

Cinétique des réactions de corrosion

1. Introduction

L'approche thermodynamique qui consiste à comparer deux tensions (potentiels) d'électrodes à l'équilibre (potentiels réversibles) a permis en outre de prévoir dans quel sens évolue le système et quelle sera sa composition dans l'état d'équilibre. Cependant cette approche ne donne aucune information sur la vitesse de corrosion.

La question qui se pose donc est la suivante :

A quelle vitesse, une telle ou telle réaction électrochimique peut se dérouler ?

La réponse à cette question fait l'objet de la cinétique électrochimique.

2. Notion de bases:

A - Electrode simple:

Lorsqu'un système métal /électrolyte une seule réaction d'électrode se produit à la surface, on qualifie ce système d'électrode simple.

Exemple: Du Cu métallique immergé dans une solution de sulfates de cuivre désaéré, légèrement acide.



B - Potentiel au repos :

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

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

C - La surtension (η)

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

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

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

- Si la surtension est positive on dit qu'elle est anodique : $E_{(I \neq 0)} - E_{\text{rev}} > 0 \rightarrow \eta_a$, elle indique qu'un courant anodique traverse l'interface,
- Si la surtension est négative on dit qu'elle est cathodique : $E_{(I \neq 0)} - E_{\text{rev}} < 0 \rightarrow \eta_c$, elle indique qu'un courant cathodique traverse l'interface.

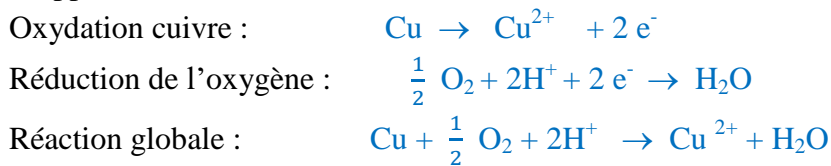
Il existe différentes causes de la surtension que l'on considère comme additionnelles car elles caractérisent des mécanismes physiques indépendants. De ce fait, on distingue quatre types de surtension :

- ✓ Surtension ohmique,
- ✓ Surtension de cristallisation,
- ✓ Surtension de concentration
- ✓ Surtension d'activation

D - Electrode mixte

Le plus souvent, plusieurs réactions d'électrode peuvent avoir lieu simultanément dans un système métal-sol. Un tel système est appelé « électrode mixte »

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



NB : Le potentiel au repos d'une électrode mixte est appelé « potentiel de corrosion », c'est une quantité cinétique qui dépend des paramètres expérimentaux qui dictent la rapidité des réactions cathodiques et anodiques

E - La polarisation

La polarisation ξ exprime l'écart entre le potentiel d'une électrode mixte polarisée et son pot de corrosion.

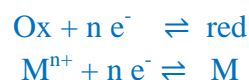
$$\xi = E_{(I \neq 0)} - E_{\text{corr}}$$

Une polarisation non nulle signifie la présence d'un courant global anodique :

- Si $(E_{(I \neq 0)} - E_{\text{corr}}) > 0 \rightarrow$ polarisation anodique ξ_a
- Si $(E_{(I \neq 0)} - E_{\text{corr}}) < 0 \rightarrow$ polarisation cathodique ξ_c

3. Courbes de polarisation

Soit le système redox suivant :



La loi de Nernst permet de déterminer le potentiel « E_{eq} » de l'électrode métallique, au contact avec ses ions, à l'état d'équilibre, ceci implique que le courant global est nul ($I=0$) et le système est réversible au sens thermodynamique.

On est donc en présence d'un équilibre dynamique du fait qu'il existe une quantité égale de courant qui circule dans les deux sens (anodique et cathodique).

Nous avons :

$$\begin{aligned} (I_a)_{eq} & = - (I_c)_{eq} \\ \Rightarrow (I_a)_{eq} - |(I_c)_{eq}| & = 0, \text{ c'est-à-dire : } I_a = |I_c| = I_0 \end{aligned}$$

Avec :

I_a : courant anodique.

I_c : courant cathodique.

I_0 : s'appelle le courant d'échange de cet équilibre.

Si on fait circuler du courant à travers l'électrode, celle-ci se polarise, les phénomènes ne sont plus réversibles du point de vue thermodynamique, par conséquent une réaction est privilégiée vis-à-vis de l'autre. Le potentiel prend alors une valeur : $E = f(I)$.

On peut ainsi définir une surtension d'électrode (notée η) telle que :

$$\eta = E(I) - E_{eq}(I = 0).$$

- η positive indique qu'un courant anodique traverse l'interface métal/solution.
- η négatif signifie un courant cathodique traverse l'interface solution/métal.

La cinétique électrochimique du processus d'oxydoréduction sera alors d'écrite par la relation :

$$I = f(E) \quad \text{ou} \quad I = f(\eta)$$

Les graphes obtenus s'appellent « *courbes de polarisation* ».

4. Diagramme d'Evans

A - Principe du Tracé

Dans la plupart des cas, un système métallique simple soumis à une corrosion est assimilable à une cellule galvanique.

Considérons une pile galvanique de corrosion.

Pour tracer le diagramme d'Evans de cette pile, on porte en abscisse le logarithme des valeurs absolues des intensités du courant ($\log|I|$) et en ordonnées les valeurs correspondante des potentiels cathodique et anodique (E_c et E_a), on détermine ainsi deux segments sensiblement rectilignes, qu'on appelle *droites de Tafel*, sur les courbes de polarisation cathodique et anodique du couple de corrosion donnée.

L'extrapolation de ces deux droites permet de déterminer en leur point d'intersection l'intensité du courant de corrosion (I_{corr}) et la valeur du potentiel de corrosion ou de dissolution (E_{corr})

B - Cas de métaux différents

Considérons deux métaux différents M1 et M2 plongés dans une solution électrolytique. Chaque métal prend un potentiel différent E_a et E_c par rapport à la solution avec $E_a < E_c$. On forme ainsi une électrochimique pile, Figure 1.

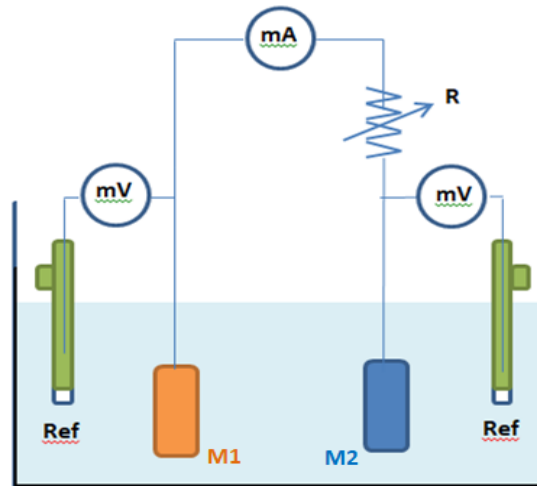


Figure 01 : Montage expérimental pour le tracé des diagrammes d'Evans pour un couple galvanique composé de deux métaux différents

Si on relie les deux métaux avec une résistance R , on remarque ce qui suit :

- $R = \infty$: pas de passage courant ($I=0$) :

L'anode possède un potentiel E_a et la cathode un potentiel E_c , avec $E_c > E_a$

- Si on fait diminuer la résistance R :

Le potentiel E_a devient plus positif alors que E_c devient plus négatif, c'est-à-dire que les deux potentiels se rapprochent l'écart ($E_c - E_a$) devient de plus en plus petit.

- Si $R = 0$: les deux droites se croisent au point M :

$$R = 0 \rightarrow E_c = E_a = E_{\text{corr}} \text{ et } I = I_{\text{corr}}$$

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

I_c : courant de corrosion, il correspond à la valeur maximale du courant débité par la cellule.

