dans les milieux corrosifs.

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

+ : Bonne résistance à la corrosion ; - : Mauvaise résistance à la corrosion ; m : résistance moyenne

III.3 Prévention par une forme adaptée des pièces

Il est possible de réduire le risque de corrosion en donnant aux objets des formes adaptées aux conditions d'emploi, et, par conséquent, affectent significativement leur durée de vie. À cet effet, il est recommandé de suivre les directives suivantes :

- ✓ Dans le cas de pièces en contact avec un liquide (eau, etc.) il faut prévoir un bon drainage pour éviter le problème d'accumulation (toitures métalliques, récipients métalliques, etc.).
- ✓ Faciliter l'écoulement des fluides à travers les canalisations pour éviter le risque d'érosion par corrosion et de corrosion par cavitation.

Les exemples suivants le montrent. :

a) *Élimination des zones humides*

La réduction du risque de corrosion à l'intérieur d'un réacteur chimique, au cours des temps d'arrêt, est schématisée par des vidanges incomplètes (a), favorisant la corrosion et la vidange complète (b), réduisant le risque de corrosion (figure 33).

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

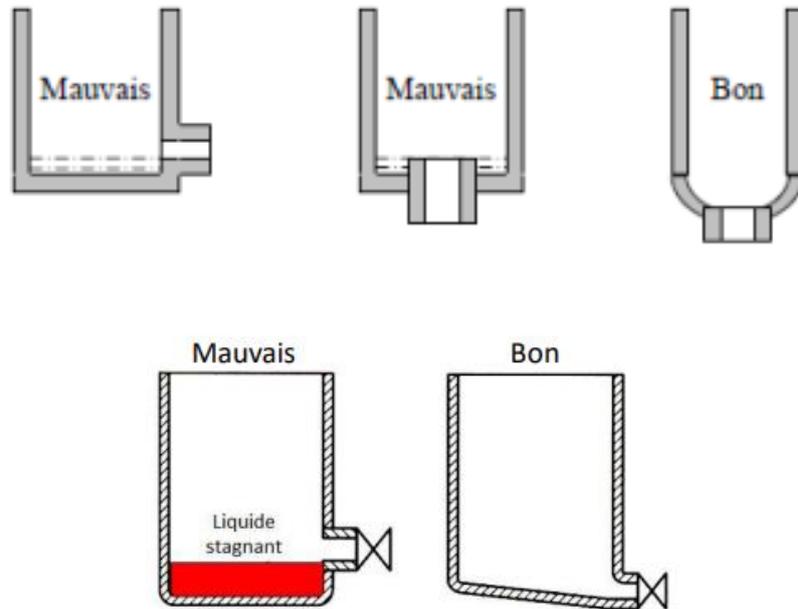


Figure 33 : Les types de vidange du réacteur chimique.

b) Ecoulement des fluides

Une conception judicieuse de l'écoulement des fluides réduit le risque de corrosion par érosion et de corrosion par cavitation. Il faut éviter les changements brusques de direction. Le rayon du coude d'une conduite doit être supérieur à 3 fois son diamètre (figure 34).

La conception minutieuse du flux de liquide réduit le risque de corrosion par cavitation. Des changements d'orientation soudains doivent être évités. Le rayon du coude d'une canalisation doit être plus de 3 fois son diamètre (figure 34).

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

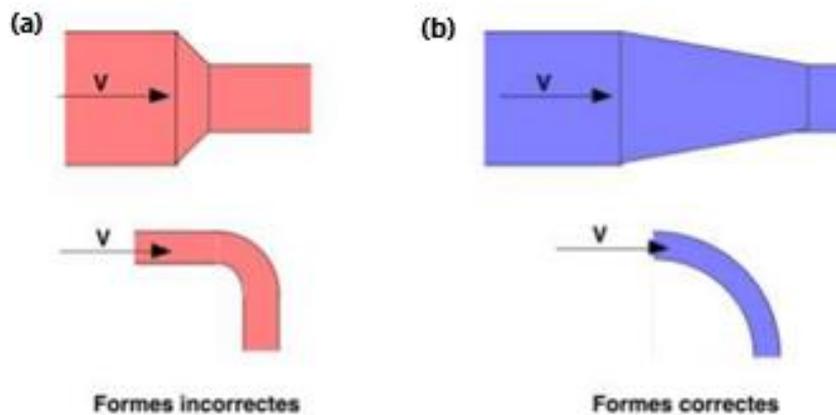


Figure 34 : Diminution du risque de corrosion d'un coude. Risque plus élevé pour (a) que pour (b).

c) Contraintes

La distribution des contraintes dans une pièce influence sa sensibilité à la corrosion sous contrainte. Une forme arrondie au voisinage de la tête d'un boulon évite la concentration des contraintes (figure 35). L'usinage introduit souvent des contraintes résiduelles dans les pièces, un traitement thermique adéquat permet alors de les réduire, indépendamment de la forme.

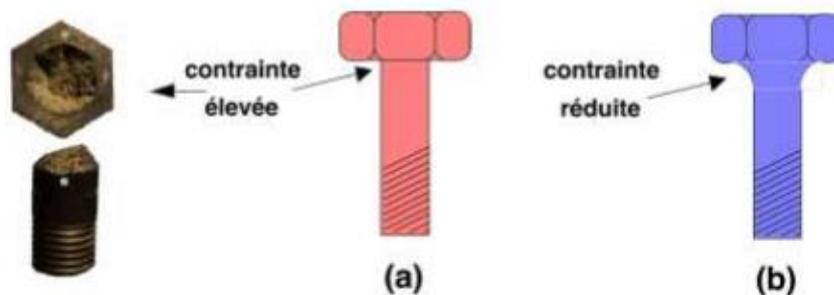


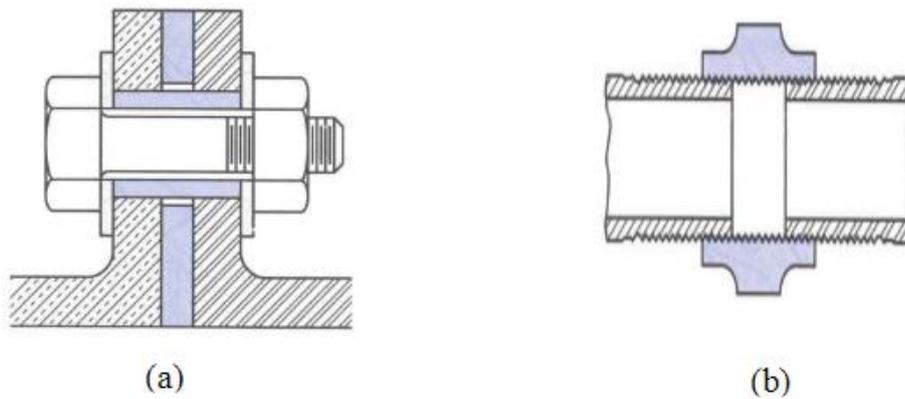
Figure 35 : Diminution du risque de corrosion sous contrainte d'un boulon, contrainte locale élevée (a) et contrainte locale peu élevée (b).

d) Contact entre différents matériaux

Un contact électrique et électrolytique entre divers métaux permet la formation de piles galvaniques, provoquant une corrosion accélérée du métal moins noble. Le choix de matériaux appropriés et la séparation de différents métaux par isolation permettent d'éviter ce type de corrosion. Dans les grandes installations, l'isolement électrique de

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

différents métaux n'est pas toujours possible. L'utilisation de pièces sacrificielles, peu coûteuses et faciles à remplacer, peut parfois résoudre le problème (Figure 36).



Utilisation d'un raccord électrique pour l'assemblage d'un tube en cuivre et d'un tube en acier.

Isolation électrique de deux pièces, l'une en acier, l'autre en bronze avec rondelles en polymère.

Figure 36 : Différents types de raccords isolants.

III.4 Protection par revêtement

Les revêtements constituent une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Leur efficacité dépend de leur propre comportement vis-à-vis du milieu agressif ainsi que de l'intégrité du revêtement. On distingue :

III.4.1 Protection par revêtements métalliques

III.4.1.1 Introduction

Les revêtements métalliques servent généralement à protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Ils peuvent aussi être appliqués à d'autres substrats tels que le cuivre ou le laiton, tels que les revêtements au chrome sur les robinets. Selon leur comportement corrosif par rapport au substrat, il existe deux types de revêtements métalliques :

- Ceux plus nobles qu'un substrat cathodique,
- Ceux moins nobles que le substrat des anodes.

