

**Université MSBY - Jijel**



# ***Corrosion et Protection des Métaux***

*Cours destiné aux étudiants de la 3<sup>ème</sup> Année Licence  
Génie des Procédés*



*Dr Hakim BENSABRA*

**Semestre : 6**  
**Unité d'enseignement : UED 3.2**  
**Matière2 : Corrosion**  
**VHS: 22h30 (Cours: 1h30)**  
**Crédits : 1**  
**Coefficient : 1**

**Objectifs de l'enseignement:**

Faire connaître le phénomène de corrosion : Donner les bases théoriques, et présenter les différentes techniques de protection contre la corrosion.

**Connaissances préalables recommandées:**

Les bases de l'électrochimie, phénomènes de surface.

**Contenu de la matière:**

**Chapitre 1 :** (6 semaines)  
 Différents types de corrosion : Corrosion électrochimique : Corrosion généralisée (uniforme et galvanique) ; Corrosion localisée ; Corrosion sous contrainte ; Corrosion intergranulaire, ..., etc. ; Corrosion chimique ; Corrosion bactérienne.

**Chapitre 2 :** (3 semaines)  
 Diagrammes de phase : Diagramme potentiel-pH, Applications

**Chapitre 3 :** (6 semaines)  
 Différents moyens de protection : Revêtements ; Inhibiteurs ; Protection cathodique.

**Mode d'évaluation:**

Examen: 100%.

**Références bibliographiques:**

1. Dieter Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux », traité des Matériaux, processus polytechnique et universitaires, Romandes, 1997.
2. C. Rochaix, « Electrochimie thermodynamique- cinétique », Edition Nathan, 1996.
3. B. Baroux, « La corrosion des métaux; passivité et corrosion localisée », Dunod, 2014.
4. G. Béranger, H. Mazille, « Corrosion des métaux et alliages: mécanismes et phénomènes »; Traité MIM, série Alliage métalliques, Lavoisier; 2002.
5. F. Ropital, « Corrosion et dégradation des matériaux métalliques », Ed. Technip, 2009.

## Chapitre 01

# ***Introduction à la corrosion des métaux***

*Ce chapitre présente quelques définitions et notions de base permettant à l'étudiant d'avoir une idée préliminaire sur les classes et les types, d'un point de vue morphologique, de la corrosion des métaux ainsi que son impact économique.*

## **Chapitre 1 : Introduction à la corrosion**

### **1. Historique :**

La corrosion des métaux est un phénomène qui existe depuis que l'homme a réussi à préparer des métaux qui ne se trouvaient pas à l'état pur dans la nature. Donc elle est connue depuis longtemps, mais son étude scientifique a dû attendre les essais de Delarive, à l'université de Grenoble, et ceux de Faraday (1791-1867) sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont alors découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion, ni à la compréhension de la corrosion humide, la corrosion sèche fait intervenir la réaction chimique du milieu extérieur directement sur le matériau. Elle est typique de la corrosion par les gaz et se rencontre à haute température.

### **2. Importance de la corrosion :**

La corrosion est un phénomène qui touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur des plus grandes aux plus petites : production de l'énergie, transport, construction et building, secteur médicale, pièces électroniques, etc. Il possède donc une énorme importance dans notre vie quotidienne (industrielle et domestique). Cette importance peut être résumée comme suite :

- Elle provoque la destruction de 150 millions de tonnes de fer ou d'acier, soit environ le cinquième de la production mondiale.
- Le remplacement des pièces et équipements corrodés
- Les arrêts de fonctionnement nécessaires à leur changement ou à leur réparation.
- Les coûts des méthodes de protection élevée
- Les éventuels risques publics suite à la dégradation des propriétés de mise en œuvre des différents des équipements, installation, etc.
- La prévision des phénomènes de corrosion et la protection des métaux corrodables est donc un objectif industriel prioritaire.

La prévision des phénomènes de corrosion et la protection des métaux corrodables est donc un objectif, voir un déficit, industriel prioritaire. L'ingénieur devra posséder des connaissances scientifiques approfondies dans le domaine de l'électrochimie et corrosion des métaux, il devra se familiariser avec les méthodes expérimentales modernes.

### **3. Définition de la corrosion :**

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. C'est un phénomène qui résulte de l'interaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement entraînant la dégradation du matériau et de ses propriétés.

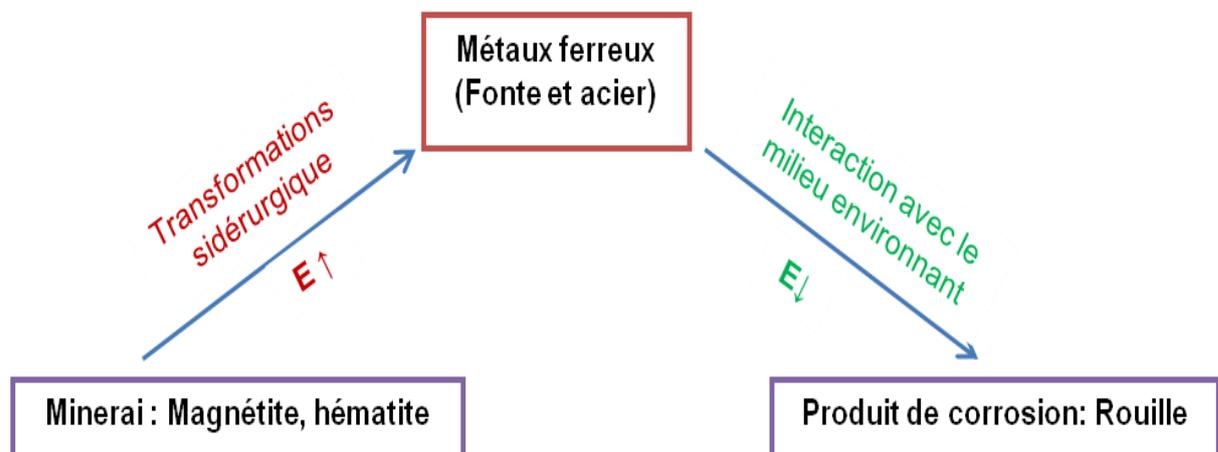
Question : la corrosion est-elle un phénomène nuisible (fatal) ou non ?

Sur la base de la définition ci-dessus on admet que la corrosion est un phénomène nuisible car il détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité, car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion (anodisation de l'aluminium, polissage électrochimique, etc.)

#### 4. Quelle est la cause essentielle de la corrosion ?

Dans la nature tous les métaux, à l'exception des métaux nobles tels que l'or (Au) et le platine (Pt), se présentent dans la nature sous forme d'oxydes et de sulfures métalliques. Cet état de point de vue thermodynamique est très stable. Cependant, l'énergie considérable fournie pour l'obtention des métaux de ces minerais fait que les métaux obtenus se trouvent dans un niveau énergétique élevé, ils sont thermodynamiquement instables. C'est pour cette raison que tous les métaux usuels ont tendance à retourner à leur état initial en énergie, cela se fait à l'aide du milieu environnant.

*Exemple :*



#### 5. Classes de la corrosion

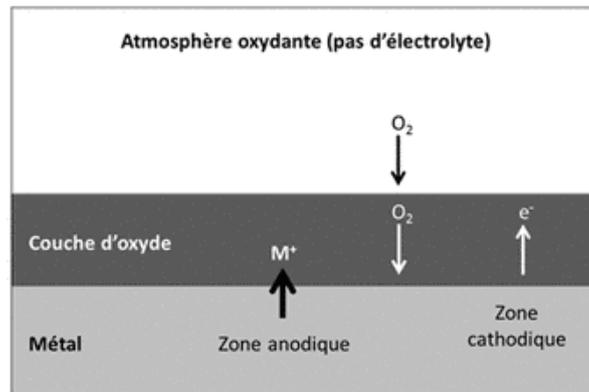
Il existe trois grandes classes de la corrosion, selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction :

- La corrosion chimique,
- La corrosion bactérienne (biocorrosion)
- La corrosion électrochimique (humide)

### 5. 1. La corrosion chimique :

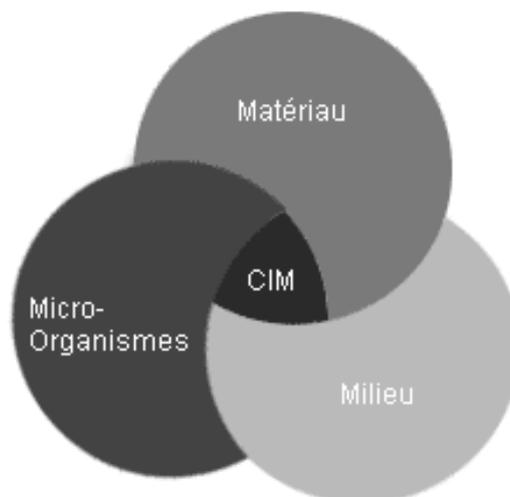
C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température.

Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques.



### 5. 2. La corrosion bactérienne :

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (production de  $H_2SO_4$  par certains types de bactéries).



### 5. 3. La corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Elle fait appel à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur ( $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ , etc.), sans celui-ci la corrosion, dissolution, du métal ne peut se produire.

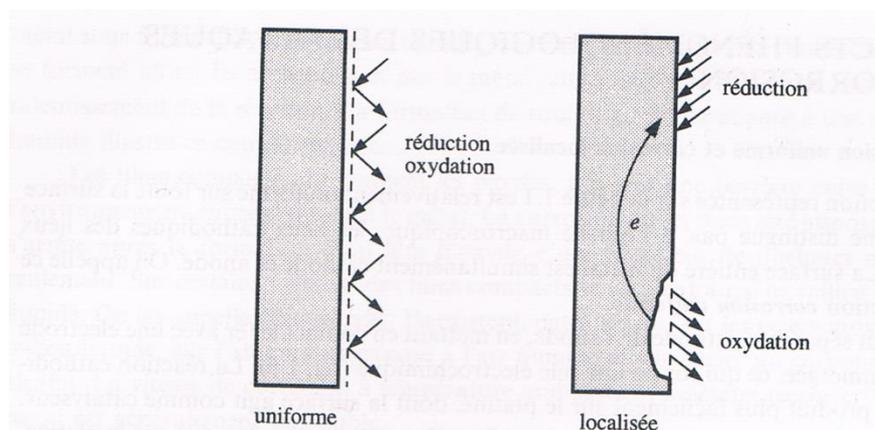
La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydo-réduction, dont :

- la réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction «anodique»,
- la réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction «cathodique».

Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables).

## 6. Aspect morphologique de la corrosion

La première approche de la corrosion étant généralement visuelle, la corrosion peut être divisée, d'un point de vue aspect morphologique, en deux grandes classes : corrosion généralisée et corrosion localisée appelée encore corrosion « zonale ».



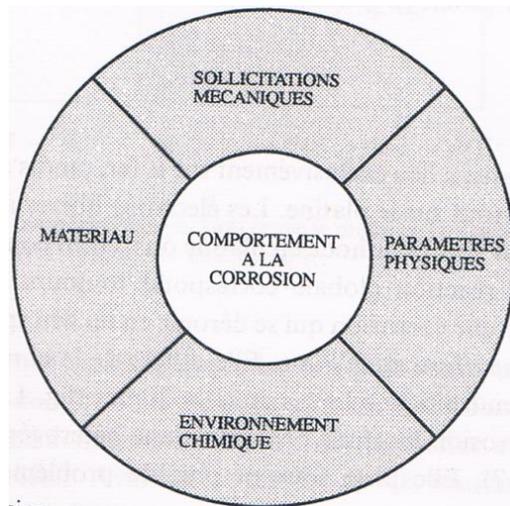
Corrosion uniforme et corrosion localisée d'un métal

### 6. 1. Origine des différents types de la corrosion

Le comportement à la corrosion d'un métal en service dépend d'une multitude de facteurs :

- composition chimique et microstructure du métal,
- composition chimique de l'environnement,
- paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.),
- sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements).

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal/milieu, d'où la nécessité de caractériser la composition chimique et la microstructure de celle-ci (chap. 3), ainsi que son comportement électrochimique (chap. 4). La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe, dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspects, parfois inattendus.



Système de corrosion

## 6. 2. Corrosion généralisée

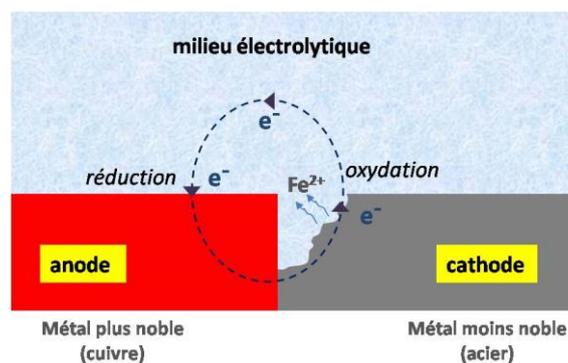
La corrosion généralisée ou uniforme est une corrosion progressant approximativement à la même vitesse sur la totalité de la surface d'un métal donné en contact avec un milieu environnant corrosif. C'est la forme de corrosion la plus simple.

## 6. 3. Corrosion localisée (zonale)

Ce mode de corrosion est le mode le plus fréquent et le plus ennuyeux car il vise uniquement certaines zones bien distinguées du matériau, on distingue plusieurs types, à savoir :

### A. La corrosion galvanique (bimétallique) :

La corrosion galvanique ou bimétallique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. Ce contact conduit à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux ou alliage. Le métal le moins résistant, moins noble, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps.



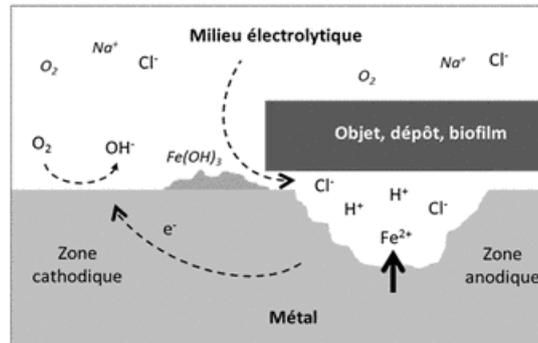
Mécanisme d'attaque de la corrosion bimétallique

### B. La corrosion caverneuse (par crevasse) :

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution électrolytique stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans

des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière, le tartre, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé.

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



Mécanisme d'attaque de la corrosion cavernreuse.

### C. La corrosion par piqûres :

C'est une forme de corrosion qui se produit par certains anions, notamment les chlorures  $\text{Cl}^-$ , sur les métaux dit « passivables » (aluminium, chrome, cobalt, cuivre, acier inoxydable, acier dans le béton, etc.) qui sont protégés par un film d'oxyde passif. Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse, l'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. L'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse.

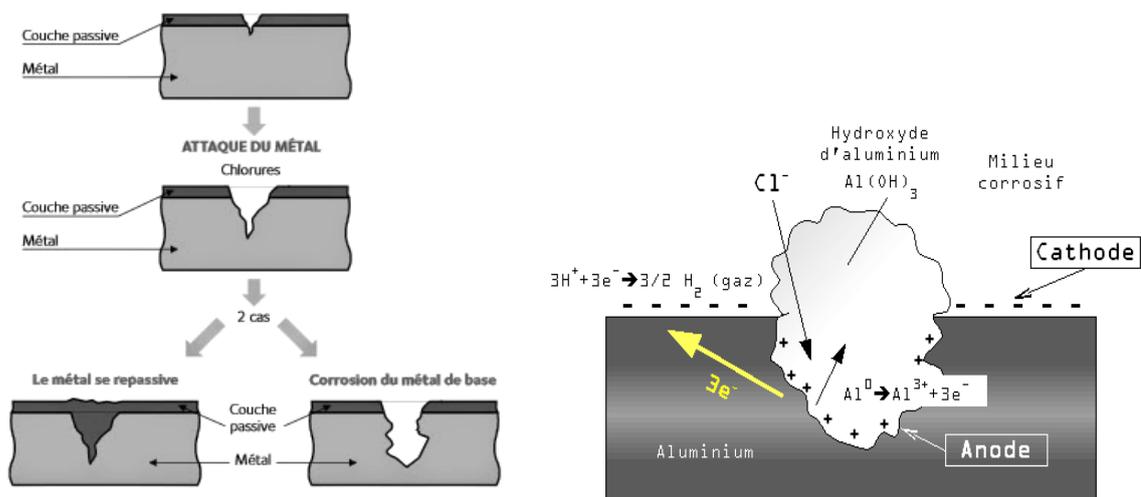
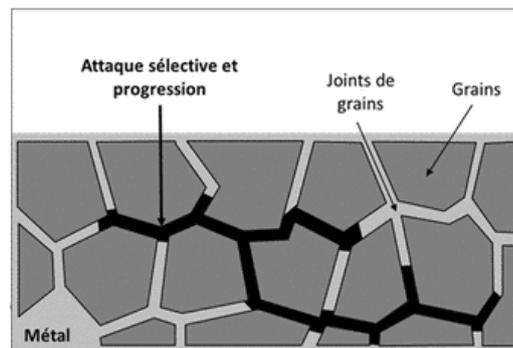


Figure 7 : Corrosion par piqûre de l'aluminium.