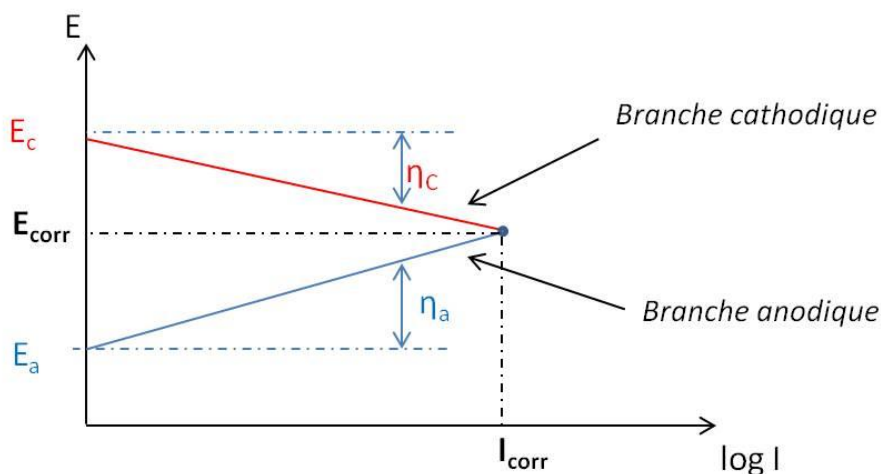
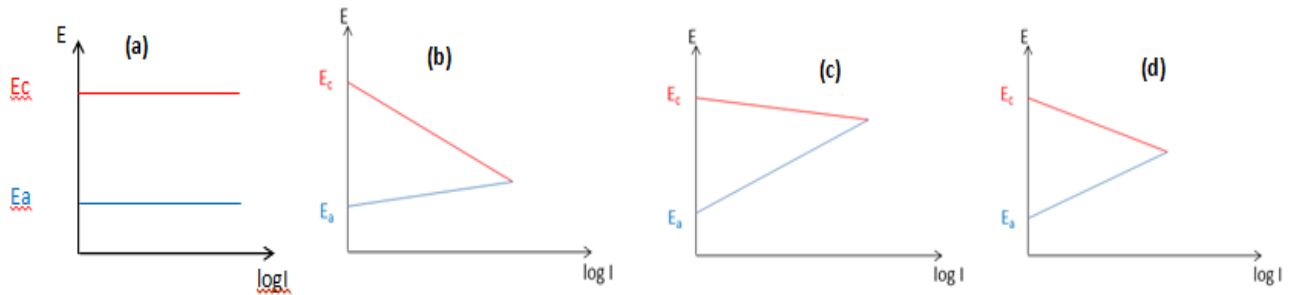


Figure 02 : Diagramme d'Evans pour un couple galvanique composé de deux métaux différents

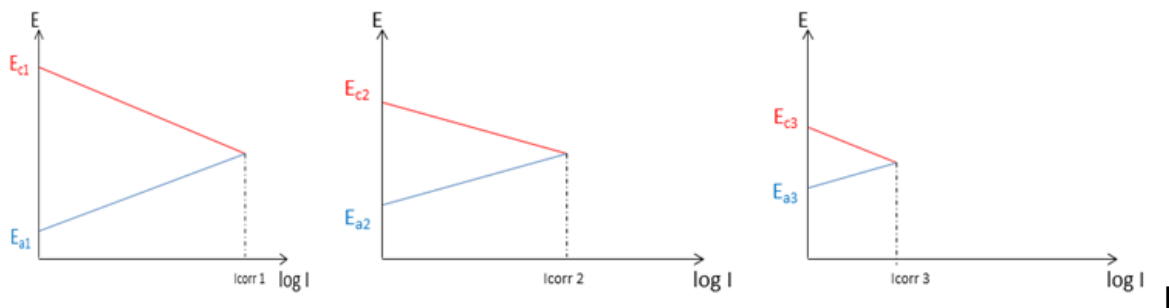
Du fait de sa simplicité, le diagramme d'Evans est particulièrement commode pour illustrer les phénomènes fondamentaux de la corrosion comme le démontre les exemples suivants :

1^{er} cas : Influence de la pente des branches de polarisation



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

2^{ème} cas : Influence de la différence entre E_a et E_c



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

Ces graphes expliquent l'influence de la différence entre des potentiels d'équation E_c et E_a sur la valeur du courant. Plus les potentiels sont proches plus le courant de corrosion est faible. Ainsi, lors de l'assemblage des pièces métalliques il faut choisir des métaux qui ont des potentiels plus proches.

En effet, les diagrammes d'Evans peuvent décrire toutes les formes de la corrosion.

5. Réalisations des courbes de polarisation

Pour réaliser les courbes de polarisation, on utilise un générateur électrique appelée potentiostat /galvanostat. Selon la méthode employée, contrôle du courant ou contrôle du potentiel on obtient respectivement :

Des courbes de polarisation *galvanostatiques* : $E = f(I)$

ou

Des courbes de polarisation *potentiostatiques* : $I = f(E)$

- Pour déterminer les courbes potentiostatiques l'appareil fonctionne comme un potentiostat. Il délivre une tension sur une électrode de travail à étudier (w), positive ou négative, par rapport une électrode de référence (Ref). On mesure le courant stationnaire qui s'établit entre l'électrode de travail et une contre électrode appelée aussi électrode auxiliaire (CE).

La densité du courant :

$$i = \frac{I}{A} \quad (\text{A.cm}^{-2})$$

- Pour déterminer les courbes galvanostatiques, l'appareil fonctionne comme galvanostat. C'est une source de courant qui permet d'imposer un courant constant sur l'électrode de travail.

La technique galvanostatique s'avère plus intéressante dans le cas où le rapport (di/dE) est élevé. En effet ils existent d'autres types de courbes de polarisation, il s'agit, par exemple, des courbes de polarisation potentiodynamiques et galvanocinétiques.

Les potentiostat-galvanostat utilisés actuellement dans les laboratoires par les électrochimistes sont pilotés par des micro-ordinateurs, l'ensemble (potentiostat-galvanostat + la cellule électrochimique) est généralement connu sous le nom de *chaîne électrochimique*, Figure 3.

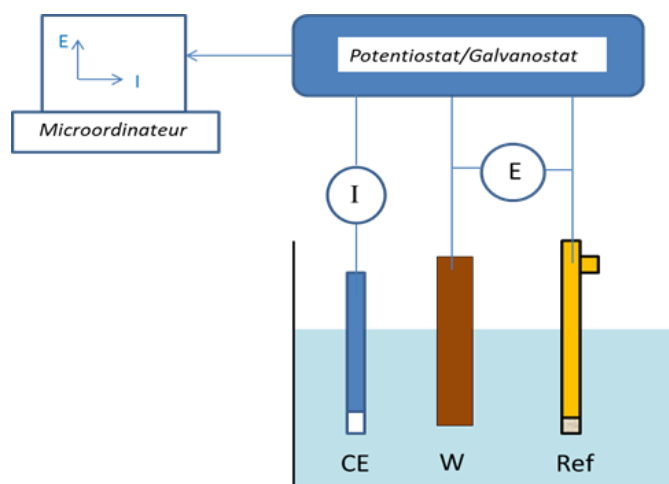
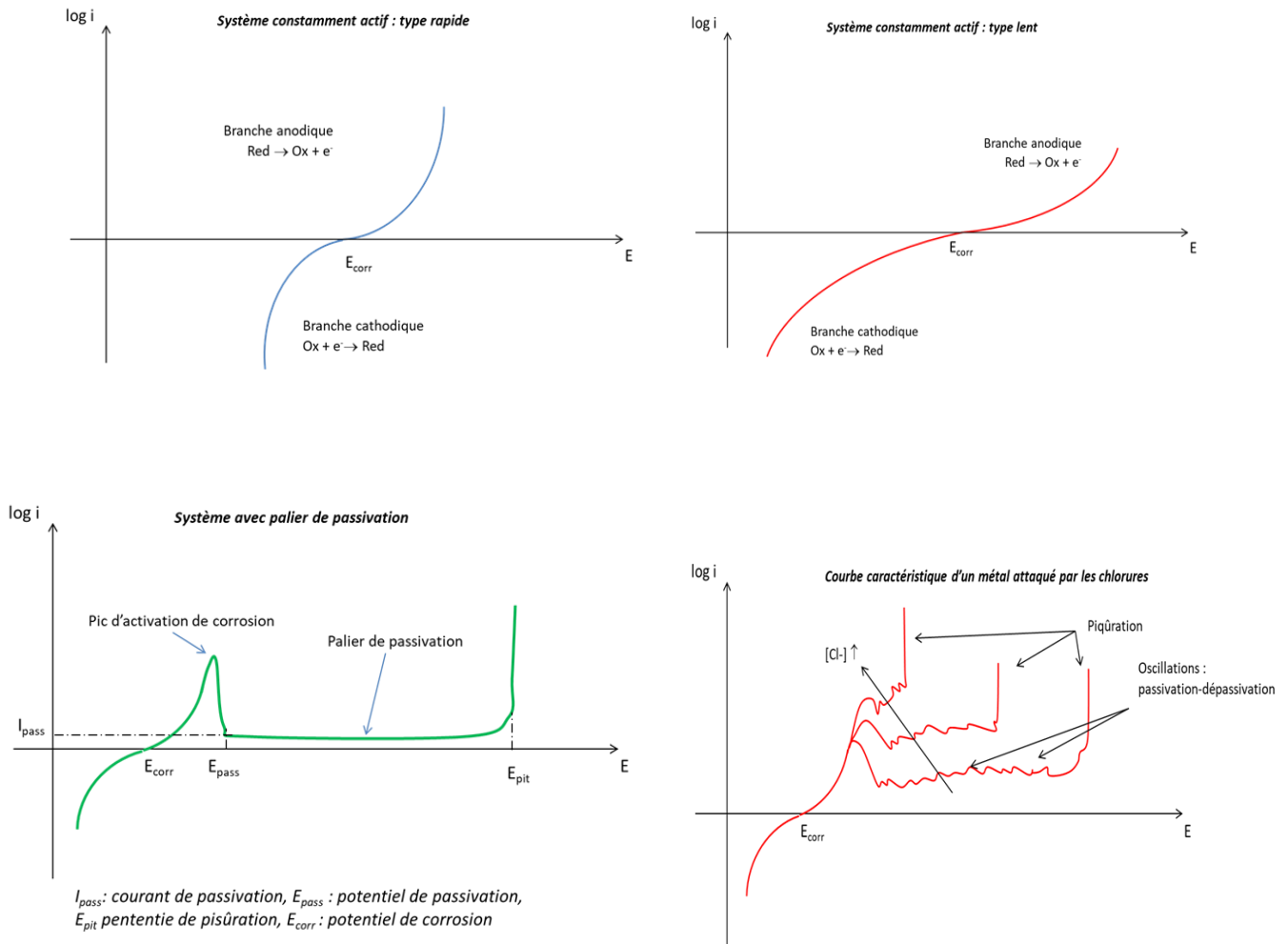