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des couches plus nobles que le substrat d'acier, contrairement au zinc, au cadmium ou à l'aluminium. Un revêtement plus noble

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

corrode le substrat localement et agit comme une anode. En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat, le phénomène est inversé. Le dépôt joue le rôle d'anode et se détériore, alors que le substrat cathodique reste protégé.

Les revêtements métalliques servent couramment à protéger les métaux moins nobles, en particulier contre la corrosion atmosphérique. En plus de leur effet anticorrosion, ils remplissent souvent une fonction de décoration. Ils servent aussi de protection contre l'usure.

III.4.1.2 Procédés de fabrication de revêtements métalliques

Différentes techniques sont utilisées pour fabriquer des revêtements métalliques et en voici les principales :

- ✓ L'électrodéposition.
- ✓ La déposition chimique.
- ✓ L'immersion dans du métal liquide.
- ✓ La déposition par phase gazeuse (PVD, CVD).
- ✓ La déposition par projection au pistolet.

a) Immersion

Les parties à protéger sont immergées dans un bain métallique fondu. Les revêtements les plus courants sont les métaux de faible point de fusion :

- étain : étamage,
- zinc : zingage, galvanisation

Applications : Protection contre la corrosion atmosphérique. Pièces de machines à laver, corps de vannes, bacs.

b) Diffusion

Les pièces à protéger subissent un traitement thermique en contact avec un élément chimique. Celui-ci diffuse depuis la surface. La pièce est couverte de métal pur à la surface avec une sous-couche d'alliage :

- shérardisation : cémentation à 350°C de sable et de gris de zinc,
- chromisation : cémentation au fluorure de chrome à 1050 °C,
- calorisation : cémentation Al + Al₂O₃ à 850 °C.

Applications : Pièces mécaniques ; esthétique ; décoration

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

c) Métallisation

Le métal protecteur (Zn, Al) est fondu à l'aide d'un pistolet métallique à gaz. Le métal fondu est pulvérisé à l'air comprimé. Les gouttelettes sont donc projetées sur la pièce à grande vitesse (environ 100 m/s), permettant leur soudage en donnant un dépôt très adhérent et une très bonne protection.

Applications : canalisations souterraines en fonte ou acier, automobile.

d) Placage

Procédé effectué sur tôles en laminage à chaud. La pression et la diffusion thermique assurent la liaison entre le métal qui doit être protégé et le métal de protection. Le cuivre, le nickel et le laiton sont utilisés pour protéger les métaux ferreux et l'acier inoxydable. Le cuivre, le nickel et le laiton sont utilisés pour protéger les métaux ferreux et l'acier inoxydable.

Applications : construction mécanique, chaudronnerie, cuves.

e) Electrolyse

Un courant électrique traverse un bain électrolytique à travers une cathode composée de la pièce à protéger (pôle -) et de l'anode du métal à déposer. Le métal d'apport se dissout dans l'électrolyte et se dépose sur la cathode. Principaux métaux d'apport utilisés : cuivre, nickel, chrome, zinc, étain. Il existe plusieurs étapes à suivre : par exemple, le chromage d'une pièce en acier nécessite un placage en cuivre suivi d'un nickelage.

Applications :

- Dépôts épais : dépôts pour gravure électronique, vilebrequins, matrices, moules...
- Dépôts minces : décoration, sous-couche avant dépôt final, pistons et segments, industrie électrique.

III.4.1.2 Types de revêtements métalliques

D'une manière générale, on distingue deux types de revêtements métalliques :

a) Revêtements anodiques

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger, C'est le cas du processus de galvanisation (exemple : revêtement de zinc). En cas de défaut de revêtement, une pile locale se forme et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

La protection est ainsi assurée dans la mesure où la quantité de revêtement est supérieure à l'absence de défauts, l'épaisseur est par conséquent un élément important de ce type de revêtement. Elle varie généralement entre 100 et 200 μm .

b) Revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que celui qu'il faut protéger. C'est le cas, par exemple, du revêtement au nickel ou au cuivre sur l'acier. Dans le cas d'un défaut de revêtement, la pile de corrosion formée peut entraîner une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport entre "petite surface anodique" et "grande surface de cathode". Dans ce cas, la continuité du revêtement est par conséquent le facteur le plus important.

III.4.2 Revêtements non métalliques

III.4.2.1 Revêtements inorganiques

On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques :

a) **Les couches de conversion** : Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi et, par conséquent, contiennent toujours des ions du substrat.

On distingue les couches suivantes :

- ✓ L'anodisation.
- ✓ Oxydation chimique.
- ✓ Chromatisation.

✓ *L'anodisation*

C'est une méthode utilisée principalement dans le cas de l'aluminium et de ses alliages. Pour réaliser l'anodisation de l'aluminium, on l'immerge dans une solution appropriée par exemple l'acide sulfurique, et on applique une tension de 15 à 25 V durant 30 à 60 minutes. L'épaisseur du film d'oxyde naturellement formé sur la surface n'excède pas 1/10 micron. Il est une protection inadéquate contre les attaques chimiques et l'abrasion. Le traitement d'oxydation permet de former sur la surface du métal, par électrolyse, un film d'alumine épais, dur et protecteur.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

✓ *Phosphatation*

C'est une méthode consistant à faire une sous-couche permettant une meilleure adhérence des peintures à la surface d'une pièce à protéger. La pièce est immergée dans une solution de phosphate de manganèse, de zinc ou de sodium, portée à une température de 80°C à 100°C. L'immersion prend entre quelques minutes et une heure. Des cristaux de phosphate de fer insolubles sont formés à la surface du métal qui permettront ensuite une meilleure adhérence mécanique de la peinture ou une protection naturelle.

✓ *Chromatisation*

Elle s'applique principalement au zinc et à l'aluminium, souvent après un traitement de phosphatation ou d'anodisation préalable, dont l'effet est renforcé. Pour réaliser une chromatisation, on immerge l'objet dans une solution qui contient des ions chromates ou bichromates

Les couches de chromatisation constituent une barrière entre le métal et le milieu. De plus, les chromates emprisonnés dans le film protègent le substrat avec un effet chimique ils conservent les conditions d'oxydation et facilitent la passivation du métal dans les pores et les défauts du film. Toutefois, la toxicité des chromates sur l'environnement naturel constitue un désavantage majeur.

b) Les couches étrangères au substrat

Ces couches sont, en revanche, fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas de réaction du substrat. Les revêtements minéraux non métalliques étrangers au substrat comprennent :

- ✓ Ceux plus noble que le substrat.
- ✓ Les émaux.
- ✓ Les ciments.
- ✓ Les ciments réfractaires.

III.4.2.2 Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu. On les classe en trois familles.

- ❖ Revêtements en bitume (utilisés souvent pour les structures enterrées).
- ❖ Revêtements polymériques (thermoplastes, caoutchoucs, thermodurcissables).

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

- ❖ Peintures et vernis (en plus de protéger ils assurent une fonction décorative).

a) Les revêtements en bitume

Ces revêtements servent à protéger des structures souterraines en acier ou en fonte. Ils se présentent habituellement sous la forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5 mm), dont la plasticité réduit considérablement le risque de dommages mécaniques.

Ils sont utilisés pour protéger les structures enterrées en acier. Le bitume contient plusieurs hydrocarbures provenant des résidus de distillation du pétrole à cause de leur point d'ébullition relativement élevé. L'épaisseur des revêtements de bitume peut aller jusqu'à 5 mm. Leur plasticité réduit fortement le risque de dommages mécaniques.

b) Les revêtements polymériques

Une grande variété de revêtements polymères sont disponibles pour la protection des métaux contre le milieu agressif :

- les thermo plastes (propylène, etc.).
- les caoutchoucs (naturels ou synthétiques).
- les thermodurcissables (époxydes, polyesters, etc.).

L'épaisseur des revêtements polymériques se situe généralement entre 100 et 500 μm , mais varie d'un cas à l'autre. L'efficacité de la protection des revêtements polymères dépend de leur résistance chimique intrinsèque dans l'environnement ainsi que de l'absence de défauts.

c) Les peintures et les vernis

Les peintures, laques et vernis sont des solutions relativement simples qui permettent de préserver une décoration de la pièce. Cette protection est faible dans la mesure où la dégradation locale du revêtement accélère la progression de la corrosion (ventilation différentielle).