#### D. La corrosion inter granulaire :

La corrosion intergranulaire est une attaque sélective aux joints de grains ou à leur voisinage immédiat, alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Cette forme de corrosion est soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants ou bien à la précipitation des phases et combinaisons chimiques lors d'un traitement thermique (martensite, nitrures, carbures, etc.).

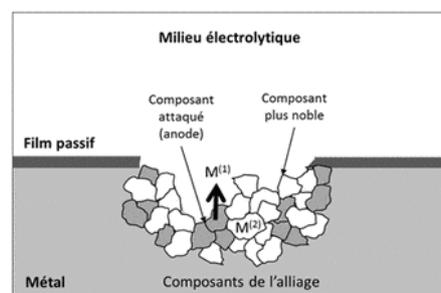


**Figure 8 :** Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.

#### E. La corrosion sélective :

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé, conduisant ainsi à la formation d'une structure métallique poreuse.

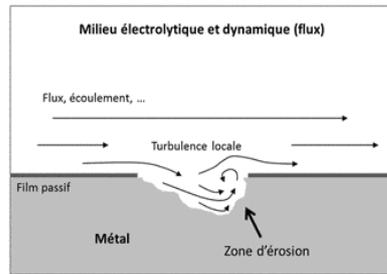
La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton est l'exemple le plus connu.



**Figure 9 :** Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc)

#### F. La corrosion érosion :

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a lieu, souvent, sur des métaux exposés à un écoulement rapide d'un fluide (air, eau, etc.). La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb...) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).



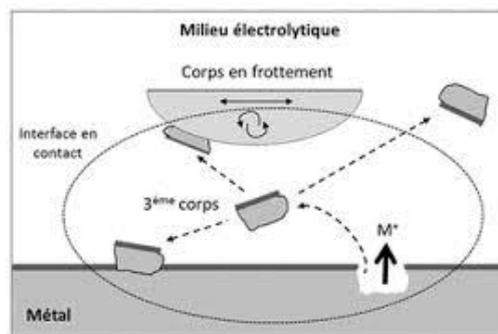
*Mécanisme de la corrosion-érosion.*

*G. Corrosion frottement (tribocorrosion) :*

La corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre.

Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression.

En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribocorrosion.

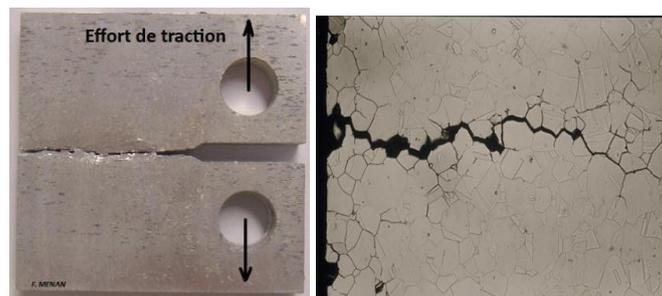


**Figure 11 :** La tribocorrosion

*G. La corrosion sous contrainte :*

Ce type de corrosion correspond à une fissuration du métal qui résulte d'une action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Elle se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif.

Ce sont les contraintes de tension, d'où le nom donné parfois à ce mode de corrosion, qui sont dangereuses ; les contraintes de compression exerçant au contraire une action protectrice.



La corrosion sous contrainte

Un autre phénomène très comparable à la corrosion sous contrainte, il s'agit de la fatigue-corrosion. La différence étant que la sollicitation est alors cyclique. La rupture peut intervenir même si la contrainte appliquée est très inférieure à la résistance mécanique attendue pour l'acier.

#### *H. Fragilisation par hydrogène :*

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



La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique

#### **Remarque :**

La possibilité d'apparition d'un tel ou tel type de corrosion et en fonction de plusieurs paramètres : physique (T, P, etc.), chimique (composition de l'environnement), structures du métal, sollicitations mécanique (chocs, frottement, contraintes, etc.).

## Chapitre 02

# ***Les diagrammes potentiel –pH (Diagrammes de Pourbaix)***

*Le contenu de ce chapitre met le point sur l'intérêt et l'utilisation des diagrammes de Pourbaix dans l'étude de la thermodynamique des réactions de corrosion. Il assure à l'étudiant la possibilité de tracer et interpréter ce type de diagramme d'importance capitale.*

## Chapitre II : Les diagrammes potentiel –pH (Diagrammes de Pourbaix)

### 1. Définitions

Le potentiel réversible de nombreuses réactions, notamment celle faisant intervenir des oxydes, dépend du pH, comme il peut dépendre de la présence des réactions de précipitation ou de complexation.

Les diagrammes potentiel-pH, aussi appelés diagrammes de Pourbaix, représentent le potentiel réversible, calculé par l'équation de Nerust, en fonction du pH du milieu électrolytique. Ce sont des diagrammes d'équilibre qui permettent de définir les espèces stables, leurs domaines de stabilité et le sens des réactions possibles. Cependant, ils ne permettent en aucun cas de prévoir la vitesse de corrosion éventuelle.

Dans un diagramme de pourboix, 3 équilibres sont représentés :

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

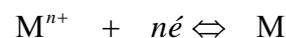
Les diagrammes de pourboix sont constitués de plusieurs domaines des 3 états possibles :

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

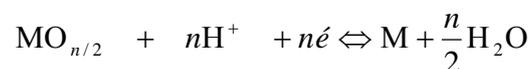
Les diagrammes de pourboix sont tracés dans un liquide idéal, eau chimiquement pure à 25°C, pour un métal aussi pur que possible, jamais pour un alliage.

Pour un métal donné, on trace généralement un tel diagramme en tenant compte de différentes réactions d'électrode et réactions chimiques possibles :

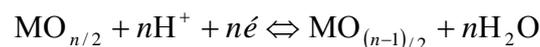
Equilibre électrochimique entre un métal et ses ions :



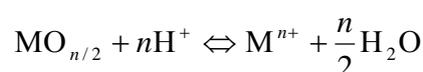
Equilibre électrochimique entre un métal et son oxyde :



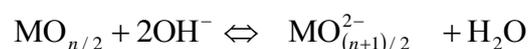
Equation électrochimique entre deux oxydes de degrés d'oxydation différents :



Equilibre chimique en milieu acide entre un oxyde et des ions dissous :



Equilibre chimique en milieu alcalin entre un oxyde et des ions dissous :



## 2. Domaines de prédominance (DP) ou d'existence (DE)

Avant de procéder au tracé de diagramme de Pourbaix, il faut d'abord déterminer ou définir les domaines de prédominance ou d'existence des espèces considérées.

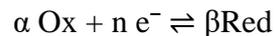
- une espèce « A » est prédominante devant une espèce « B » si  $[A] > [B]$
- Une espèce solide existe (activité égale à 1) ou n'existe pas (activité égale à 0) : on pour alors du domaine d'existence et non de prédominance.

*Pourquoi spécifier un DP ou DE ?*

- Entre deux solutés (ion ou complexes) OX et Red (ou acide et base) coexiste toujours en proportions variables selon la valeur de E à l'équilibre ou du pH ,
- Entre un soluté et une phase condensée (solide), la présence de cette phase est conditionnelle : cette phase est présente ou absente, selon que le produit de solubilité est atteint ou pas.

La droite frontière délimite donc un domaine d'existence de l'espèce condensée.

### A- Cas d'un équilibre redox pour (mettant en jeu des $e^-$ mais pas $H^+$ )



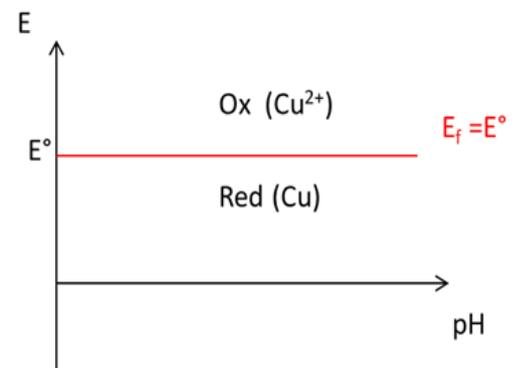
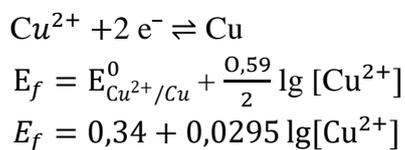
Pour cet équilibre le potentiel sur la droite frontière est défini comme suite :

$$E_f = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}]^\alpha}{[\text{Red}]^\beta}$$

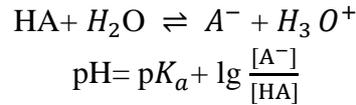
$$E_f = E_{\text{Ox/Red}}^0 + 0.059 \lg \frac{[\text{Ox}]^\alpha}{[\text{Red}]^\beta}$$

Ce type d'équation est représenté par une famille de droites parallèles à l'axe de pH.