Figure 03 : Schéma de principe pour une chaîne électrochimique

Exemple de quelques formes de courbes de polarisations les plus rencontrées:



6. Etapes limitante d'une réaction de corrosion

Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique. Leur vitesse est limitée par la réaction partielle la plus lente. On distingue ainsi des réactions de corrosion sous *contrôle anodique* et des réactions sous *contrôle cathodique*.

Réaction partielle cathodique : contrôle cathodique :

L'oxydant présent dans l'électrolyte diffuse vers la surface, où il réagit en acceptant un ou plusieurs électrons. Des phénomènes de transport de masse ont donc généralement lieu avant, puis après les réactions de transfert de charges. Ils influencent la concentration des réactifs et des produits à l'interface M|S, c'est l'exemple de dégagement des bulles de gaz H₂, O₂, etc.

NB : La *couche diffuse* désigne une zone contiguë à l'interface, dans laquelle la concentration des produits ou des réactifs diffère de celle au sein de l'électrolyte. Son épaisseur varie de 1 à 100 μm, elle dépend des conditions de convection.

Réaction partielle anodique : contrôle anodique

Les réactions anodiques impliquent un transfert de charges à l'interface M|S: un atome métallique perd un électron en passant en solution, sous forme d'ion solvaté ou complexé, il diffuse ensuite dans l'électrolyte. Lorsque la concentration des ions métalliques dépasse le seuil de saturation, il

aurait précipitation de nouveaux composés qui forment un film poreux ou passif dans certains cas. Les propriétés de ces films contrôlent alors la vitesse des réactions.

Les étapes limitantes d'une réaction de corrosion électrochimique peuvent être résumé par le schéma suivant

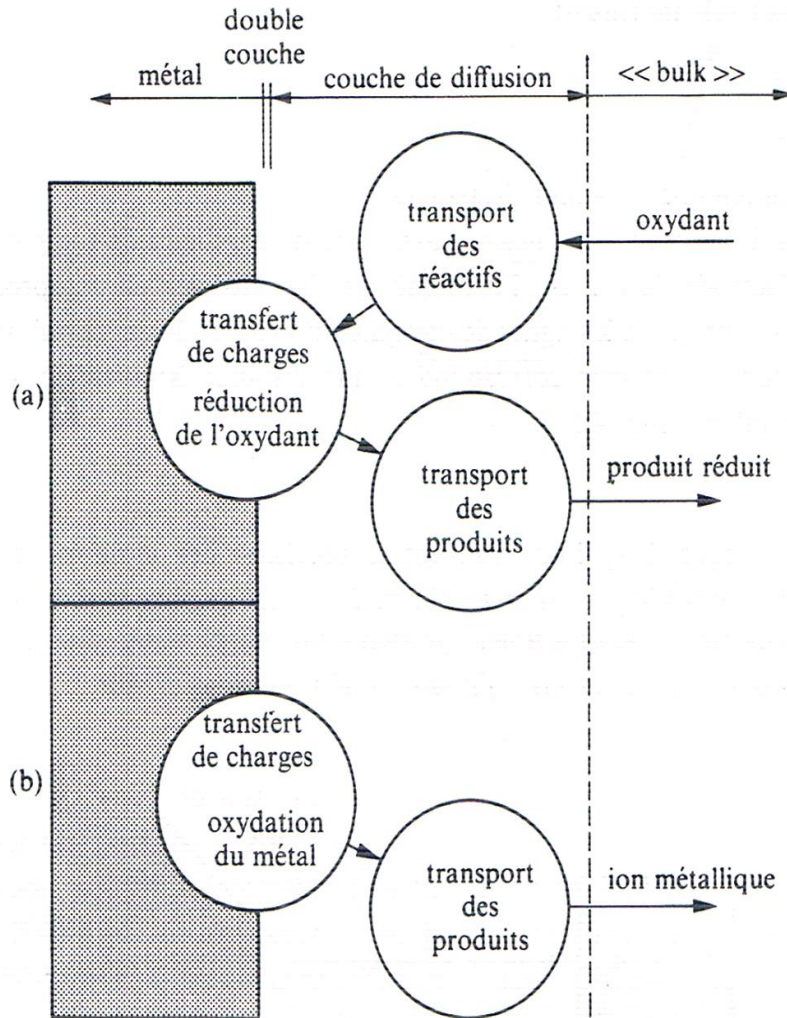


Figure 04 : Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu aqueux :

(a) réaction partielle cathodique, (b) réaction partielle anodique

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

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

7. Réaction limitée par le transfert de charges : la surtension d'activation

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

7.1. Equation de Butler-Volmer pour une électrode simple

Nous allons décrire les réactions d'électrode limitée par la vitesse de transfert de charges à l'interface métal-électrolyte pour un système réversible homogène.

L'équation de Butler-Volmer (abrégée BV) donne une relation entre le potentiel et la densité de courant, la réaction dans ce cas implique un transfert d'électrons.

Soit l'équilibre redox suivant :



Cette réaction implique le transfert d'un électron entre l'ion Fe^{2+} et une électrode inerte (en Pt par exemple).