Applications :

- Automobile, électroménager, cycles...
- Esthétique, décoration

Ils se distinguent par des couches très minces (100 μm), leurs principaux composants sont :

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

1. le liant assure la cohérence du film et son adhésion au substrat.
2. le solvant permet l'application de la peinture sous forme liquide.
3. les pigments : sont des composés ajoutés dans les peintures pour donner de la couleur.
4. additifs et charges ont des fonctions différentes :
 - ✓ Les additifs modifient certaines propriétés des peintures, par exemple la viscosité, la résistance à l'oxydation ou la tension superficielle.
 - ✓ Substances de charge bon marché, ils peuvent également améliorer certaines propriétés des films comme la résistance à l'abrasion.

La protection contre la corrosion à base de peinture est une technique de prévention qui permet de préserver l'intégrité du métal et de maintenir la structure.

Sa fonction est double :

- Fonction protectrice : attaque chimique, physique, UV.
- fonction esthétique : couleurs, brillance

Le système de peinture comprend une ou plusieurs couches offrant différents rôles :

- Couche primaire : action inhibitrice, galvanique
- Couche(s) intermédiaire(s) : effet « barrière »
- Couche de finition : protection, esthétisme.

III.4.3 Choix du revêtement

Le choix d'un revêtement anticorrosion doit remplir les conditions suivantes :

- ✓ Résistance d'isolement élevée,
- ✓ Imperméabilité à la vapeur d'eau, à l'air,
- ✓ Faible transmission d'espèces ioniques,
- ✓ Inertie chimique et bactériologique,
- ✓ Adhérence et de mouillabilité à la surface métallique
 - ✓ Résistance mécanique, pour que les propriétés anticorrosion puissent être maintenues de façon permanente.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

III.5 Protection avec inhibiteurs de corrosion

III.5.1 Définition

Un inhibiteur de corrosion est un produit chimique qui, lorsqu'il est ajouté en faibles concentrations au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec le milieu corrosif. L'action spéciale d'un inhibiteur de corrosion peut être complexe en raison du couple corrosif-métal et est fonction de la température et des concentrations utilisées pour qu'un inhibiteur soit efficace il doit satisfaire un certain nombre de critères :

- 1) Réduire la vitesse de corrosion du métal sans nuire aux propriétés physico-chimiques du milieu ou du métal.
- 2) Être stable aux températures d'utilisation et en présence d'autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants.
- 3) Être efficaces à faible concentration.
- 4) Respecter les normes de non toxicité.
- 5) Être peu onéreux

III.5.2 Classes d'inhibiteurs

Il est possible de classer les inhibiteurs de différentes façons (figure 37) :

- ❖ Par domaines d'application (la formulation des produits : inhibiteurs organiques ou minéraux).
- ❖ Par réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique : inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- ❖ Par mécanisme réactionnel (les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et / ou formation d'un film).

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

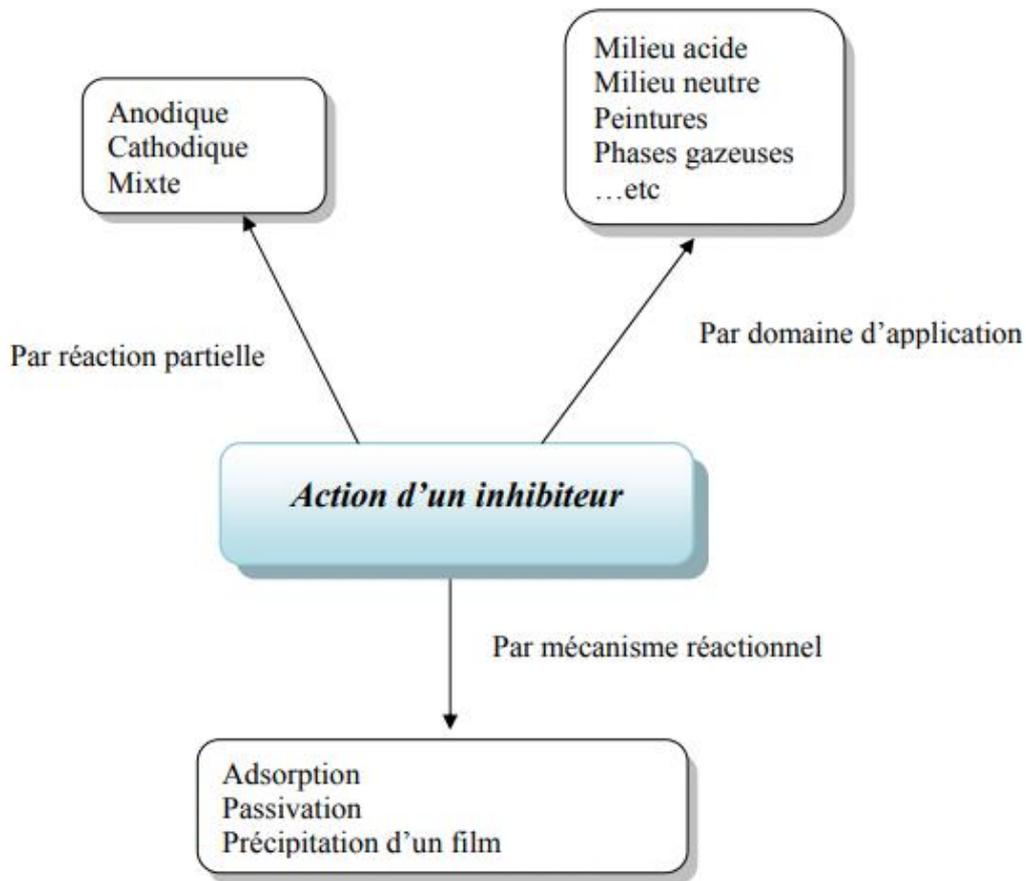


Figure 37 : Classement des inhibiteurs de corrosion.

III.5.2.1 Classification des inhibiteurs par domaine d'application

La classification du domaine d'application permet de distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieu aqueux, organique ou gazeux. Ceux employés dans les milieux aqueux sont choisis selon le pH du milieu : dans un milieu acide, on les utilise pour empêcher l'attaque chimique de l'acier pendant une opération de décapage ou de détartrage et dans les environnements neutres/alcalins, ils servent souvent à protéger les conduites des circuits de refroidissement. Dans l'industrie du pétrole, on les ajoute aux liquides d'acidification et de stimulation. Dans ces milieux, la surface des métaux peut être jugée exempte de toute couche de protection (oxyde, hydroxyde), elle peut être recouverte plus au moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés à des lubrifiants, de l'essence et des peintures. Les inhibiteurs de phase gazeuse sont utilisés pour la protection des objets métalliques pendant le transport et le stockage. Pour cela, les composés organiques à haute pression

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

de vapeur sont souvent employés. Dans la classification de la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

a) Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés dans les milieux acides, mais en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés dans les milieux neutres/alcalins. Les inhibiteurs organiques sont en général des sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils se composent d'une partie hydrophobe non polaire constituée d'une ou de plusieurs chaînes d'hydrocarbures et d'une partie polaire hydrophile constituée d'un ou de plusieurs groupes fonctionnels : amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonate (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

La molécule se lie éventuellement à la surface du métal par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. Ces inhibiteurs de corrosion agissent par adsorption sur la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

b) Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs minéraux sont employés dans les environnements neutres/alcalins mais rarement dans les environnements acides. Ce sont généralement leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces comme inhibiteurs de corrosion. Les anions inhibiteurs comprennent les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc...et les cations inhibiteurs sont essentiellement les ions Ca²⁺ et Zn²⁺. Les inhibiteurs minéraux sont de plus en plus employés en raison de leur toxicité et leur utilisation est limitée à certains systèmes en circuit fermé.