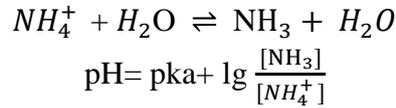
*Exemple : couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$*



- Sur la droite frontière :  $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$ ,  $E_f = E^\circ \rightarrow$  Ox et Red en équilibre,
- $[\text{Ox}] > [\text{Red}]$ ,  $E_f > E^\circ \rightarrow$  c'est le domaine de prédominance de Ox,
- $[\text{Ox}] < [\text{Red}]$ ,  $E_f < E^\circ \rightarrow$  c'est le domaine de prédominance de Red.

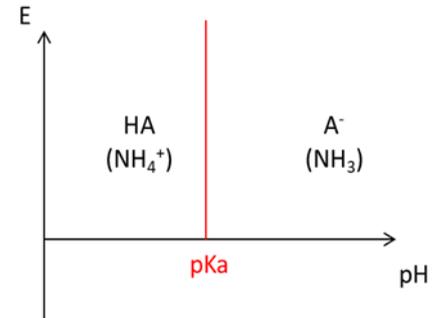
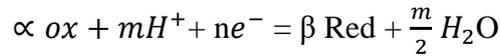
**B- Cas d'un équilibre acidobasique (mettant en jeu des  $H^+$  mais pas les  $e^-$ )**

Exemple : couple  $NH_4^+ / NH_3$



Ce type d'équilibre est représenté par une famille de droite parallèles à l'axe de E.

- Sur la droite frontière  $[A^-] = [HA] \rightarrow pH = pK_a$
- Si  $pH > pK_a$ ,  $[A^-] > [HA] \rightarrow$  c'est le domaine de prédominance de la base  $A^-$ ,
- Si  $pH < pK_a$ ,  $[A^-] < [HA] \rightarrow$  c'est le domaine de prédominance de l'acide HA.

**C- cas d'un équilibre mixte mettant en jeu à la fois les  $e^-$  et les  $H^+$** 

$$E_f = E^0_{OX/Rd} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]^\alpha [H^+]^m}{[Red]^\beta}$$

$$E_f = E^0_{OX/Rd} - 0,059 \frac{m}{n} pH + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]^\alpha}{[Red]^\beta}$$

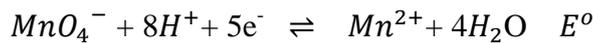
Sur la droite frontière  $[Ox] = [Red]$  :

$$E_f = E^0_{OX/Rd} - 0,059 \frac{m}{n} pH$$

Ce type d'équation est représenté par des familles de droites de pentes égales à  $0,059 \frac{m}{n} pH$  :

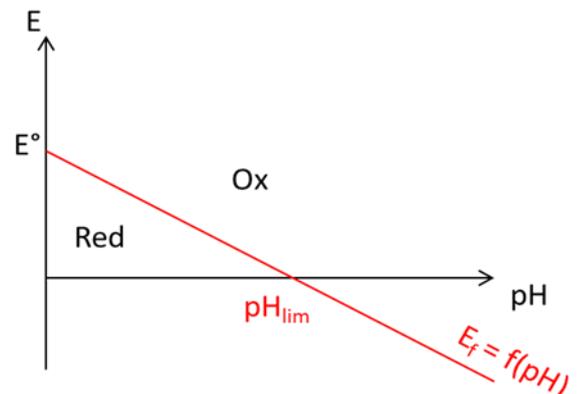
Exemple : couple  $MnO_4^- / Mn^{2+}$

Nous avons :



$$E_f = E^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} - 0,059 \frac{8}{5} pH$$

- Si  $E > E_f$  : c'est le domaine de prédominance ou d'existence de OX,
- Si  $E < E_f$  : c'est le domaine de prédominance ou d'existence de Red.



On peut de cette manière déterminer les domaines de stabilité respectifs d'un élément et de ses composés, mais il faut d'abord écrire les conventions arbitraires du tracé et connaître les potentiels standards des couples redox.

### 3. Convention du tracé des diagrammes E- pH

#### Convention 1 :

La concentration totale en espèces dissoutes est fixe et égale à «  $C_0$  » appelé aussi concentration de travail «  $C_{tr}$  »

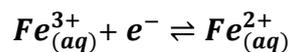
#### Convention 2 :

On suppose que tous les gaz sont à la pression de 1 bar ( $P_{tr} = 1b$ )

#### Convention 3 :

A la frontière entre deux espèces solubles (dissoutes), sur la droite frontière (DF), il y a égalité de la concentration des deux espèces. Si les coefficients stœchiométriques sont égaux, elle est égale à  $\frac{C_{tr}}{2}$ .

Exemple : couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$



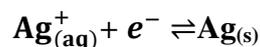
Dans le domaine de prédominance (DP) :  $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = C_{tr}$

Sur la droite frontière (DF) :  $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = \frac{C_{tr}}{2}$

#### Convention 4 :

A la frontière entre une espèce soluble et un solide, sur le DF, la concentration de l'espèce soluble =  $C_t$

Exemple : couple  $Ag^+/Ag$



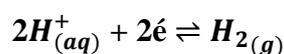
$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \lg [Ag^+]$$

$$E_f = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \lg C_{tr}$$

#### Convention 5 :

A la frontière entre une espèce soluble et un gaz, sur la DF, la concentration de l'espèce soluble =  $C_{qr}$  et la pression du gaz  $P_{gaz} = P_{tr}$ .

Exemple 1: couple  $H^+/H_2$

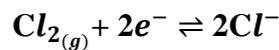


$$E = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

$$E_f = -0,059 \text{ pH} - \frac{0,059}{2} \lg p_{tr}$$

$$E_f = - 0.059 \text{ pH}$$

Exemple 2: couple  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$

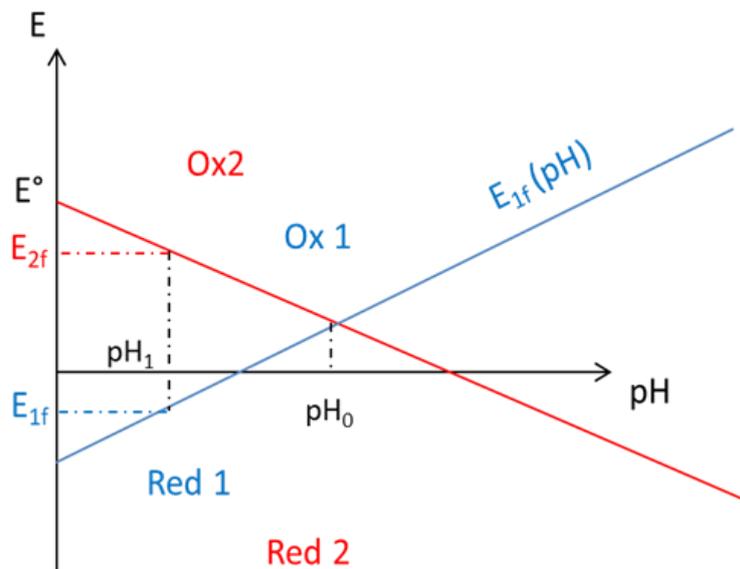


$$E = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$E = E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg C_{tr}$$

#### 4. Prévision des réactions par lecture d'un diagramme E-pH

L'utilisation d'un diagramme E-pH repose sur le critère suivant : *Dans un système à l'équation thermodynamique tous les couples redox présents ont le même potentiel.*  
Soit une solution aqueuse de  $\text{OX}_1$ ,  $\text{OX}_2$ ,  $\text{Red}_1$ ,  $\text{Red}_2$ . On trace les droites frontières  $E_{1f} = f(\text{pH})$  et  $E_{2f} = f(\text{pH})$  dans un diagramme E-pH