La loi de Faraday donne la relation entre le courant (I) et la vitesse de la réaction (V) :

$$I = n F V \dots\dots\dots(1)$$

Comme la vitesse peut se dérouler dans les deux sens, anodique et cathodique, la vitesse globale correspond à la différence entre la vitesse d'oxydation des ions Fe^{2+} (V_a) et la vitesse de réduction des Fe^{3+} (V_c) :

$$V = (V_a - V_c)$$

Pour $n=1$:

$$I = F.V = F (V_a - V_c) \dots\dots\dots (2)$$

$$i = I/A \text{ (A.cm}^{-2} \text{) } \dots\dots\dots (3)$$

avec : A est la surface active en cm^2 , i est la densité du courant

La densité du courant i est la somme d'une densité du courant partiel anodique et d'une densité du courant partiel cathodique :

$$i = i_a + i_c \dots\dots\dots (4)$$

Par convention :

- la densité du courant anodique est positive : $i_a > 0$
- la densité du courant cathodique est négative : $i_c < 0$

L'équation de BV pour la réaction d'électrode $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$ est la suivante :

$$i = i_a + i_c = Fk_a c_{\text{Fe}^{2+},S} \exp\left[\frac{\alpha F E}{RT}\right] - Fk_c c_{\text{Fe}^{3+},S} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)F E}{RT}\right] \dots\dots\dots(5)$$

Pour une réaction d'électrode quelconque qui entraîne le transfert de $n e^-$:



Par analogie :

$$i = i_a + i_c = Fk_a c_{red,s} \exp\left[\frac{\alpha F E}{RT}\right] - Fk_c c_{ox,s} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)F E}{RT}\right] \dots\dots\dots (7)$$

Avec :

- i : densité du courant global,
- i_a : densité du courant anodique,
- i_c : densité du courant cathodique,
- F : constante de faraday
- k_a : constante de vitesse de la réaction anodique
- k_c : constante de vitesse de la réaction cathodique
- $c_{red,s}$: concentration en espèce réductrice à l'interface
- $c_{ox,s}$: concentration en espèce oxydante à l'interface
- α : coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha < 1$)
- E : potentiel

NB : L'équation (7) correspond à l'équation de Butler-Volmer pour les réactions d'électrode de premier ordre, dont la vitesse est proportionnelle à la concentration des réactifs.

7. 1.1. Densité du courant d'échange

A l'équilibre la vitesse des réactions est nulle, cela ne signifie pas autant l'arrêt des réactions partielles (circulation de courants partiels)

$$éq \rightarrow E = E_{rev} \rightarrow i = i_a + i_c = 0 \dots\dots\dots (8)$$

Par conséquent:

$$i_{a rev} = -i_{c rev} = i_0 \dots\dots\dots (9)$$

L'équation (9) définit la densité du courant d'échange i_0 d'une réaction d'électrode. i_0 caractérise la vitesse de transfert de charge à l'équilibre.

Sous les conditions d'équilibre la concentration des espèces Ox et Red est la même à la surface de l'électrode (indice 's') qu'à l'intérieur de la solution (indice 'b').

$$c_{red,s} = c_{red,b}$$

$$c_{ox,s} = c_{ox,b}$$

Dans ce cas la relation de BV prend la forme suivante :

$$i = i_0 \frac{c_{red,s}}{c_{red,b}} \exp\left[\frac{\alpha nF (E - E_{rev})}{RT}\right] - i_0 \frac{c_{ox,s}}{c_{ox,b}} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)F (E - E_{rev})}{RT}\right] \dots\dots\dots (10)$$

On peut introduire dans cette équation la surtension ($\eta = E - E_{\text{rev}}$) et définir les ce qu'on appelle les coefficients de Tafel anodique et cathodique :

Anodique :

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

Cathodique :

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

Ce qui donne :

$$i = i_0 \frac{c_{\text{red},s}}{c_{\text{red},b}} \exp\left[\frac{\eta}{\beta_a}\right] - i_0 \frac{c_{\text{ox},s}}{c_{\text{ox},b}} \exp\left[\frac{-\eta}{\beta_c}\right] \dots\dots\dots (11)$$

Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans la solution ($c_{\text{red},s} = c_{\text{red},b}$ et $c_{\text{ox},s} = c_{\text{ox},b}$) l'équation (24) devient :

$$i = i_0 \exp\left[\frac{\eta}{\beta_a}\right] - i_0 \exp\left[\frac{-\eta}{\beta_c}\right] \dots\dots\dots (12)$$

C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler-Volmer. Elle s'applique aux réactions dont la vitesse est entièrement limitée par le transfert de charge à l'interface « contrôle par activation ».

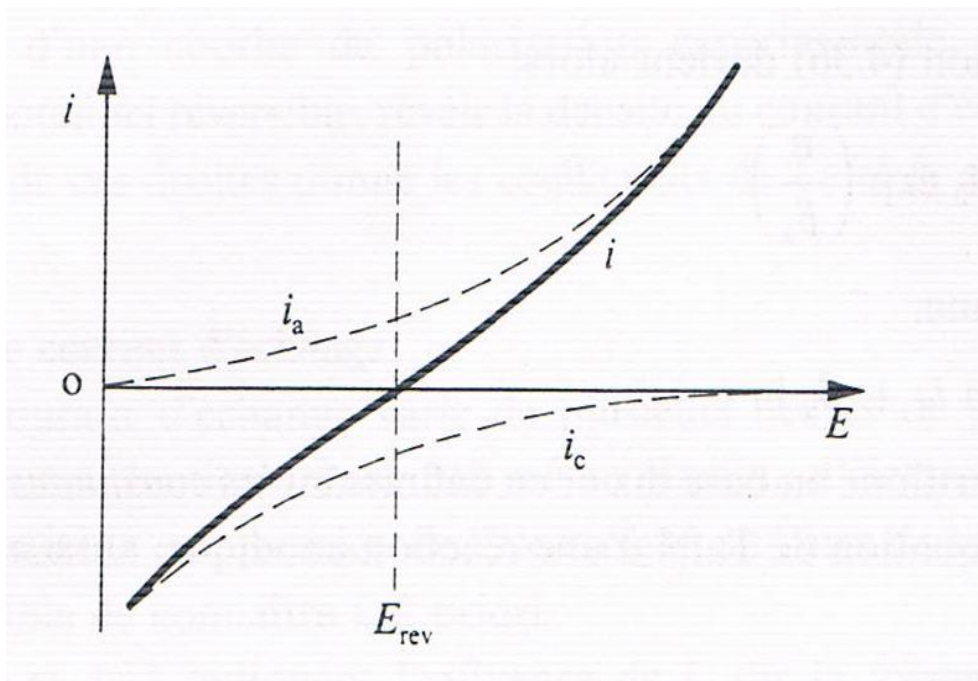


Figure 05 : Densités de courant partiel anodique et cathodique d'une réaction d'électrode

Les formules qui définissent les coefficients de Tafel anodique et cathodique sont :

$$\beta_a = \frac{dE}{d \ln i_a} \dots\dots\dots (13), \quad \beta_a = \frac{-dE}{d \ln |i_c|} \dots\dots\dots (14)$$

7. 1.2. Droites de Tafel

L'équation de Butler-Volmer, numéro 25, décrit la cinétique de transfert de charge globale, indépendamment du mécanisme, faisait appel à trois quantités facilement mesurables: i_0 , β_a et β_c .

Pour déterminer expérimentalement ces trois quantités, qui sont des paramètres cinétiques, une représentation logarithmique de la densité de courant est préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le $\log i$ et la surtension η lorsque cette dernière est, en valeur absolue, élevée. On définit ainsi le **domaine de Tafel anodique et cathodique**

a) On appelle *domaine de Tafel anodique* le domaine du potentiel qui correspond à :

$$\frac{\eta}{\beta_a} \gg 1 \rightarrow \eta \gg \beta_a$$

L'équation (12) dans ce cas prend la forme :

$$i = i_a = i_0 \exp \left[\frac{\eta}{\beta_a} \right]$$

On aura :

$$\eta = a_a + b_a \lg i \dots\dots\dots (15)$$

Avec :

$$a_a = -2.303 \beta_a \log i_0$$

$$b_a = 2.303 \beta_a$$

→ a_a et b_a sont appelées les *constantes anodiques de Tafel*.

→ L'équation (15) est appelée l'équation anodique de Tafel ou **droites de Tafel anodiques**.

b) On appelle *domaine de Tafel cathodique* le domaine du potentiel qui correspond à :

$$\frac{\eta}{\beta_a} \gg 1 \rightarrow \eta \gg \beta_a$$

L'équation (12) dans ce cas prend la forme :

$$i = i_c = -i_0 \exp \left[\frac{\eta}{\beta_c} \right]$$

On aura :

$$\eta = a_c - b_c \lg |i|$$

Avec :

$$a_c = 2.303 \beta_c \log i_0$$

$$b_c = 2.303 \beta_c$$

→ a_c et b_c sont appelées les *constantes cathodiques de Tafel*.

→ L'équation (15) est appelée l'équation anodique de Tafel ou *droites de Tafel cathodiques*.