Pour la classification relative au domaine d'utilisation, il est possible de faire une distinction entre les inhibiteurs de corrosion utilisés dans les milieux aqueux, gazeux ou organiques (pour les peintures, les lubrifiants et l'essence). Ceux utilisés en milieu aqueux sont choisis selon le pH. La classification est donc la suivante :

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

1) Inhibition en milieu acide

Les inhibiteurs acides sont utilisés pour empêcher une attaque chimique de l'acier pendant l'opération de décapage ou de détartrage, qui sont tous effectués en milieu acide. On les utilise dans le secteur pétrolier en les ajoutant aux fluides de forage. Pour le milieu acide, ce sont les inhibiteurs organiques qui sont souvent utilisés, et cela est dû à leur capacité exceptionnelle à adsorber sur les surfaces métalliques, ce qui bloque les sites électro-actives. Elles contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, qui est essentiellement une chaîne de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile, comprenant un ou des groupes fonctionnels.

2) Inhibition en milieu neutre

Les inhibiteurs de corrosion en milieu neutre ou alcalin servent souvent à protéger les conduites de refroidissement. Étant donné que l'oxydation dans un environnement neutre est essentiellement causée par une attaque par l'oxygène dissous, le métal peut être protégé en réduisant la cinétique du transfert d'oxygène à la surface, et ceci réduira alors la cinétique de réduction cathodique. Il existe d'autres moyens de diminuer la vitesse de corrosion en jouant sur la passivation du métal ou par des molécules capables d'adsorption. L'inhibition par précipitation en milieux neutres, se fait par la création de films superficiels qui présentent une barrière de diffusion aux espèces électroactives migrant vers les sites cathodiques. Les polyphosphates et les organophosphorés en constituent des exemples. En ce qui concerne l'inhibition par passivation, son avantage pratique consiste à protéger l'acier ou d'autres métaux utilisés dans un système de refroidissement. Les inhibiteurs oxydants et les tampons (assurant le maintien d'un pH élevé) favorisent la formation d'oxydes/hydroxydes peu solubles sont des exemples pour ce cas.

3) Inhibition en phase gazeuse

Ces inhibiteurs servent à protéger temporairement les pièces métalliques pendant le transport et le stockage. Parmi ces pièces métalliques, on peut citer les machines et les pièces électroniques. Pour les applications en phase gazeuse, des composés organiques à haute pression de vapeur sont fréquemment utilisés.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

III.5.2.2 Classification des inhibiteurs par réaction partielle

En ce qui concerne la classification du mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant les deux sites anodique (siège de l'oxydation métallique) et cathodique (siège de la réduction d'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de réduction de protons H^+ en milieu acide H^+ en milieu acide).

Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et parfois les deux. Si l'inhibiteur ralentit la réaction anodique, on parle alors d'inhibiteur anodique. De même, nous distinguons les inhibiteurs cathodiques des inhibiteurs mixtes, ce dernier agissant aussi bien pour réduire la vitesse de la réaction anodique que celle de la réaction cathodique.

a) Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques réduisent la densité du courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante, car autrement ils peuvent augmenter la corrosion dans les zones non protégées.

L'effet de l'inhibiteur est déterminé par le tracé de courbes de polarisation du métal dans un milieu approprié. L'ajout dans le milieu d'un inhibiteur de corrosion anodique modifie la courbe de polarisation initiale comme le montre la figure 38.

Les inhibiteurs anodiques entraînent un déplacement important du potentiel de corrosion dans le domaine cathodique et doivent donc être utilisés avec grand soin, parce que l'ajout d'inhibiteur, en réduisant la surface anodique sans modifier la densité du courant de corrosion entraîne une corrosion profonde, il est donc corrosion par piqûres.

b) Les inhibiteurs cathodiques

En revanche, les inhibiteurs cathodiques réduisent la densité du courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif (figure 38). À cause de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés plus sûrs que les inhibiteurs anodiques parce qu'ils sont peu susceptibles de favoriser la corrosion localisée.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

c) Les inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes réduisent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion. Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont parfois considérés comme des inhibiteurs de film (anodiques et cathodiques). La résistance de la solution augmente au fur et à mesure de la formation d'un film sur la surface métallique. Lors du dépôt sélectif du film sur la surface de l'anode, le potentiel de corrosion passe à des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé sur la surface cathodique, le potentiel de corrosion bascule en valeur négative. En cas de formation de film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante. Les inhibiteurs mixtes réduisent la vitesse des deux réactions partielles, mais ont peu d'effet sur le potentiel de corrosion (figure 38).

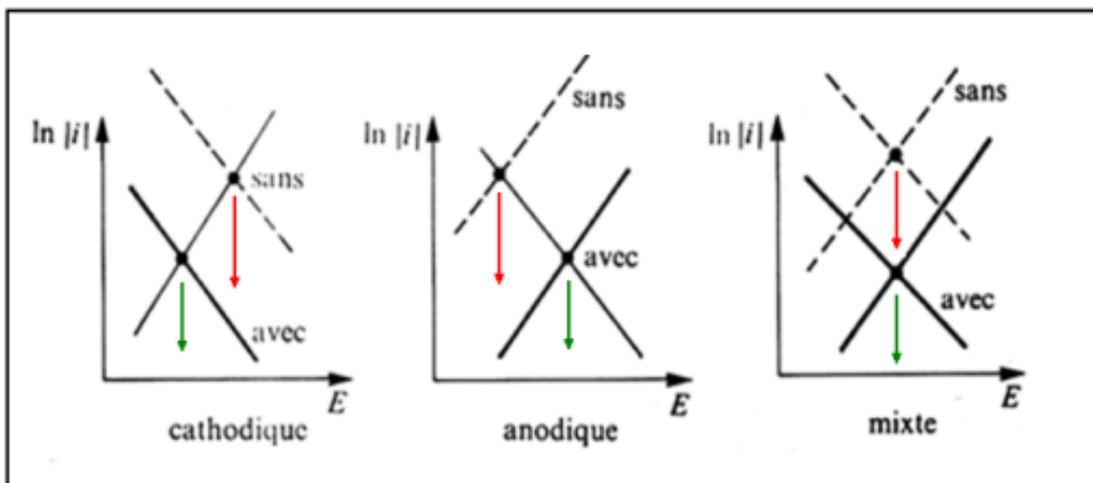


Figure 38 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.

III.5.3 Mécanismes d'action électrochimique

Les inhibiteurs de corrosion ne possèdent pas de mode d'action propre et unique, mais ils sont reliés au système de corrosion.

Un inhibiteur peut servir de barrière entre le métal et le milieu corrosif, ce qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) (figure 39).

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

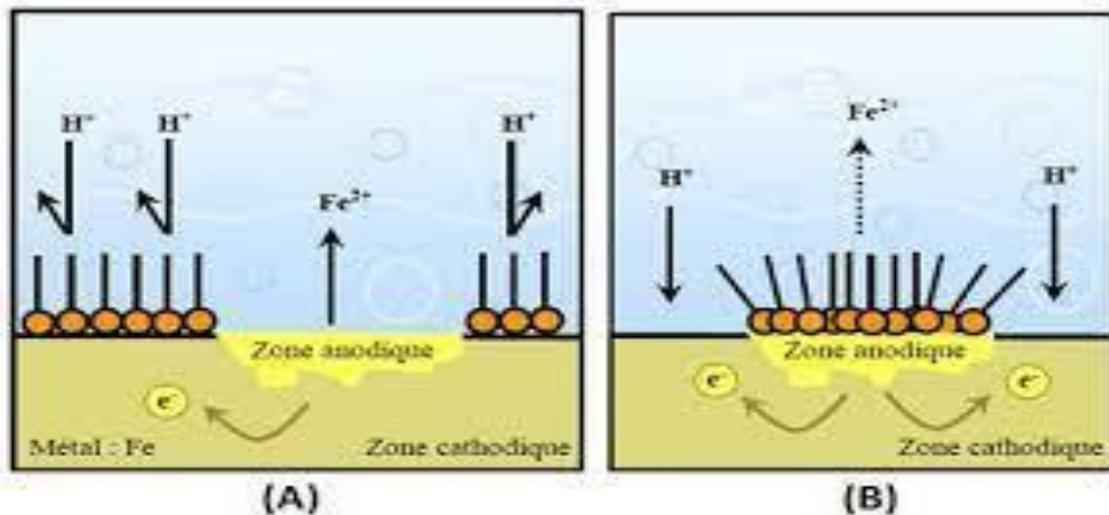


Figure 39 : Mécanisme d'action électrochimique (A) blocage des sites anodiques, (B) blocage des sites cathodiques.