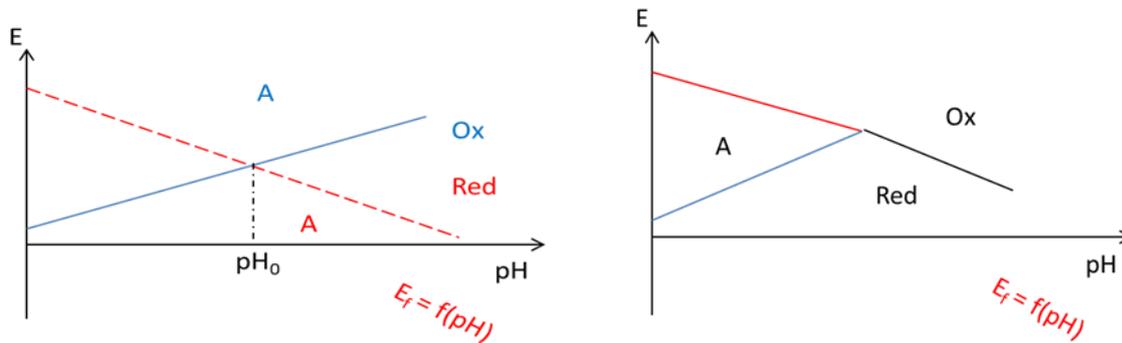
a) Si on considère que la solution à un pH fixé par un mélange tampon a  $\text{pH}_1 < \text{pH}_0$ .  
A l'état initial, on a deux valeurs possibles différentes pour le potentiel E, ce qui correspond à un état de stabilité. Il faut donc que le potentiel du couple 2 diminue et que celui du couple 1 augmente, ainsi le potentiel à l'équilibre est dans le domaine de  $\text{OX}_1$  et de  $\text{Red}_2$  seules espèces compatibles entre elles.

b) Pour  $\text{pH} > \text{pH}_0$ , un raisonnement analogue conduit à la conclusion suivante :  $\text{OX}_1$  et  $\text{Red}_2$  disparaissent en faveur de  $\text{OX}_2$  et  $\text{Red}_1$  qui sont compatibles entre eux.

*Lorsque deux espèces ayant leurs DP disjoints à un point donné sont mises en présence, il se produit une réaction en faveur de leur disparition. Deux espèces ne peuvent être compatibles entre elles que si leurs domaines DP ou DE sont contigus.*

**5. Stabilité d'une espèce**

Soit une espèce « A » jouant le rôle de réducteur dans le couple Ox/A et d'oxydant dans le couple A/Red.



Pour pH > pH<sub>0</sub>, A est incompatible avec elle-même, elle réagit donc selon la réaction  
 $2A \rightarrow Ox + Red$

On dit que A se dismute .

Une dismutation est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle l'Ox et le Red qui réagissent sont une seule et même espèce. Ainsi dans ce diagramme potentiel-pH, A ne peut plus figurer pour pH > pH<sub>0</sub>. Ox et Red ont alors une frontière commune qu'il faut déterminer.

**6. Tracé du diagramme E – pH**

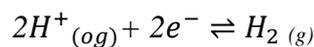
A. Diagramme potentiel-pH de l'eau :

Les domaines de stabilité d'un élément et de ses composés sont limités par les équilibres de décomposition du solvant. Le solvant le plus souvent utilisé est l'eau.

L'eau se compose de trois entités en eq. : H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et O. C'est un amphotère redox, oxydant d'un couple et réducteur d'un autre couple.

Couple (1) H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>.

L'eau est l'oxydant du couple H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> soit H(+I)/H(0). En milieu acide, ce couple est équivalent au couple : H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> ou H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>



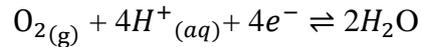
Si on applique la convention du tracé on aura:

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

**E<sub>1</sub> = - 0,06 pH** ..... (1)

Couple (2)  $O_2/H_2O$ 

L'eau est le réducteur du couple  $O_2/H_2O$ , soit O (0)/O (-II).

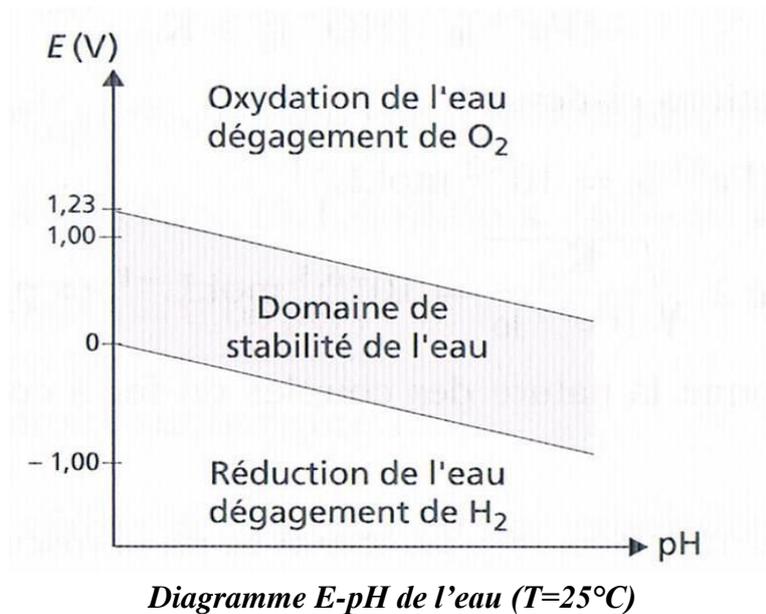


$$E_2 = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{0,059}{2} \lg pO_2 [H^+]^4$$

$$E_2 = E^0_{O_2/H_2O} - 0,059 \text{ pH}$$

$$E_2 = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \dots\dots\dots (2)$$

On trace deux droite correspondante a l'équation (1) et l'équation (2) :



A. Diagramme potentiel-pH du fer :

Voir exercices d'application

## Exercices d'application

### Exo 1 :

On considère le couple  $V^{3+}/V^{2+}$  ayant le potentiel standard  $E^0 (V^{3+}/V^{2+}) = -0.25V$ .

- 1- Tracer le diagramme de prédominance des espèces  $V^{3+}$  et  $V^{2+}$ .
- 2- Si on considère que la quantité de  $V^{2+}$  est négligeable devant  $V^{3+}$  quand  $[V^{3+}] > 10[V^{2+}]$ . Déterminer le domaine de potentiel dans lequel on peut négliger  $V^{2+}$  devant  $V^{3+}$ .

### Exo 2 :

Tracer le diagramme de situation (n.o./pH) du thallium Tl si on considère les forme suivant :  $Tl_{(s)}$ ,  $Tl^+$ ,  $Tl^{3+}$  et l'hydroxyde  $Tl(OH)_3_{(s)}$ .

On donne à la température  $T = 298K$  la valeur numérique du  $pK_s$  ( $Tl(OH)_3_{(s)}$ ) = 44. La concentration du tracé adoptée est  $C_{tr} = 10^{-4}$  mol/L.

### Exo 3 :

Tracer le diagramme potentiel (pH) simplifié du fer sous les conditions suivantes :

- ✓ Espèces considérées :  $Fe_{(s)}$ ,  $Fe^{2+}_{(aq)}$ ,  $Fe^{3+}_{(aq)}$ ,  $Fe(OH)_2_{(s)}$ ,  $Fe(OH)_3_{(s)}$ ,
- ✓ La concentration totale en espèces dissoutes est égale à  $C_{tr} = 10^{-2}$  mol/L
- ✓ Les conventions du tracé (voir cours).

Données :

- $E^0 (Fe^{3+}/ Fe^{2+}) = 0.77V$ ,  $E^0 (Fe^{2+}/ Fe) = - 0.44V$ ,
- $pK_{s1} (Fe(OH)_2) = 15.1$  ,  $pK_{s2} (Fe(OH)_3) = 38$

## Chapitre 03

# ***Les méthodes de protection contre la corrosion***

*Ce chapitre est consacré à la présentation de différentes techniques de prévention et de protection contre les différents types de corrosion.*

## Chapitre III : Les méthodes de protection contre la corrosion

### 1. Introduction

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

La lutte contre la corrosion englobe plusieurs méthodes :

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

Avant d'aborder ces différentes méthodes, nous commencerons d'abord par une revue des principales catégories d'alliages et de leurs domaines d'emploi

### 2. Catégories d'alliages et domaines d'emploi

#### 2.1 Les aciers inoxydables

Ce sont des alliages fer-chrome contenant au moins 12% de chrome dont la structure dépend des éléments d'addition : ainsi, le nickel (élément gammagène) stabilise la structure austénitique, alors que le chrome et le molybdène favorisent la structure ferritique (éléments alphagènes). Il en existe de nombreuses nuances et leur domaine d'utilisation est étroitement lié à leur composition et à leur structure. Quelques nuances classiques d'aciers inoxydables avec leur composition en éléments majeurs sont regroupées dans le Tableau IV-1.