NB :

- ✓ Les équations de Tafel anodique et cathodique décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation de Butler-Volmer,
- ✓ Les droites de Tafel servent à déterminer le courant et le potentiel de corrosion d'un métal seul,
- ✓ L'inverse des droites de Tafel permet de déterminer les coefficients β_c et β_a
- ✓ Les coefficients β_c et β_a caractérisent le domaine de linéarité entre le courant et le potentiel.

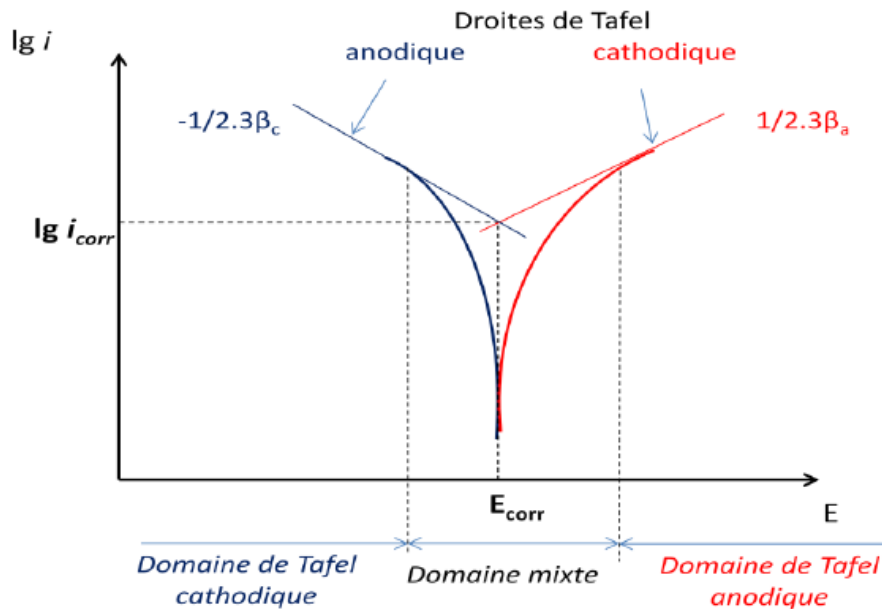


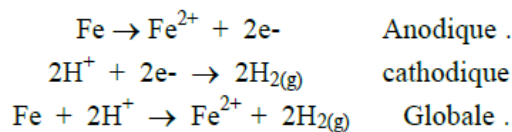
Figure 06 : Courbes de polarisation logarithmiques indiquant les domaines et les droites de Tafel anodique et cathodiques

7. 2. Equation de Butler-Volmer pour une électrode mixte

L'équation de Butler-Volmer appliquée pour une électrode mixte est développée à partir d'un cas concret.

Prenons le cas de la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique (HCl) en absence de gradients de concentration ($C_{i,s} = C_{i,b}$).

Deux réactions ont lieu simultanément :



L'équation de BV pour cette électrode est exprimée comme suite :

$$i = i_{a,Fe} + i_{c,H} = i_{corr} \exp \left[\frac{\xi}{\beta_{a,Fe}} \right] - i_{0,H} \exp \left[\frac{-\xi}{\beta_{c,H}} \right]$$

Avec :

i_{corr} : densité de courant de corrosion,
 ξ : la polarisation.

La figure suivante représente le diagramme d'Evans de l'électrode mixte fer/hydrogène. Elle indique E_{corr} , i_{corr} ainsi que les deux potentiels réversibles des deux réactions d'électrode.

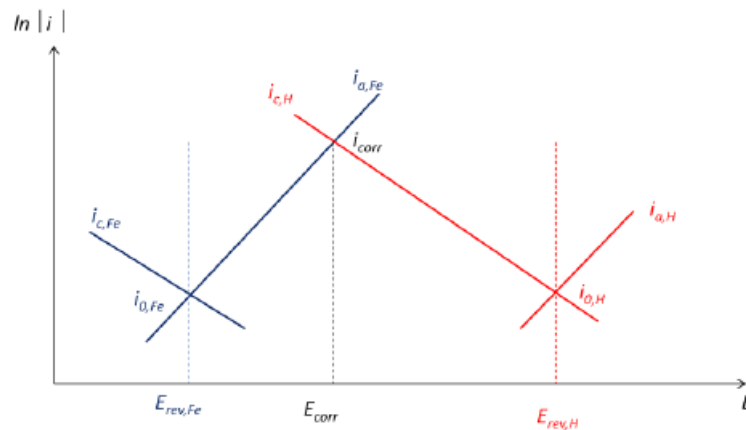


Figure 07 : Diagramme d'Evans du fer dans le milieu acide

La figure 08 montre à l'échelle linéaire, la variation du courant en fonction du potentiel de corrosion. Elle met en évidence l'importance relative des densités de courants partiels anodiques et cathodiques.

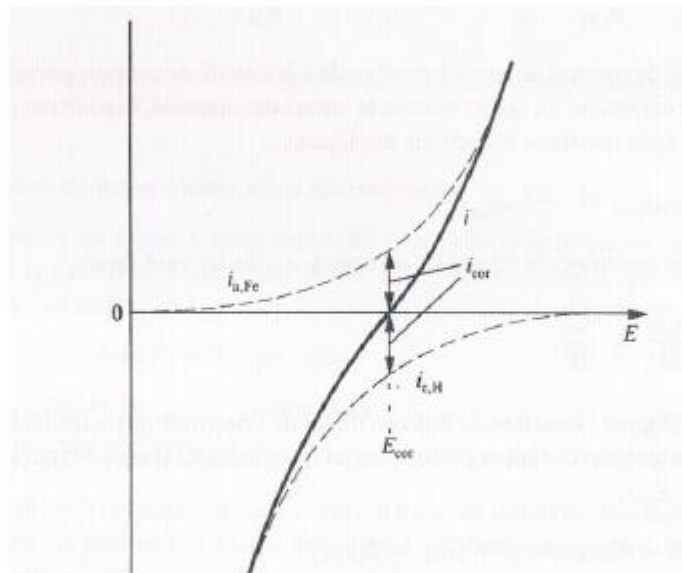


Figure 08 : Densité de courant mesurée et densités de courant partiels anodique et cathodique près du potentiel de corrosion

Comportement d'une électrode quelconque

On peut facilement généraliser le raisonnement précédent à un système contenant (k) réactions d'électrode, exemple d'un alliage qui se corrode en présence des H^+ et d' O .

L'intensité de courant correspond à la somme des courants partiels anodiques et cathodiques :

$$I = \sum I_{a, k} + \sum I_{c, k}$$

Au potentiel de corrosion :

$$I = \sum I_{a, k} + \sum I_{c, k} = 0$$

Par conséquent :

$$I_{corr} = \sum I_{a, k(E_{corr})} + \sum I_{c, k(E_{corr})}$$

Un calcul analogue au précédent donne la formule générale de Butler-Volmer d'une électrode mixte quelconque :

$$I = \sum I_{a, k} + \sum I_{c, k} = \sum I_{corr} \exp\left[\frac{\xi}{\beta_{a, k}}\right] - \sum I_{corr} \exp\left[\frac{-\xi}{\beta_{c, k}}\right]$$

7.3. Détermination de la vitesse de corrosion : extrapolation des droites de Tafel

La détermination de la vitesse de corrosion V_{corr} par extrapolation des droites de Tafel sert à déterminer le courant de corrosion I_{corr} puis, par la loi de Faraday, à calculer la vitesse de corrosion de l'électrode au repos dans la solution corrosive.

Au potentiel de corrosion ($\xi \rightarrow 0$) la densité de courant de corrosion est égale à la densité du courant partiel anodique :

$$i_{corr} = i_{a(E_{corr})} = i_{c(E_{corr})}$$

La vitesse de corrosion vaut donc :

$$V_{corr} = \frac{i_{corr}}{nF} \quad \text{et} \quad i = \frac{I}{S} = \frac{I}{A}$$

$$\Rightarrow V_{corr} = \frac{I_{corr}}{nFA} \quad (\text{mol. m}^{-2} \text{ s}^{-1})$$

La vitesse de corrosion V_{corr} est exprimée généralement en unité de longueur (mm, μm) par unité (an).