La barrière peut être pré-existante, une couche d'oxyde ou d'hydroxyde déjà formée et, dans ce cas, les mécanismes impliquent généralement des procédés d'adsorption et de blocage de surface.

Le mode d'action peut également être de nature cinétique, l'inhibiteur peut alors ralentir la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou agir simultanément sur les deux (figure 39).

L'inhibition peut aussi résulter de la formation d'un composé insoluble qui colmate les zones sensibles et la vitesse de corrosion diminue alors avec le temps.

III.5.3.1 Inhibition de corrosion par adsorption

Si une espèce inhibitrice est adsorbée à la surface du métal, la corrosion peut ralentir. En général, l'action des inhibiteurs organiques se fait par adsorption. Cela empêche le milieu agressif d'agir en fixant ces espèces à la surface métallique. Cette fixation se fait essentiellement par la fonction active de l'inhibiteur, mais d'autres parties polaires peuvent également être adsorbées. Les inhibiteurs agissant par chimisorption ont souvent une plus grande efficacité que ceux agissant par physisorption, car le partage des électrons renforce la liaison entre le substrat métallique et les espèces inhibitrices. Dans le cas de la chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons, tandis que le métal agit comme récepteur des électrons.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

III.5.3.2 Inhibition de corrosion par passivation

La passivation est le fait de rendre un métal non réactif après l'application d'un revêtement ou par une modification plus spécifique de sa surface. Certains inhibiteurs oxydants agissent en provoquant la passivation spontanée du métal, ce qui diminue la vitesse de corrosion. La passivation peut être favorisée également par des tampons qui augmentent le pH près de la surface métallique. Ce sont les inhibiteurs minéraux qui agissent généralement par passivation. Ils provoquent une passivation spontanée du substrat métallique en renforçant la couche protectrice naturelle en oxyde sur la surface du métal. Ils réduisent les pores de la couche plus ou moins protectrice d'oxyde/hydroxyde qui se forme naturellement à la surface du métal. L'ion chromate est l'un des inhibiteurs passifs par excellence mais son utilisation est limitée à cause de son caractère cancérigène et de sa toxicité élevée.

III.5.3.3 Inhibition de corrosion par précipitation

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques dont la solubilité est faible. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et empêchent aussi partiellement la dissolution anodique. Les inhibiteurs agissant par précipitation entraînent la formation des complexes organiques peu solubles formés au cours de la précipitation de produits de réaction cathodiques tout en bloquant la dissolution anodique. Ce sont en général des sels d'acide faible et de base forte tels que les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc.

III.5.3.4 Inhibition de corrosion par élimination de l'agent corrosif

Ce type d'inhibition n'est applicable qu'aux systèmes fermés et est particulièrement applicable aux circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou d'hydrazine (N_2H_4) ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et désionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

III.6 Protection électrochimique

Pour effectuer la protection électrochimique d'un métal, son potentiel de dissolution est modifié de manière à l'utiliser soit dans la zone immunitaire, soit dans la zone de passivité. Cette protection est dite cathodique ou anodique.

III.6.1 Protection cathodique

III.6.1.1 Définition

La protection cathodique réduit le potentiel d'électrode du métal. Lorsque deux métaux différents immergés dans un milieu corrosif sont reliés électriquement, la vitesse de corrosion de l'un augmente et celle de l'autre diminue. Cette réduction de potentiel est obtenue par passage d'un courant entre la surface à protéger (cathode) et une électrode auxiliaire (anode). Les anodes peuvent être de deux types : soit des anodes ayant un potentiel plus électronégatif que le métal à protéger, on parle de protection cathodique par anode sacrificielle ; soit des anodes couplées à un générateur de courant lorsque deux métaux présentent une différence de potentiel. Dans le cas présent, on parle de protection cathodique par courant imposé ou par soutirage de courant. Le choix d'un système au détriment d'un autre doit tenir compte des comparaisons techniques et des critères économiques (conception, équipement, installation, entretien, consommation en matière et en énergie). Mesurer le potentiel à chaque point permet de s'assurer que la condition $E < E_p$ est vérifiée, c'est-à-dire, le courant anodique qui passe de la structure à protéger au milieu corrosif est négligeable. Lorsque l'acier est enterré, on suppose que pour le protéger dans des conditions aérobies, son potentiel naturel doit être abaissé de 300 mV. En milieu anaérobie, cette réduction devrait toutefois atteindre 400 mV. L'emplacement des anodes est souvent dicté par des considérations de géométrie ou techniques. Cependant, quand le choix est possible et dans le cas d'une corrosion uniforme, les anodes seront plus efficaces en étant distribuées de manière régulière. D'autre part, en cas de corrosion localisée, les anodes seront plus efficaces si elles sont placées à proximité d'une zone de cathode. De même, lorsqu'il y a circulation de liquide, les anodes sont placées dans les régions les plus aérées.

La protection cathodique repose sur le principe selon lequel la vitesse de corrosion d'un métal varie en fonction du potentiel appliqué, en imposant un potentiel suffisamment faible. La corrosion peut être pratiquement réduite à zéro, et une surface métallique peut être maintenue dans un environnement corrosif, sans dégradation notable.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

En ce qui concerne la protection cathodique, en pratique, le courant imposé provient d'anodes galvaniques ou d'un générateur à courant continu.

- ✓ Dans le premier cas, le potentiel de corrosion du métal à protéger est réduit par l'effet de pile galvanique en le reliant électriquement à une anode métallique ayant un potentiel de corrosion beaucoup plus faible (par exemple, pour protéger les anodes d'acier, de zinc, d'aluminium ou de magnésium).
- ✓ La deuxième technique de protection cathodique repose sur le fait que, en appliquant un courant électrique continu entre le métal à protéger (cathode) et une contre-électrode (anode).
- ✓ Plusieurs essais en laboratoire ont démontré l'efficacité de la protection cathodique à réduire le taux d'usure des métaux dans les milieux corrosifs.
- ✓ Une application pratique de la protection cathodique par anode galvanique a été effectuée par Kurimoto pour réduire l'usure des outils en acier rapide, pendant les opérations de découpe en fluide de refroidissement aqueux. Pour ce faire, l'auteur utilise comme anode sacrificielle une couche de zinc déposée galvaniquement près du tranchant de l'outil.
- ✓ La protection cathodique est la technique qui permet de préserver dans son intégrité la surface externe des constructions en acier enterrées ou immergées, par opposition au procédé électrochimique d'attaque du métal par l'environnement ambiant. La tuyauterie métallique est le principal domaine d'application pour cette protection.
- ✓ Les réseaux d'acier, même vieux ou dégradés, peuvent bénéficier de cette technique dans des conditions économiques acceptables.

III.6.1.2 Champs d'application de la protection cathodique

a) *Ouvrages au contact du sol*

- Canalisations de produits pétroliers liquides, de gaz combustibles ou d'autres fluides de types produits chimiques.
- L'extérieur des cuvelages de puits (pétrole, gaz).
- Les réservoirs enterrés.
- Inflammables comme le G.P.L.
- Réservoirs de propane liquide installés ou enterrés.
- Réservoirs des stations-service les plus importantes.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

b) Ouvrages immergés

- Les installations offshores fixes et les navires.
- Les bouées et ouvrages portuaires.

III.6.1.3 Types de protection cathodique

La transformation d'une surface métallique corrodée en une surface protégée cathodiquement exige que le potentiel naturel de la surface soit réduit à celui de la zone d'immunité. Pour ce faire, un dispositif de protection de courant continu doit être installé dans le même électrolyte. La mise en œuvre d'un tel système nécessite l'application d'un ou de deux types d'anodes :

- Anodes galvaniques (sacrificielles) ayant un potentiel électronégatif supérieur à celui du métal à protéger.
- Anodes reliées à un générateur électrique offrant une protection par courant imposé.

La protection cathodique peut ainsi être effectuée soit :

a) Par anodes sacrificielles

Protection cathodique consistant à diminuer le potentiel en imposant un courant extérieur à partir d'une anode auxiliaire, un courant galvanique peut être utilisé par couplage avec un métal moins noble, ce qui crée une pile de corrosion à grande échelle dans laquelle le métal à protéger constitue la cathode, l'anode étant uniquement le siège d'une réaction de corrosion : c'est la protection par anode sacrificielle.

En cas de protection par anode sacrificielle, le métal à protéger a 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.