**Tableau IV-1** : Quelques nuances classiques d'aciers inoxydables avec leur composition en éléments majeurs.

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

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est essentiellement due à la formation en surface d'une couche passive qui apparaît naturellement à l'air et qui est constituée d'un oxyde riche en chrome, de faible épaisseur (environ 10 nm), et résistant. Ces matériaux doivent donc être employés dans des conditions où ils conservent cette passivité car des destructions locales de cette couche protectrice conduisent inévitablement à des phénomènes de corrosion localisée.

## 2.2. Les alliages de cuivre

Le cuivre résiste bien à la corrosion dans l'eau de mer, l'eau douce froide ou chaude, et les acides non oxydants désaérés et dilués. Son utilisation doit être évitée en présence d'acides oxydants, d'ammoniaque et d'amines, d'eau à grande vitesse de circulation (érosion-corrosion), d'acide sulfhydrique, de soufre et de sulfures.

## 2.3. Les alliages d'aluminium

L'aluminium est un métal très actif qui doit sa résistance à la corrosion à la formation d'une couche d'alumine ( $Al_2O_3$ ) protectrice. Il est couramment utilisé en présence d'ammoniaque, d'eau distillée, d'atmosphère industrielle ou urbaine, de soufre, de sulfures, et de fréons. Il faut éviter de l'employer dans les acides forts et les milieux caustiques, le mercure et ses sels, l'eau de mer ou l'eau contenant des métaux lourds comme le fer ou le cuivre.

## 2.4. Les alliages de nickel

Le nickel résiste bien aux milieux caustiques (soude, potasse, etc.) et aux acides non oxydants dilués. Son utilisation est à éviter en présence d'acides et sels oxydants, d'hypochlorites, d'eau de mer, et d'environnements soufrés ou sulfureux. Certains éléments d'alliage, notamment le chrome et le molybdène, permettent d'obtenir d'intéressantes propriétés de résistance à la corrosion.

## 2.5. Les alliages de titane

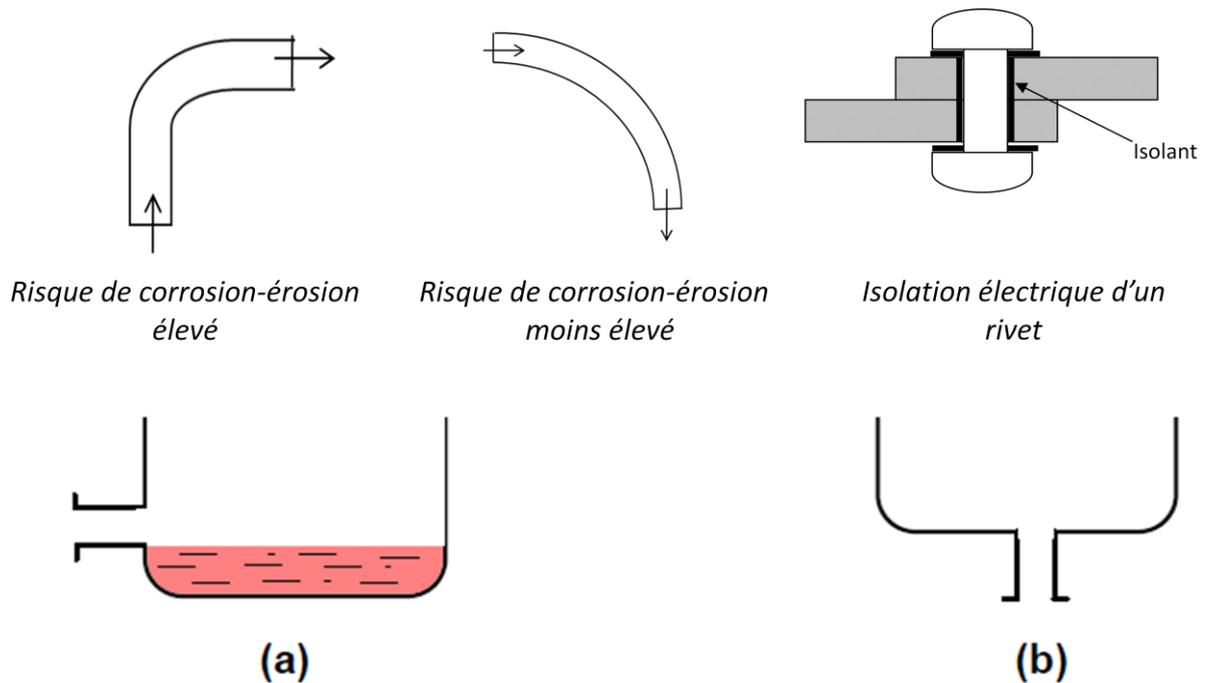
Comme l'aluminium, il doit sa résistance à la formation d'un oxyde protecteur ( $TiO_2$ ). Il est très utilisé en aéronautique et dans l'industrie en présence d'eau de mer, d'acide nitrique, de solutions oxydantes ( $FeCl_3$ ,  $CuSO_4$ ), et d'hypochlorites. Il faut par contre éviter de l'employer dans des milieux comme  $HF$ ,  $F_2$ ,  $H_2SO_4$ , les acides organiques, les solutions alcalines chaudes, les halogénures fondus, et, à haute température, dans l'air, l'azote ou l'hydrogène.

Très sensible à l'endommagement par ce dernier, la formation d'hydrures de titane apparaît rapidement au-dessus de  $250^\circ C$  (ou moins dans le cas d'un chargement cathodique) et fragilise le métal.

## 3. Prévention par une forme adaptée des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Nous aborderons ici quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter. Voici quelques recommandations :

- Dans le cas des 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 dans les conduites pour éviter le risque de corrosion-érosion et corrosion par cavitation,
- Choix adapté des matériaux en contact pour éviter le risque de la corrosion galvanique (attaque du métal le moins noble) ou séparation des différents métaux par des isolants électriques.



Prévention par la forme du récipient. (a) : mauvais. (b) : correct.

Exemple de prévention par une forme géométrique adaptée des pièces.

#### 4. Protection par revêtements

##### 4. 1. Revêtement métallique

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques :

##### a- Les revêtements anodiques :

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrompt en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ .

##### b- Les revêtements cathodiques :

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

#### 4. 2. Revêtement inorganiques non métalliques

Il s'agit des couches obtenues par conversion chimique de surface et des couches étrangères au substrat.

Les couches de conversion sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi (phosphatation, anodisation et chromatisation), tandis que les couches étrangères au substrat sont fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction du substrat (émaillage, etc.), la composition chimique dans ce cas est indépendante de celle du substrat.

#### 4. 3. Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le métal et le milieu électrolytique. Ils sont classés en trois familles :

- Les revêtements en bitume (protection des structures enterrées),
- Les revêtements polymériques,
- Les peintures et vernis.

Les revêtements polymériques sont appliqués par différents procédés : par poudre, par pistolet, par laminage, par immersion ...etc. Leur efficacité dépend de leur résistance chimique intrinsèque dans le milieu et de l'absence de défauts.

Les peintures constituent des liquides biphasés opaques. Certaines peintures contiennent des pigments qui agissent comme inhibiteur de corrosion. Ils protègent le substrat par différents mécanismes : effet barrière, suppression des piles électrochimiques, inhibition des réactions électrochimiques... etc.

L'importance des peintures dépasse de loin celle des autres méthodes de protection contre la corrosion. La plus par des objets en acier et de nombreux objets en d'autres matériaux sont protégés par des peintures.

### 5. Protection par inhibiteurs

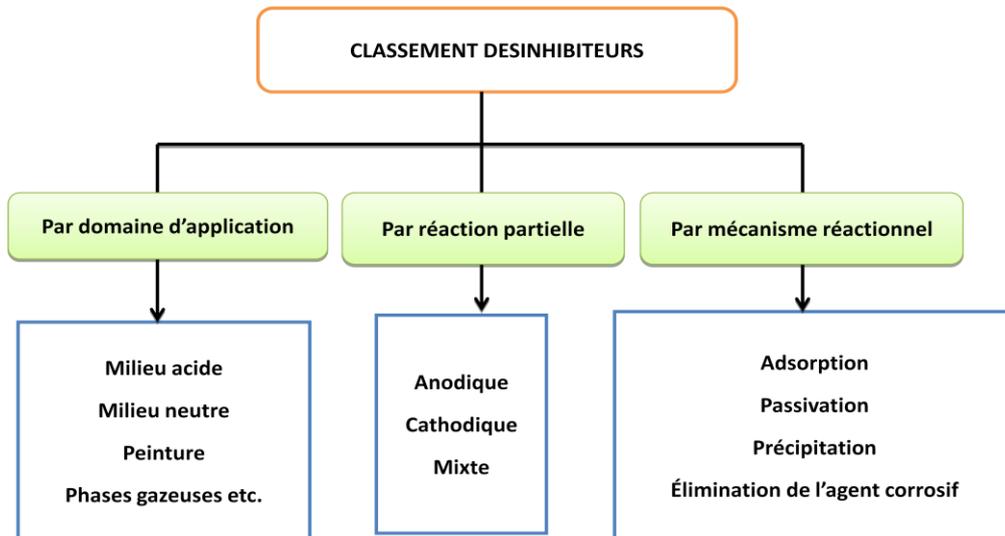
#### 4.1. Définition d'un inhibiteur

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

#### 4. 2. Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons :

- Par domaine d'application,
- Par réaction partielle,
- Par mécanisme réactionnel.