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot \tau \cdot M \cdot 10}{n \cdot F \cdot d}$$

Avec :

i_{corr} : densité de courant (A.cm^{-2})

τ : temps en seconde correspondant à une année,

M : masse molaire (g.mol^{-1}),

n : la valence,

F : constante de Faraday (C.mol^{-1}),

d : densité (g.cm^{-3})

7.4. Mesure de la résistance de polarisation

La mesure de la vitesse de corrosion par extrapolation des droites de Tafel exige certaines conditions et son utilisation donc pose certaines difficultés, parmi ces conditions on cite:

- Corrosion uniforme du métal,
- Produit de corrosion sous forme ionique,
- Absence d'effet de transport,
- Effets ohmiques négligeable.

La technique de résistance de polarisation permet d'éviter ces difficultés.

Une polarisation anodique et cathodique de quelques millivolts autour de E_{corr} , figure 9, suffit à déterminer la résistance de polarisation R_p d'une électrode définie par l'équation suivante :

$$R_p = \left. \frac{dE}{dI} \right|_E (\Omega \cdot \text{cm}^2)$$

Ainsi les densités de courant sont faible ce qui réduit l'influence de la chute ohmique et des phénomènes de transport.

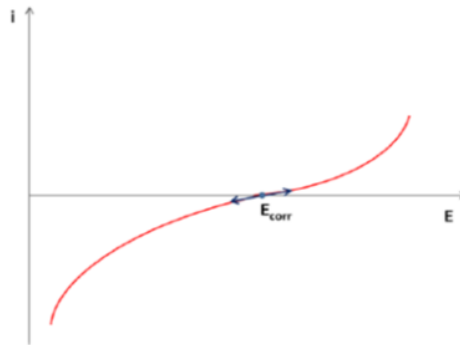


Figure 09 : Courbe de polarisation pour mesure de la résistance R_p

Pour une réaction de corrosion contrôlée par un transfert de charges, la dérivée de l'équation (1) au potentiel de corrosion, c'est-à-dire ($\xi = 0$), donne :

$$\frac{1}{A} \frac{dI}{d\xi} = \frac{di}{d\xi} = \frac{i_{corr}}{\beta_{a.M}} \exp\left(\frac{\xi}{\beta_{a.M}}\right) - \frac{i_{corr}}{\beta_{c.B}} \exp\left(\frac{-\xi}{\beta_{c.B}}\right)$$

$$\Rightarrow R_p = \frac{i_{corr}}{\beta_{a.M}} + \frac{i_{corr}}{\beta_{c.B}} = i_{corr} \left(\frac{\beta_{a.M} + \beta_{c.B}}{\beta_{a.M} \cdot \beta_{c.B}} \right)$$

$$R_p = \frac{1}{i_{corr}} \left(\frac{\beta_{a.M} \cdot \beta_{c.B}}{\beta_{a.M} + \beta_{c.B}} \right)$$

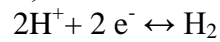
Cette relation est appelée relation de *Stern et Geary*.

Ainsi si on connaît les coefficients de Tafel (β_a et β_c), une mesure de la résistance de polarisation R_p au potentiel de corrosion permet de déterminer la densité de courant de corrosion i_{corr} et par la suite la vitesse de corrosion V_{corr} .

Exercices d'application

Exercice 1 :

La densité du courant d'échange de la réaction,



Sur une électrode métallique immergée dans une solution acide d'un pH 3, vaut 10^{-4} A/cm². Le coefficient de Tafel cathodique vaut $\beta_c = 55$ mV.

Calculer la densité du courant cathodique i_c pour un potentiel appliqué de $E = -600$ mV/ECS.

Exercice 2 :

Si on plonge une lame de fer d'une surface de 4.5 cm² dans une solution de HCl (pH=4) :

- Que se passera-t-il ? Ecrivez les réactions.
 - Calculez la densité du courant pour un potentiel appliqué égal à -300 mV/ENH. De quel courant s'agit-il ?
 - Calculez la vitesse de corrosion en mm/an.
 - Calculez la résistance de polarisation.
- ($I_{\text{corr}} = 2 \cdot 10^{-3}$ A, $E_{\text{corr}} = -450$ mV/ECS , $\beta_c = 52$ mV/ECS, $\beta_a = 30$ mV/ECS, $d = 7.8$ g/cm³, $M = 56$ g/mol, $n=2$)

La Passivité des métaux :

1. Origine de la passivité :

→ metal actif : Conserve le contact directe avec le milieu environnant agressif.

→ metal passif : Possède en surface une couche d'oxyde ou d'hydroxyde mince, étanche et bien adhérente connue sous le nom de couche de passivation ou couche passive. Cette couche isole ou sépare carrément le metal de base du milieu environnant agressif.

→ la passivation : peut être définie comme la transition d'un metal de l'état actif à l'état passif.

NB :

→ La majeure partie des métaux et alliages qui résistent à la corrosion dans les milieux électrolytiques agressifs sont à l'état passif.

ex : L'Al et ses alliages, le Ti et ses alliages, l'acier inox, le fer dans des milieux fortement basiques, etc.

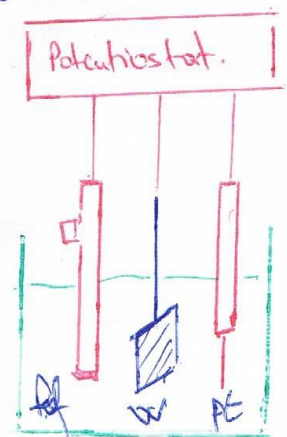
→ L'épaisseur d'un film ou couche de passivation atteint typiquement $2 \div 3$ nm.

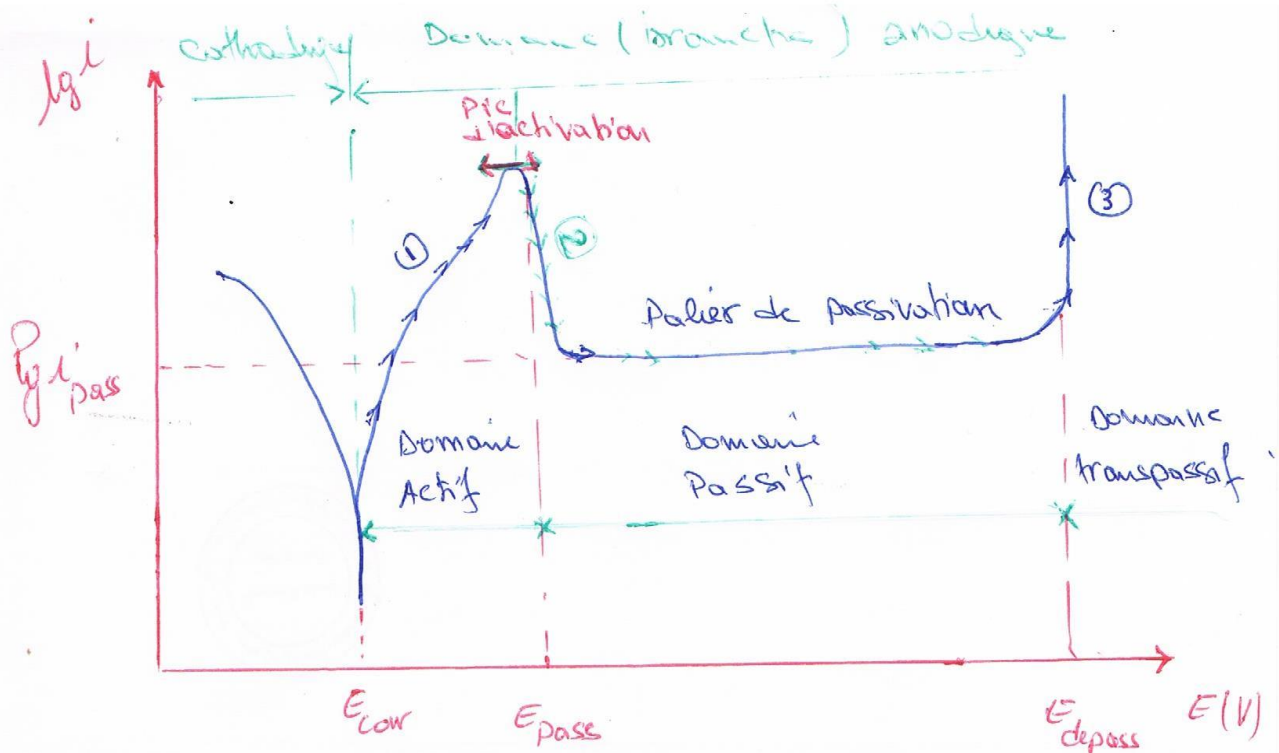
2 - Mécanisme de la passivation :