Le schéma ci-dessous montre le principe de la protection par anode sacrificielle.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

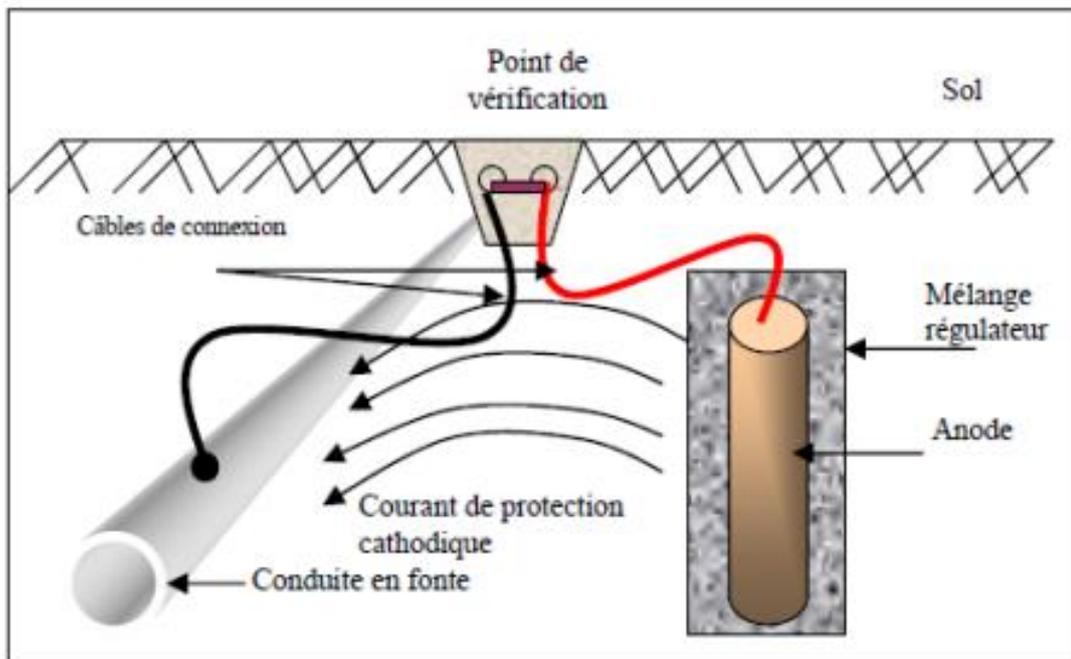


Figure 40 : Principes de la protection par anode sacrificielle.

❖ Durée de vie des anodes sacrificielles

La protection par anode sacrificielle n'a pas une durée indéfinie. Elle s'arrête avec la disparition du matériau sacrificiel. L'estimation de sa durée de vie est effectuée par calcul de la conception de l'anode.

Les anodes sacrificielles doivent remplir les conditions suivantes :

- Avoir suffisamment de potentiel négatif pour permettre une polarisation rapide du matériau à une valeur suffisante ;
- Il ne faut pas les polariser quand le courant passe. Plus particulièrement, les produits corrosifs ne doivent pas former de film adhérent susceptible de modifier la valeur du potentiel ;
- Elles doivent se corroder uniformément dans le milieu considéré, et ne pas être vivement attaqués en l'absence de courant ;
- Elles doivent présenter une bonne conductivité, une bonne résistance mécanique et être facilement obtenus sous différentes formes et dimensions ;
- Enfin, il faut que leur coût soit viable sur le plan économique. En pratique, seuls trois matériaux remplissent ces conditions : le zinc, l'aluminium et le magnésium.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

❖ Différents types d'anodes sacrificielles

On utilise pour la protection cathodique de l'acier des anodes à base de zinc, d'aluminium ou de magnésium. Quelques exemples sont donnés sur la figure 41 (a-d).

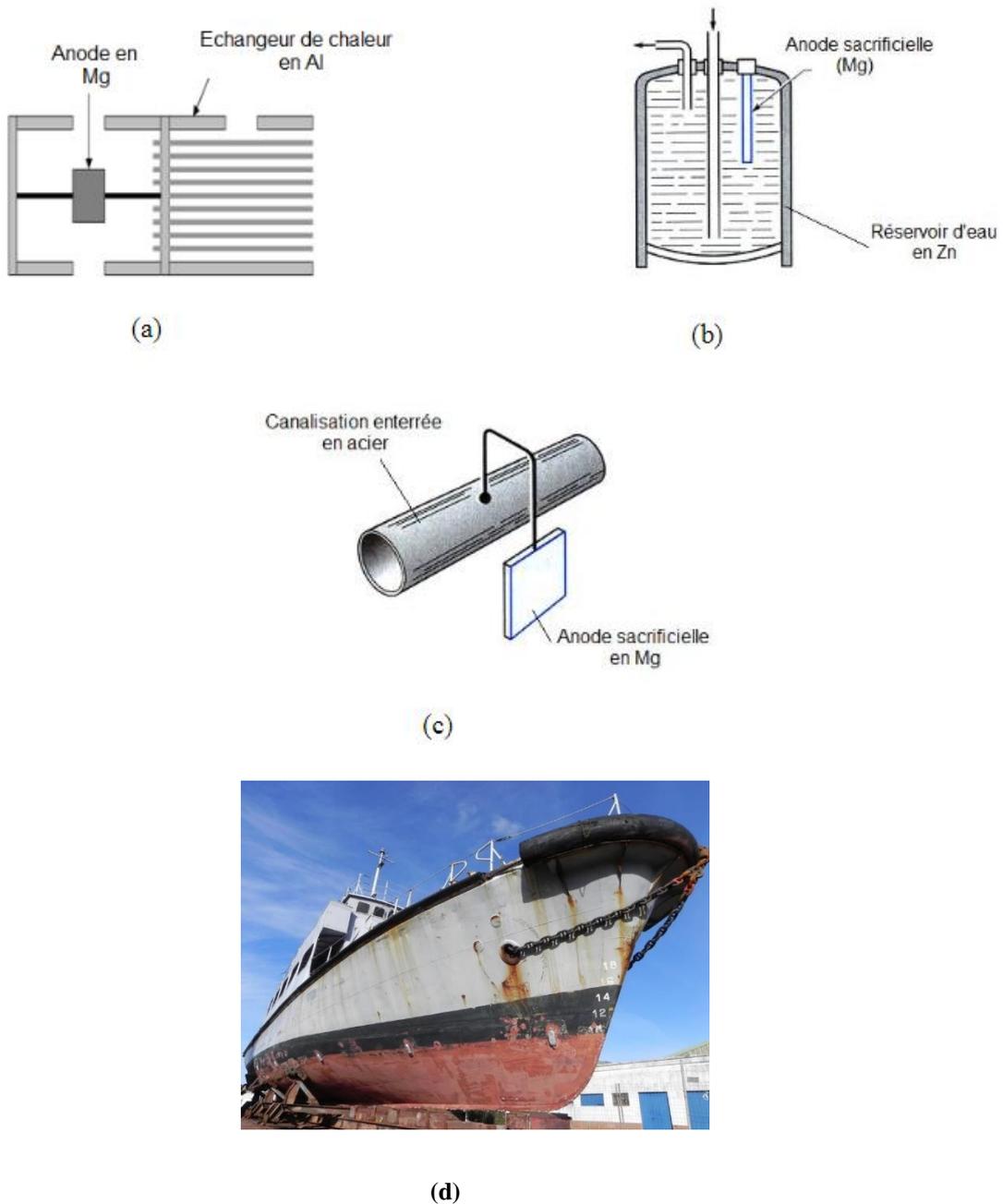


Figure 41 (a-d) : Protection cathodique par anode sacrificielle : (a) d'un échangeur de chaleur ; (b) réservoir d'eau ; (c) canalisation enterrée ; (d) bateau.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

❖ Critères de choix des anodes sacrificielles

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.

Leurs caractéristiques sont mentionnées dans le tableau 4 suivant :

Tableau 4 : Caractéristiques des anodes sacrificielles.