### Classement des inhibiteurs de corrosion.

**a- Par domaine d'application** Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer : les Inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement.

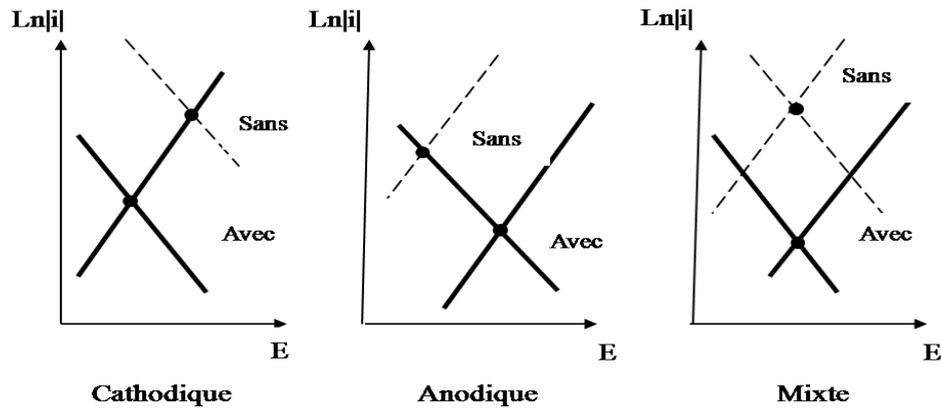
### **b- Par réaction électrochimique partielle**

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteur :

*Les inhibiteurs anodiques* : ont une action sur la diminution du courant sur la partie anodique de la surface du métal. Si ce blocage n'est que partiel, il peut entraîner localement une augmentation de la densité de courant sur ces surfaces. Il peut conduire à un processus de corrosion localisé, plus intense qu'en l'absence d'inhibiteur, d'où l'importance de la teneur en élément actif au droit de l'acier.

*Les inhibiteurs cathodiques* : induisent une augmentation de la surtension cathodique, et réduisent donc le courant de corrosion. Si ces inhibiteurs ne stoppent jamais complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas par contre le danger de corrosion localisée. Ces inhibiteurs précipitent souvent des sels ou hydroxydes, du fait de l'accumulation d'ions OH<sup>-</sup> sur les cathodes.

*Les inhibiteurs mixtes* : ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques.



**Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.**

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Un inhibiteur cathodique diminue la densité de courant cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions mais il influe peu sur le potentiel de corrosion.

#### ***c- Par mécanisme réactionnel***

D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition :

- par adsorption, par passivation,
- par précipitation d'un film,
- par élimination de l'agent corrosif.

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, exprimé par une isotherme d'adsorption. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide. Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion.

D'autres inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique. L'inhibiteur par élimination de l'agent corrosif n'est que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques.

### **4.3. Propriétés**

D'une manière générale un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion d'un métal sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où le matériau à protéger est particulièrement sensible à la corrosion (stockage,

décapage, nettoyage, etc.) ou encore lorsque il est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage, etc.).

#### 4. 4. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Le mode d'action des inhibiteurs a fait l'objet de nombreuses hypothèses et reste encore assez mal connu. L'inhibition n'est probablement pas un phénomène simple, mais une suite de processus plus ou moins bien identifiés.

En effet, il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera en fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera.

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ; dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial ;

- Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde, ces sels étant des produits de corrosion ;
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins ;
- La stabilisation de films d'oxyde protecteurs (anodiques) par les nitrites, chromates, silicates, phosphates, borates ...etc.
- La participation aux réactions d'électrode en jouant le rôle de « catalyseur » ,
- Il est clair, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : Un aspect mécanique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure inter faciale).

L'action des inhibiteurs dépend des conditions telles que :

- ✓ La température: l'adsorption décroît quand la température augment,
- ✓ Le pH du milieu,
- ✓ La concentration en inhibiteur.

#### 4.5. Nature des inhibiteurs

##### *a- Inhibiteurs organiques*

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. A partir d'une molécule mère manifestant une certaine activité inhibitrice, il est toujours possible de synthétiser d'autres composés dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques tel que : solubilité, pouvoir mouillant, densité ou température d'ébullition ...etc. [114]. Selon la nature de l'hétéro-atome, représentant le centre actif susceptible d'échanger les électrons avec le métal, on peut classer les inhibiteurs organiques

- Les composés azotés: Ce sont essentiellement les amines, les pyridines et les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine, ...etc). En plus de leurs rôles important par l'adsorption à la surface des métaux, ces composés peuvent avoir des effets spécifiques tels que la neutralisation ou l'alcalinisation du milieu corrosif, l'action filmante à la surface du métal et l'hydrophobisation de la surface du métal.
- Les composés soufrés : Ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de leurs emplois en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier.
- Les composés oxygénés : Ces composés, où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices, sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment.

### ***b. Inhibiteurs inorganiques (minéraux)***

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques ou minéraux sont utilisés dans les milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans les milieux corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs passivant (composés du type MeO (x=1, 2 ou 3), nitrites, les molybdates, les chromates...etc.) et non passivants (Phosphates et polyphosphates, Phosphonates, sels de zinc...etc.).

Les inhibiteurs minéraux (inorganiques) peuvent agir : en passivant le métal, c'est-à-dire en formant ou stabilisant la couche d'oxyde à la surface du métal, en formant des films protecteurs insolubles ou en alcalinisant le milieu.

### **4. 6. Choix d'un inhibiteur**

Le choix de l'inhibiteur doit être conforme aux normes et aux réglementations concernant la toxicité et l'environnement. Cela remet en cause l'utilisation de certains inhibiteurs, en particulier les chromates de sodium et de potassium. Ils ont été utilisés par ce qu'ils sont parmi les inhibiteurs les plus efficaces. Il en est de même de l'usage des inhibiteurs volatils.

Depuis des années, des recherches ont été menées pour les remplacer par d'autres sels minéraux tels que les vanadates, les molybdates, les silicates ... etc.

### **4. 7. Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion**

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion) . Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation suivante :

$$\eta = (V_0 - V) / V_0$$

Où :

$V_0$  et  $V$  désignent respectivement la vitesse de corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur.

#### 4. 8. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer Mesure du potentiel de corrosion, tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel, Spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS).

### 6. Protection électrochimique

#### 5. 1. Protection cathodique

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, telles que les plate-formes de forage pétrolier en mer, les bateaux, les conduites enterrées ? Etc.

La protection cathodique est contrôlée par deux paramètres fondamentaux : le potentiel de protection et la densité de courant de protection.

Le potentiel de protection ( $E_{prot}$ ) est défini par l'équation de Nernst :

$$E_{prot} = E^0 + (RT/nF) \text{Ln } 10^{-6}$$

Pour  $T=25^\circ\text{C}$ :

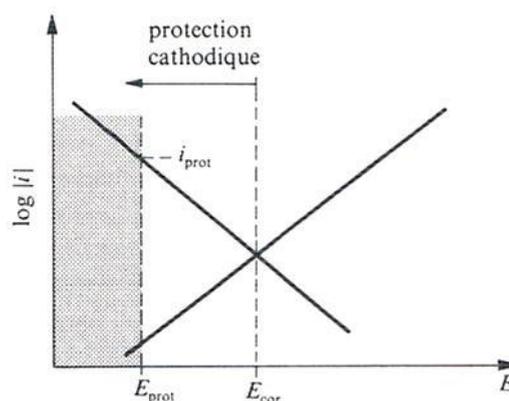
$$E_{prot} = E^0 - 0.354/n$$

Si le potentiel du métal est égale ou inférieur au potentiel de protection la vitesse de corrosion ne peut dépasser une valeur que l'on suppose négligeable. Ainsi, on peut protéger un métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel tel que :  $E \leq E_{prot}$ .