- Lors de la passivation, c'est à dire la formation de la couche passive, la vitesse de dissolution du métal passivable ou passif diminue avec le temps (formation et évolution du film)
- Grâce à la présence du film passif, la dissolution passive, qui correspond à un certain potentiel, est plus lente que la dissolution active. Cette vitesse dépend des propriétés du film formé :
 - Adhérence
 - Étanchéité
 - la stabilité dans l'électrolyte.
- Pour expliquer le mécanisme de la passivation nous allons étudier le cas du fer dans une solution fortement basique (cas réel du fer dans le milieu cimentaire : béton, mortier, etc.) $\text{pH} > 12,5$

Ex* soit donc une électrode en fer plongée dans une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en saturation.

si on applique une polarisation cathodique et anodique (potentiostat + montage à trois électrodes : figure ci-contre)
 Le couple de polarisation logarithmique obtenu présente la forme suivante :





Courbe de polarisation logarithmique du fer dans la solution de $Ca(OH)_2$ en saturation

Interprétation:

- la branche anodique de la courbe permet de définir les différentes quantités nécessaires pour décrire le comportement à la corrosion des métaux passivables.
- la branche anodique comporte 3 domaines de potentiel :
 - Domaine actif ($E_{low} \rightarrow E_{pass}$) : cette gamme de potentiel correspond à une activité électrochimique du fer : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ (1)
 - Domaine passif ($E_{pass} \rightarrow E_{depass}$) : cette gamme de potentiel correspond à la formation et l'évolution du film de passivation sur la surface du métal. Il s'agit de la formation d'un film d'hydroxyde de fer : $Fe^{2+} + 2(OH^-) \rightarrow Fe(OH)_2$ (2)

Le potentiel de passivation correspond dans ce cas à la formation complète et la stabilité du film passif

- Domaine trans passif ($> E_{\text{depass}}$): A partir du potentiel E_{depass} on assiste à la destruction de la couche passive formée, c'est la dépassivation du métal.

→ Les paramètres caractérisant le comportement électrochimique du fer dans le milieu aqueux sont les suivants:

E_{corr} : potentiel de corrosion ou de dissolution.

E_{pass} : potentiel de passivation: à ce potentiel la courbe de polarisation atteint un maximum de courant "pic d'activation" ou "pic actif" auquel correspond une densité de courant dite d'activation " i_{act} ".

Le potentiel " E_{pass} " correspond au passage du métal de l'état actif à l'état passif.

i_{pass} : c'est la densité du courant de passivation. Elle caractérise la vitesse de la dissolution passive.

E_{depass} : c'est le potentiel de "dépassivation" appelé aussi de "transpassivation". Il indique la fin du domaine passif et correspond au début de la dissolution transpassive du métal (dépassivation du métal).

Dans certains cas, on a la formation des piqures, ce potentiel est appelé potentiel de piquuration (E_p).

NB:

1- Au potentiel E_{depass} on assiste à une brusque augmentation de la densité du courant; cette augmentation est le résultat de ce qui suit:

a- En absence d'anions oxydants, tels que les Cl^- , I^- , etc. qui sont responsable de la formation des piqures (destruction de la couche passive et attaque du métal en profondeur), l'augmentation de la densité du courant correspond à la décomposition (oxydation) de l'eau accompagnée par un dégagement d' O_2 :



b- Si non le courant correspond à la dissolution continue du métal suite à la formation et la progression des piqures de corrosion en profondeur

2- Dans la pratique on cherche surtout à développer les alliages présentant:

- un E_{corr} plus positif (plus grand)
- une i_{pass} plus faible
- un E_{pass} plus négatif (le plus proche à E_{corr})
- un E_{depass} plus positif

-15-

3. Type de passivation

→ la passivation n'a lieu que si le potentiel d'un métal passivable dépasse le potentiel de passivation c'est à dire: $E > E_{pass}$.

Cette condition peut être satisfaite de deux façons différentes:

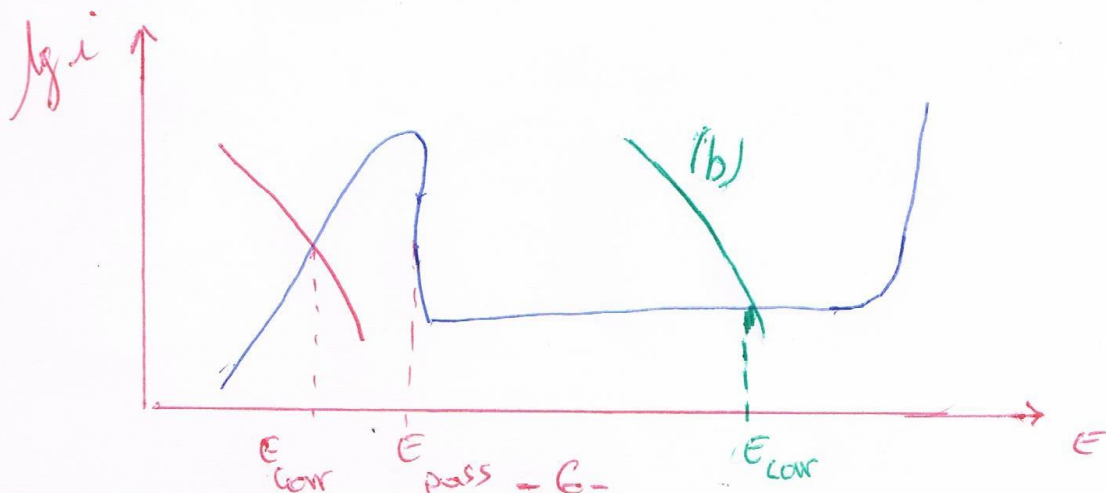
- a- Par une polarisation anodique du métal: il s'agit d'une passivation imposée
- b- Par une réaction d'un oxydant avec le métal: il s'agit d'une passivation spontanée.

NB: Il s'agit à noter qu'il n'est y'a pas de différence fondamentale entre les deux types de passivation

ex:

Pour bien illustrer la notion de la passivation spontanée et celle de la passivation imposée prenons le cas d'un métal passivable exposé à deux milieux environnants d'agressivité différente, figure ci-dessous:

a: milieu peu oxydant ; b: milieu oxydant.



D'après la courbe de polarisation du métal :

Cas a : On remarque que dans un milieu peu oxydant le potentiel de corrosion ou de dissolution du métal est situé dans le domaine actif ($E_{\text{corr}} < E_{\text{pass}}$). Dans ce cas pour passiver le métal il faut lui imposer un potentiel anodique $E > E_{\text{pass}}$. Pour ce faire il faut le brancher comme anode dans une cellule électrolytique. Cette passivation est une passivation imposée ou anodique. Cependant, le métal perd sa passivité dès qu'on débranche le circuit électrique de la cellule.

Cas b : Dans le cas d'un milieu oxydant, l'agent oxydant provoque une passivation spontanée du métal dès qu'on l'immerge dans l'électrolyte. Le potentiel de corrosion se situe alors dans le domaine passif : $E_{\text{corr}} > E_{\text{pass}} < E_{\text{depass}}$

ex : un alliage Ni-Cr-Mo dans de l'acide H_2SO_4 et dans ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$)

4. Conditions de passivation

- un métal qui se passive spontanément dans un milieu agressif résiste mieux à la corrosion qu'un métal actif.
- la résistance à la corrosion du métal passivable est conditionnée par la stabilité de la couche passive dans le milieu.

→ Pour que la passivation spontanée soit stable, il faut satisfaire deux conditions principales :

$$\textcircled{1} \rightarrow E_{\text{pass}} < E_{\text{rev. ox}}$$

$$\textcircled{2} \rightarrow i_{\text{pass}} < i_{\text{corr}}(E_{\text{pass}})$$

Donc la passivation spontanée dépend des paramètres suivants :

- ✓ le potentiel E_p
- ✓ la densité du courant i_{pass} .
- ✓ le potentiel réversible de l'agent oxydant
- ✓ la densité du courant partiel cathodique ($i_{\text{c,ox}}$) pour la réduction de l'oxydant au potentiel de passivation E_{pass} .