Type d'anode Caractéristiques	Anode à base de zinc	Anode à base d'aluminium à l'indium	Anode à base de magnésium
Potentiel en charge (V)	-1 à -1,05 en eau de mer -1,10 à terre	-1,05	-1,4 à -1,5 (type standard) -1,6 à -1,7 (type haut potentiel)
Capacité pratique (A.h/kg)	780 en eau de mer 740 à terre	2600	1100 (type standard) 1230 (type HP)
Consommation pratique (kg/A.an)	11,2 en eau de mer 11,9 en terre	3,4	6,5 à 8
Rendement électrochimique (%)	95 en eau de mer 90 à terre	87	55

❖ Avantages des anodes sacrificielles

Les anodes sacrificielles présentent de nombreux avantages :

- ✓ Elles changent totalement le fonctionnement de la corrosion et protègent les matériaux importants.
- ✓ Les anodes sacrificielles ne nécessitent pas d'énergie et sont donc utiles là où elles sont nécessaires.
- ✓ Les anodes sacrificielles sont une solution relativement peu coûteuse pour la corrosion. En comparaison avec des techniques plus avancées, les anodes sacrificielles sont moins chères mais protectrices.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

- ✓ Les anodes sacrificielles ne requièrent aucune supervision. Il se produit des réactions chimiques qui ne sont ni dangereuses ni toxiques. Cela permet de laisser l'anode sacrificielle connectée au métal qu'elle protège.
- ✓ Ces dispositifs sont en outre faciles à installer. Tout ce que vous devez faire est de vous assurer qu'il est bien fixé au métal qu'il protège. Vous pouvez laisser l'anode sacrificielle réaliser sa réaction d'oxydoréduction et produire de la corrosion sur le métal sacrificiel au lieu du métal protégé.
- ✓ Les anodes sacrificielles se rajoutent facilement. Une anode sacrificielle ne peut pas protéger un bateau tout seul, cependant, vous pouvez ajouter autant de ces dispositifs que vous le souhaitez.
- ✓ Ils sont moins coûteux, ce qui est facile à installer. Il vous suffit donc de déterminer le montant qui convient à votre projet.

Le tableau ci-après illustre les avantages des anodes sacrificielles courantes.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

Tableau 5 : Avantages des anodes sacrificielles à base de zinc, d'aluminium à l'indium et de magnésium.

Anode à base de zinc	Anode à base d'aluminium à l'indium	Anode à base de magnésium
<ul style="list-style-type: none"> - Potentiel bien adapté à la protection des structures compactes en eau de mer - Comportement sûr dans les conditions diverses de fonctionnement (sol, eau de mer, vase, milieux confinés) - Excellent rendement - Peu sensibles aux salissures Marines 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût de l'A/an le plus faible (forte capacité pratique) - Potentiel bien adapté à la protection des structures complexes en eau de mer. - Utilisation possible dans les citernes des tankers (pas d'étincelle en cas de chute). - Reste active aux températures élevées avec toutefois une chute du rendement. 	<ul style="list-style-type: none"> - Portée élevée (fort potentiel) - Polarisation rapide de la structure (précipitation du dépôt calco-magnésien en eau de mer) - Faible poids spécifique
<ul style="list-style-type: none"> - Portée limitée (faible potentiel) -Température d'utilisation limitée à 60 °C - Coût A/an - Poids spécifique élevé 	<ul style="list-style-type: none"> - Moins adaptée dans les milieux faiblement renouvelés (chute de rendement en cas d'acidification du milieu) - Vulnérable aux salissures marines - Déconseillé pour la protection des ouvrages entièrement peints car il y a risque de passivation si l'anode n'est que faiblement sollicitée 	<ul style="list-style-type: none"> - Force électromotrice parfois surabondante pour la protection en eau salée (surconsommation, risque de cloquage de la peinture) - Faible durée de vie (remplacement fréquents nécessaires) - Rendement médiocre en eau de mer - Coût de l'A/an le plus élevé

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

❖ Domaine d'application des anodes sacrificielles

Tableau 6 : Domaines d'application des anodes sacrificielles à base de zinc, d'aluminium à l'indium et de magnésium.

Anode à base de zinc	Anode à base d'aluminium à l'indium	Anode à base de magnésium
- Conduites enterrées de faible longueur -Ouvrages immergés - Capacités métalliques (intérieur ou extérieur) -Réservoirs sous talus	- Plates formes offshore - Conduite offshore chaude - Capacité métalliques (intérieur)	- Conduites enterrées sur de faibles longueurs - Conduites offshore sur plusieurs Km à partir des plates-formes -Pré polarisation d'ouvrages offshore permettant de réduire la quantité d'anodes d'aluminium devant prendre le Relais -Réservoirs sous talus.

b) Par courant imposé :

Dans certaines situations de protection, les anodes sacrificielles ne fournissent pas assez de courant pour une protection optimale. Cette situation est souvent rencontrée dans le cas de longues conduites de grand diamètre et de tuyaux présentant des problèmes d'isolation. De plus, certaines conditions de l'environnement peuvent parfois causer ce genre de problèmes. Dans de telles circonstances, les ingénieurs de design favorisent l'application de la protection par courant imposé. Cette méthode est aussi appelée protection cathodique par courant extérieur imposé.

❖ Principe

La protection par courant imposé (ou de soutirage) utilise une source d'énergie électrique à courant continu qui s'écoule dans un circuit comprenant.

- Masse anodique ou (un déversoir).
- L'électrolyte (sol ou eau).
- La structure à protéger.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

Le pôle positif de la source est relié au déversoir tandis que le pôle négatif est relié à la structure à protéger. Comme le montre la figure 49, le courant provenant du déversoir traverse l'électrolyte puis pénètre dans la structure, créant ainsi une baisse potentielle désirée correspondant à l'immunité du métal. Par exemple, pour l'acier présent dans un sol type, la différence de potentiel (d.d.p) entre l'électrode de référence du sulfate de cuivre saturé (ECS) est inférieure à $-0,850$ V en tous points de la structure. En général, la valeur limite inférieure recherchée se situe autour de -1 V. Le schéma suivant (figure 42) illustre le principe de la protection par courant imposé en utilisant un générateur de courant continu connecté entre la structure à protéger (cathode) et une ou plusieurs anodes auxiliaires (appelées déversoirs de courant) utilisant n'importe quel matériau conducteur (de préférence inattaquable).

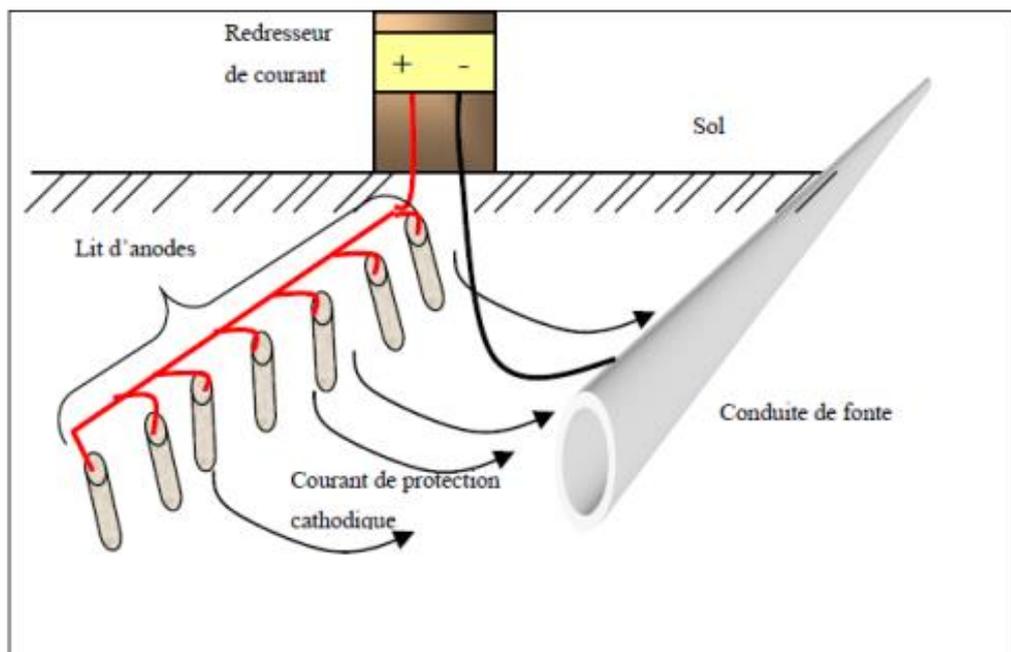


Figure 42 : Principe de la protection par courant imposé.