Le courant de protection ( $I_{prot}$ ) correspond au courant cathodique nécessaire pour imposer le potentiel de protection. Sa valeur dépend de la surface à protéger  $A$  et de la densité de courant de protection  $i_{prot}$  :

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

Le principe de la protection cathodique est schématisé par la Figure IV-4. Elle montre que le déplacement du potentiel dans le domaine de protection (zone hachurée) correspond à  $E < E_{prot}$  . la densité du courant partiel cathodique au potentiel de protection vaut :  $i_c = i_{prot}$



Principe de la protection cathodique

Deux méthodes de protection cathodique sont souvent utilisées en pratique :

**a - La protection par anode sacrificielle :**

L'anode sacrificielle forme une pile électrochimique avec le métal à protéger qui joue le rôle de cathode. L'anode sacrificielle doit avoir un potentiel réversible inférieur à celui du métal à protéger. Pour protéger l'acier par exemple on utilise des anodes sacrificielles en Zn, Mg ou Al ainsi que leurs alliages.

*Choix des anodes sacrificielles*

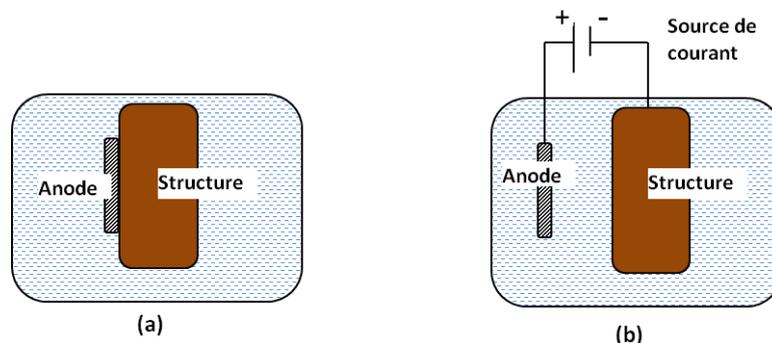
Les anodes sacrificielles doivent satisfaire aux conditions suivantes :

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

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

**b - La protection par courant imposé :**

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



Exemple de protection cathodique.

**c- Principaux domaines d'application**

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

➤ Les structures enterrées : il s'agit des canalisations, des réservoirs de stockage, etc. La disposition des anodes est fonction de la taille des installations.

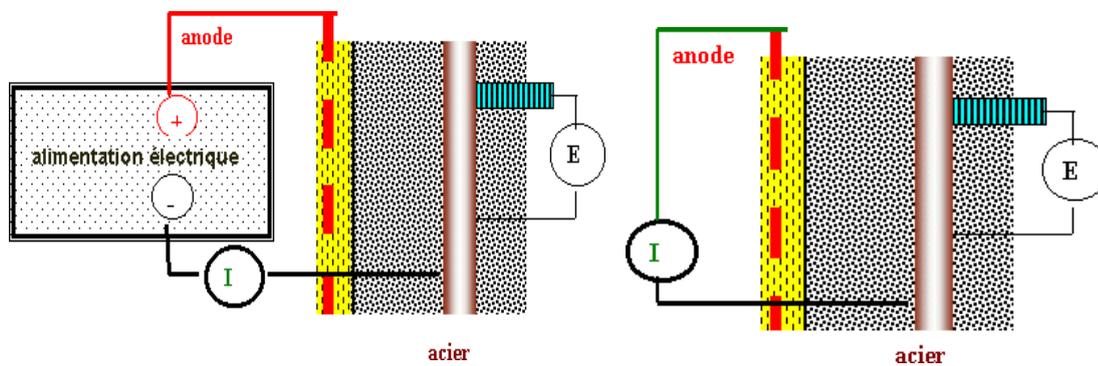
➤ Les structures immergées : carènes ou installations fixes (jetées, appontements, platesformes de forage offshore) en eau de mer ou en eau douce.

Exemple : Protection cathodique des aciers dans le béton :

Les armatures en aciers dans un béton sain sont protégées naturellement contre la corrosion par formation d'un film passif en raison de la haute alcalinité de la solution interstitielle des pores du béton ( $\text{pH} > 12$ ). Cependant, cette passivation peut disparaître lorsque l'enrobage de béton a subi des altérations, notamment d'origine chimique (présence d'agents agressifs comme les chlorures par exemple).

La protection cathodique des armatures permet de ralentir, voir d'arrêter cette corrosion, grâce à l'application d'une polarisation qui abaisse le potentiel de ce métal jusqu'à une valeur dite potentiel de protection, qui est telle que la vitesse de corrosion de l'acier devient négligeable.

Il convient de remarquer que, pour les métaux qui sont directement au contact des sols ou de l'eau, la protection cathodique vise à restaurer la couche protectrice (passivation) autour du métal.



Principe de la protection anodique des armatures dans le béton : courant imposé, anode sacrificielle (soluble)

L'abaissement de potentiel est obtenu en imposant le flux d'un courant électrique qui va de l'enrobage vers l'armature. La polarisation est souvent obtenue grâce à une alimentation à basse tension, en courant continu ou redressé, dont le pôle négatif à l'armature et le pôle positif à une anode placée à la surface du béton d'enrobage. Elle peut aussi être due à des anodes conductrices dont le potentiel est plus négatif que celui des armatures.

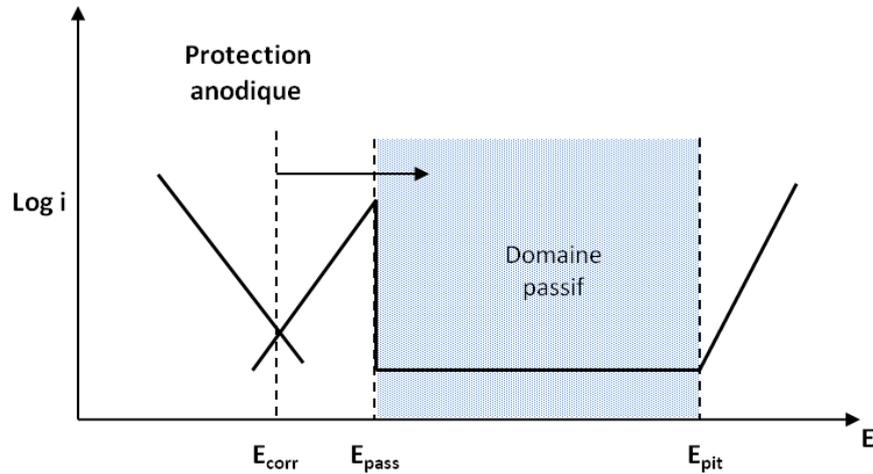
Dans certains cas, la polarisation est obtenue en utilisant comme anode un matériau métallique, tel que le zinc, qui, une fois relié à l'armature, permet d'abaisser le potentiel de celle-ci, Figure IV-7. Cette anode est dite sacrificielle.



Anodes sacrificielles en zinc dans le béton

## 5. 2. Protection anodique

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



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

Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à :  $E_{\text{pass}} < E < E_{\text{pit}}$ .

## Références bibliographiques

- [01] Dieter LANDOLT, *Corrosion et chimie de surfaces des matériaux*, Presse polytechniques et universitaires Romandes, première édition (1993) Collection : Traité des Matériaux.
- [02] G. BERANGER et F. DABOSI, *Corrosion et protection des métaux*, Editions du CNRS, Toulouse 1982.
- [03] G. BERANGER, J.C. COLSON et F. DABOSI, *Corrosion des matériaux à haute température*, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1987.
- [04] F. DABOSI, G. BERANGER et B. BAROUX, *Corrosion localisée*, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1994
- [05] Y.I. KUZNETSOV, J. G. N. THOMAS, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, Plenum Press, New York and London, 1996.
- [06] E.E. STANSBURY, R.A. BUCHANAN, *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, ASM International, Ohio, 2000.
- [07] Jon Bassoff, *Corrosion*, DarkFuse, 2013.
- [08] Jean-Louis CROLET, Gérard BÉRANGER, *Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages*, Techniques de l'Ingénieur Référence M150, 1998.
- [09] François ROPITAL, *Corrosion et Dégradation des Matériaux Métalliques*, Yves CHAUVIN, Edition Technip, (2009).
- [10] Valérie PARRY, *Corrosion sèche des métaux - Méthodes d'étude*, Techniques de l'Ingénieur Référence M4220, 2015.
- [11] Christian VARGEL, *Corrosion de l'Aluminium*, Edition Dunod.
- [12] <https://www.techniques-ingenieur.fr/glossaire/corrosion>
- [13] <http://www.corrosion-doctors.org/>