La corrosion sèche

1 - Définition :

La corrosion sèche ou corrosion à haute température se produit, **en absence d'électrolytes aqueux**, lorsque **les phénomènes de diffusion** dans les solides deviennent **importants**, particulièrement à une température supérieure **à 300°C**.

Elle joue un rôle déterminant dans plusieurs domaines : **production et transformation d'énergie** (turbines à gaz, moteurs diesel...), **génie chimique** et **traitement des déchets** (réacteur chimiques) ...etc.

Les électrolytes aqueux n'existent pas à hautes température. Pourtant, les réactions restent de **nature électrochimique**. Ce sont les oxydes, ou d'autres produits de réaction solide ou liquide formés à la surface du métal qui **assument (jouent) le rôle de l'électrolyte**, grâce à **leur conductivité ionique**.

Trois paramètres caractérisent la corrosion sèche :

- ✓ l'absence d'un électrolyte aqueux,
- ✓ les phénomènes liés à la diffusion,
- ✓ les conditions d'équilibre aux interfaces.

2 - Réactions de corrosion :

A haute température, **certains gaz** que l'on considère normalement comme **inoffensifs**, peuvent **réagir** avec les **métaux** ou avec les **phases non-métalliques** (ex : les carbures) présentes dans un l'alliage. Il s'agit principalement des gaz suivants : **l'oxygène**, **la vapeur** d'eau, le **gaz carbonique**, le **soufre**, le **chlore** et l'**hydrogène**.

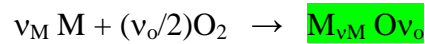
Il faut noté que, mise à part les métaux nobles, tous les métaux industriels obtenus par les procédés métallurgiques à partir du minerai, ont tendance à retrouvés cet état de minerai qui pourra être soit des oxydes, des sulfures ou des halogénures qui sont dans un état thermodynamique stable. Le retour des métaux à leur état initial de minerai se fait par l'action chimique des gaz dans lesquels ils se trouvent.

2-1 – Réaction avec l'oxygène (oxydation à haute température) :

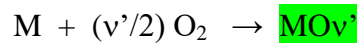
Elle désigne la réaction du métal avec **l'oxygène** à une température qui dépasse les **300 à 400°C**. Elle conduit à la **formation** d'un **oxyde** dont les propriétés déterminent la **cinétique de réaction**.

La stœchiométrie de la réaction peut s'écrire de plusieurs façons :

- on se référant à la formation d'une mole d'oxyde :

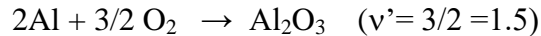


- on se référant à la formation d'une mole du métal :

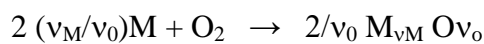


Il faut noter que le coefficient stœchiométrique $v' = v_o/v_M$ ne correspond pas toujours à un nombre entier.

Ex :



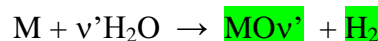
- on se référant à la formation d'une mole d'oxygène :



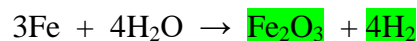
Cette réaction permet de calculer les diagrammes d'Ellingham.

2- 2 – Réaction avec la vapeur d'eau :

A haute température la vapeur d'eau réagit avec les métaux :



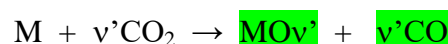
La corrosion du fer au contact de la vapeur d'eau à une température $< 600^\circ\text{C}$ est décrite par la réaction de Schikorr :



Cette réaction forme une couche compacte de magnétite (Fe_2O_3) dont la vitesse de croissance limite la cinétique de la réaction.

2- 3 – Réaction avec le gaz carbonique :

Le gaz carbonique contenu dans les gaz de combustion peut oxyder les métaux d'après la réaction :

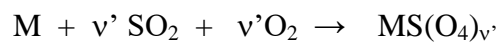
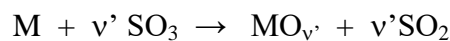
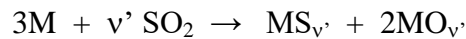


Cet équilibre dépend du rapport P_{CO}/P_{CO_2} . Les gaz de combustion contiennent généralement peu de CO, ce qui favorise la réaction du métal avec le gaz carbonique (CO_2). Au contraire dans les hauts fourneaux, qui contiennent de l'oxyde de fer et du coke, la pression partielle de CO est élevée, l'oxyde

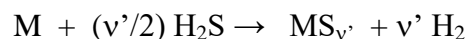
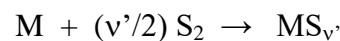
donc a tendance à se réduire en métal. La même réaction donc peut corroder un métal ou servir à son réduction (élaboration).

2- 4 – Réaction avec le soufre et ses composés :

A haute température les gaz SO_2 et SO_3 , qui résultent de la combustion des composés organiques que contiennent les combustibles fossiles (mazout et charbon), peuvent réagir avec les métaux en formant des sulfures, des oxydes ou des sulfates.



Dans des conditions réductrices le soufre gazeux et l'acide sulfhydrique peuvent corroder les métaux :



En raison de leur température de fusion assez basse, les sulfates et les sulfures situés à la surface des métaux sont souvent à l'état liquide ils provoquent la déstabilisation des oxydes et provoquent la corrosion accélérée.

2- 5 – Réaction avec le chlore et l'hydrogène:

Le chlore gazeux est un **oxydant puissant** qui peut réagir avec les métaux comme suite :



Dans certaines conditions **l'hydrogène** réagit avec les **carbures contenant dans un métal** en formant du **méthane**. La réaction de l'hydrogène avec le carbure de fer Fe_3C (cémentite) représente le cas le plus important (décarburation des aciers) :

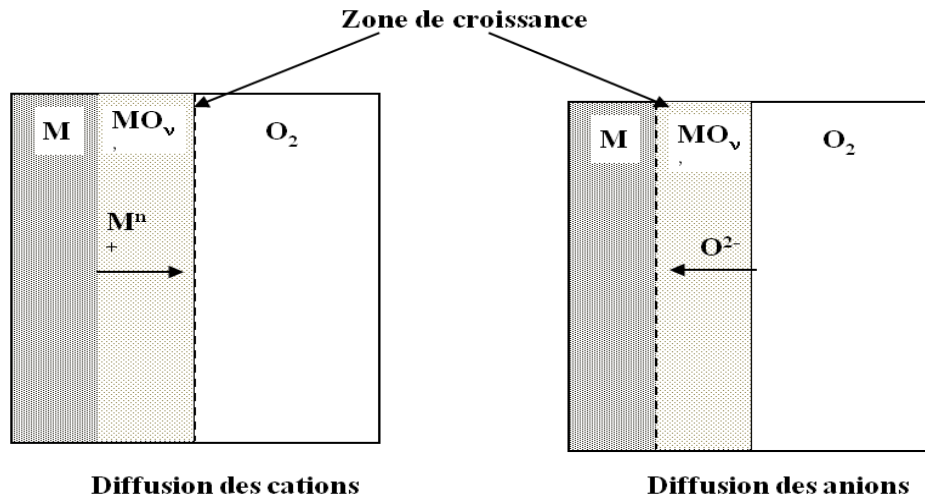


3- Oxydation des métaux :

La structure cristalline et les propriétés physiques des oxydes (température de fusion, volume molaire, coefficient de dilatation...etc) déterminent la cinétique d'oxydation à haute température.

3- 1- Théorie de l'oxydation de Wagner

La croissance des couches d'oxyde, qui obéit à une loi parabolique, implique un déplacement des cations M^{n+} ou des anions O^{2-} dans l'oxyde. Les oxydes des métaux et des alliages qui résistent bien à l'oxydation à haute température (nickel, cobalt, chrome ...) croissent le plus souvent par diffusion des cations.



Croissance d'une couche d'oxyde par diffusion des cations ou des anions

La diffusion des cations fait intervenir des défauts ponctuels tels que les cations interstitiels et les lacunes cationiques.

La théorie d'oxydation de Wagner donne une description quantitative de la vitesse de croissance des couches d'oxyde compactes en fonction de la différence de potentiel électrochimique entre l'interface métal-oxyde et l'interface gaz-oxyde.