❖ Comparaison entre un système à anode galvanique et un système à courant imposé

Même si les deux systèmes se ressemblent, ils sont très différents. L'une des différences majeures dans le fonctionnement du système est que l'anode à courant imposé utilise une source de courant externe en contraste avec l'anode sacrificielle qui est autonome. A cause de ces différences, chaque système présente ses avantages.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

Le tableau suivant donne les avantages de chaque système.

Tableau 7 : Comparaison entre un système à anodes galvaniques et un système à courant imposé.

	Systèmes à anodes galvaniques ou sacrificielles	Systèmes à courant imposé
Environnement	L'utilisation peut ne pas être possible dans les sols et les eaux à forte résistivité.	L'utilisation n'est pas restreinte par la résistance au sol et à l'eau.
Installation	Facile.	La conception doit être minutieuse pour éviter les complications.
Alimentation électrique	Indépendamment de toute source d'alimentation électrique, Il ne peut pas être une erreur de connexion.	Alimentation externe indispensable et nécessité de prêter attention aux erreurs de connexion.
Maîtrise du débit des anodes	Leur courant a tendance à s'ajuster tout seul.	Possible et le contrôle est automatique et peut être continu.
Interaction	Il est peu probable que ces systèmes nuisent aux structures à proximité.	Les effets sur les structures à proximité des anodes doivent faire l'objet d'une évaluation.
Entretien	En général, pas nécessaire. Les anodes peuvent éventuellement être remplacées.	Équipement conçu pour une longue durée de vie, à condition d'effectuer des contrôles réguliers sur l'équipement électrique en service. L'alimentation est requise continuellement.
Avaries	Les anodes sont robustes et il est peu probable qu'elles soient endommagées mécaniquement. Lorsqu'un système comporte un grand nombre d'anodes, la perte d'un petit nombre a très peu d'influence sur l'ensemble du système. Les branchements doivent pouvoir résister à toute contrainte sur l'ouvrage. Les câbles ne nécessitent aucune isolation électrique.	Les anodes inertes sont moins lourdes et, par conséquent, moins résistantes aux dommages mécaniques. La perte de certaines anodes peut s'avérer plus importante pour le rendement du système. Il est impératif d'isoler complètement les câbles positifs exposés à l'électrolyte.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

III.6.2 Protection anodique

Le principe de la protection anodique diffère de celui de la protection cathodique en ce sens qu'on fait augmenter le potentiel de corrosion de façon qu'il se situe dans la zone de passivation (voir diagramme de POURBAIX Figure 21). En conséquence, cette méthode n'est applicable qu'aux métaux passivés. Le film d'oxyde qui se forme spontanément (de manière naturelle) sur la surface métallique est mince et protecteur. Son épaisseur peut être augmentée par anodisation, comme anodisation de l'aluminium ou du titane. Le principe est un procédé d'électrolyse (imposition d'un courant de passivation anodique) en solution d'acide sulfurique diluée à 15 %. Le film qui en résulte est dur, résistant à l'usure et à la corrosion.

La protection anodique, d'origine plus récente, dépend de la passivation du matériau dans l'environnement concerné. Elle est basée sur la propriété de certains matériaux à passiver en environnement corrosif lorsque leur potentiel est maintenu à une valeur correcte.

Le film passif est un conducteur électronique dont l'épaisseur est d'environ 10 nm. Sa formation ne nécessite pas plus de 10^{-2} C.cm² d'électricité ; elle doit être relativement insoluble en acides.

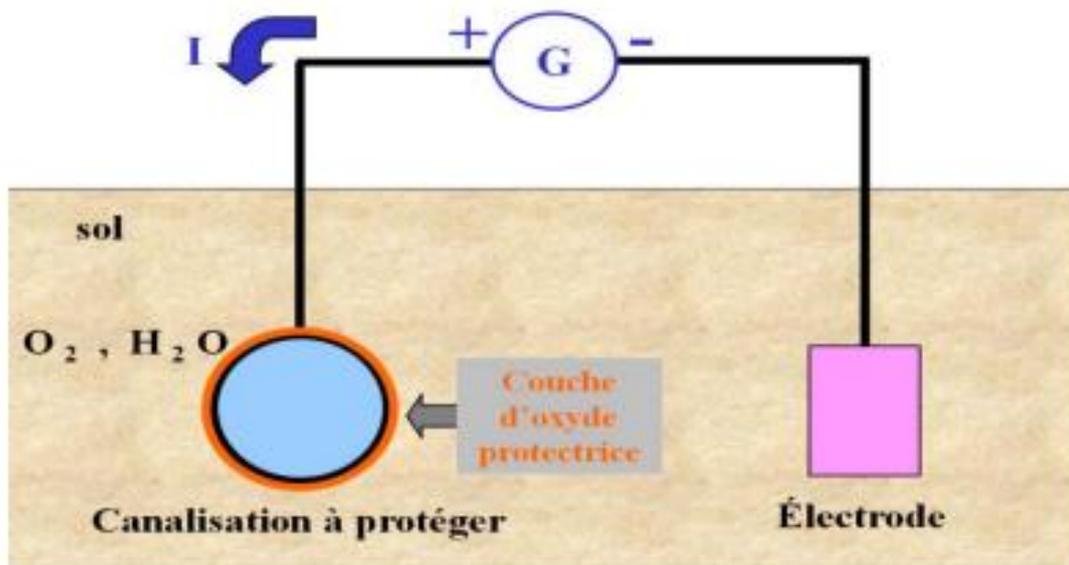


Figure 43 : Principe de protection anodique.

Chapitre III : Les divers moyens de protection contre la corrosion

On peut envisager des techniques de protection anodique dans des environnements comme les acides oxygénés (nitrique, sulfurique ou phosphorique), les nitrates alcalins, pour les métaux comme l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane, la zircone ou le niobium. Les alliages de cuivre ne peuvent faire l'objet d'une passivation.

Parmi les exemples industriels d'utilisation, on peut citer la protection d'une canalisation en acier inoxydable pour le transport de mélange acide.

Avant d'utiliser cette méthode, on doit procéder à des essais préliminaires pour déterminer la densité de courant correspondant à la détermination de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c'est à dire l'étendue du palier de passivité.

Références bibliographiques

- [1] ISO 8044, « Corrosion des métaux et alliages. Termes principaux et définitions », Norme internationale, numéro de référence ISO 8044, Genève, Suisse, **2000**.
- [2] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford **1933**.
- [3] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, Masson Editeurs, **1969**
- [4] L. Dieter, Corrosion et chimie de surface des métaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, **1993**.
- [5] **D. Petrocokino**, « Protection anodique. Protection cathodique », Techniques de l'ingénieur, **2018**.
- [6] E. S. Ivanov, «Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media», Metallurgy, Moscow, **1986**.
- [7] Michail F.Ashby, David R.H.Jones, « Matériaux : propriétés, applications et conception », 3^{ème} édition, Dunod, **2008**.
- [8] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, « Corrosion et anticorrosion », chapitre 13, Lavoisier, Paris, **2002**.
- [9] Z. Khiati, « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres par une nouvelle molécule dérivée du 1,2,4-triazole », Thèse de doctorat, Université Paris 6 - Pierre et Marie Curie; Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (Algérie), **2013**.
- [10] H.Gerisher, H.Rickert, Z.Metallkunde, 46,681, **1955**.
- [11] N. Lebozec, Thèse de Doctorat « Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion », Université de Bretagne Occidentale, **2000**.
- [12] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, Corrosion Localisée, Les Editions de Physique, EDP Sciences, **1994**.
- [13] F. Coeuret, A. Storck, Elément de Génie Electrochimique, Technique & Documentation-LAVOISIER, **1993**.
- [14] M. Roche, « l'essentiel sur la protection cathodique », CEFRACOR, 11 Mars **2015**, disponible sur <http://www.protectioncathodique.net/>.
- [15] CEFRACOR. Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, cinquième partie : protection et lutte contre la corrosion, CEFRACOR **2003**, PP.89-104, disponible sur : <http://www.cefracor.org/doc/cours-05/pdf>.
- [16] Guy MURRY, Aciers généralité, technique de l'ingénieur, traité Matériaux métalliques, M300, centre français d'exploitation **2002**.

Références bibliographiques

[17] H. Uhlig, « corrosion et protection » Edition : Dunod, Paris, **1970**.

[18] P. Olav Gartland: Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines. Corr Ocean USA, Nace, Houston, **1998**.