

Dr. Hakim BENSABRA

Cours de Corrosion et Protection des Métaux

*Pour les étudiants de première année Master
Option : Génie des Matériaux*



Université de JIJEL 2016

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وما أوتيتم من العلم الا قليلا

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمُ

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION GENERALE1

CHAPITRE I : Introduction à la corrosion des métaux

I. 1. Introduction.....	2
I. 2. Généralités su le phénomène de corrosion.....	2
I. 2. 1. Définition de la corrosion	2
I. 2. 2. Importance économique de la corrosion.....	2
I. 2. 3. Cause de la corrosion	2
I. 2. 4. Classes de la corrosion	3
I. 2. 4. 1. La corrosion chimique	3
I. 2. 4. 2. La corrosion bactérienne.....	3
I. 2. 4. 3. La corrosion électrochimique	4
I. 2. 5. Aspect morphologique de la corrosion	4
I. 2. 5. 1. Corrosion généralisée	4
I. 2. 5. 1. Corrosion localisée	5
I. 2. 6. Facteurs de corrosion	9
I. 3. Diagramme d'équilibre fer-carbone	10
I. 3. 1. Généralités	10
I. 3. 2. Intérêt des diagrammes d'équilibre	10
I. 3. 3. Système binaire Fe-C	10
I. 3. 4. Types de diagramme Fe-C	10
I. 3. 5. Le diagramme d'équilibre métastable (Fe-Fe ₃ C)	11
I. 3. 5. 1. Les phases	11
I. 3. 5. 2. Les points de transformation	11
I. 3. 5. 2. Les lignes de transformation	12
I. 4. Eléments de cristallographie	13
I. 4. 1. Définition	13
I. 4. 2. L'état solide.....	13
I. 4. 3. Classification des cristaux	13

I. 4. 4. Réseau cristallin	15
I. 4. 5. Plans cristallographiques (Indices de Millers)	17
I. 4. 6. Directions (droites) cristallographiques	17
I. 4. 7. Structure des cristaux métalliques	17
I. 4. 8. Cristaux réels (défauts cristallins).....	19
I. 4. 9. Détermination expérimental des structures cristallines).....	19

CHAPITRE II : Thermodynamique de la corrosion électrochimique

II. 1. Introduction.....	22
II. 2. Définitions.....	22
II. 3. La cellule électrochimique	24
II. 3. 1. Cellule galvanique	24
II. 3. 2. Cellule électrolytique	25
II. 3. 3. Les piles	26
II. 3. 3. 1. La pile Daniell.....	27
II. 3. 3. 1. La pile saline (Léclanché)	29
II. 4. Interface métal/solution : notion de la double couche électrochimique.....	30
II. 4. 1. Modélisation de la double couche électrochimique	30
II. 5. Thermodynamique des réactions de corrosion	32
II. 5. 1. Potentiel d'équilibre d'une électrode (potentiel réversible).....	32
II. 5. 1. 1. Calcul du potentiel d'électrode à l'équilibre : Equation de Nernst	33
II. 5. 1. 2. Mesure du potentiel d'électrode	35
II. 5. 1. Electrodes de référence	35
II. 5. 2. Prévion thermodynamique des réactions de corrosion	38
II. 5. 2. 1. Prévion quantitative	38
II. 5. 2. 2. Prévion qualitative	39
II. 5. 3. Potentiel de corrosion (E_{corr}).....	40
II. 5. 4. Les diagrammes potentiel –pH : Diagrammes de Pourbaix.....	41
II. 5. 4. 1. Domaines de prédominance (DP) ou d'existence (DE)	41
II. 5. 4. 2. Convention du tracé des diagrammes E- pH	43
II. 5. 4. 3. Prévion des réactions par lecture d'un diagramme E-pH	45

II. 5. 4. 4. Stabilité d'une espèce.....	45
II. 5. 4. 5. Tracé du diagramme E – pH	46

CHAPITRE III : Cinétique de la corrosion électrochimique

III. 1. Introduction.....	48
III. 2. Notions de base	48
III. 2. 1. Electrode simple	48
III. 2. 2. Potentiel au repos.....	48
III. 2. 3. La surtension	48
III. 2. 4. Electrode mixte	49
III. 2. 5. La polarisation	49
III. 3. Les Courbes de polarisation	50
III. 4. Diagrammes d'Evans	50
III. 4. 1. Cas de métaux différents	51
III. 5. Réalisation des courbes de polarisation	52
III. 6. Etapes limitante d'une réaction de corrosion	55
III. 6. 1. Réaction partielle cathodique : contrôle cathodique	55
III. 6. 2. Réaction partielle anodique : contrôle anodique	55
III. 7. Réaction limitée par le transfert de charges : (surtension d'activation).....	56
III. 7. 1. Equation de Butler-Volmer	56
III. 7. 2. Densité du courant d'échange	58
III. 7. 3. Coefficients de Tafel.....	59
III. 8. Mesure de la vitesse de corrosion	60
III. 8. 1. Les essais par immersion.....	60
III. 8. 2. Les essais électrochimique	60
III. 8. 2. 1. Extrapolation des droites de Tafel	60
III. 8. 2. 2. Mesure de la résistance de polarisation	62
III. 9. Méthodes d'étude expérimentale de la corrosion	63
III. 9. 1. Mesure du potentiel de corrosion (potentiel à circuit ouvert)	63
III. 9. 2. Méthode électrochimiques transitoires	63
III. 9. 2. 1. La voltamétrie	64
III. 9. 2. 2. Méthodes d'impulsions potentiostatiques	65
III. 9. 2. 3. Méthodes d'impulsions galvanostatique	65

III. 9. 2. 4. Spectroscopie d'impédance électrochimique	66
---	----

CHAPITRE IV : Méthodes de protection contre la corrosion

IV. 1. Introduction.....	69
IV. 2. Catégories d'alliages et domaines d'emploi.....	69
IV. 2. 1. Les aciers inoxydables	69
IV. 2. 2. Les alliages de cuivre	70
IV. 2. 3. Les alliages d'aluminium.....	70
IV. 2. 4. Les alliages de nickel	70
IV. 2. 4. Les alliages de titane	70
IV. 3. Prévention par une forme adaptée des pièces	70
IV. 4. Prévention par revêtements	71
IV. 4. 1. Prévention par revêtements métalliques	71
IV. 4. 2. Revêtement inorganiques non métalliques	72
IV. 4. 3. Revêtements organiques	72
IV. 5. Protection par inhibiteurs	72
IV. 5. 1. Définition d'un inhibiteur.	72
IV. 5. 2. Classification des inhibiteurs.....	72
IV. 5. 2. Domaines d'emploi des inhibiteurs.....	73
IV. 6. Protection électrochimique	74
IV. 6. 1. Protection cathodique	74
IV. 6. 1. Protection anodique	76

CHAPITRE V : La corrosion sèche

V. 1. Définition	77
V. 2. Réactions de corrosion	77
V. 2. 1. Réaction avec l'oxygène : (oxydation à haute température)	77
V. 2. 2. Réaction avec la vapeur d'eau	78
V. 2. 3. Réaction avec le gaz carbonique	78
V. 2. 4. Réaction avec le soufre et ses composés	79
V. 2. 5. Réaction avec le chlore et l'hydrogène	79
V. 3. Oxydation des métaux	80
V. 3. 1. Théorie de l'oxydation de Wagner	80

LISTE DES FIGURES

N°	Nom des figures	Page
	<i>Chapitre : I</i>	
Figure I-1	Schéma traduisant la cause de la corrosion atmosphérique du fer.	03
Figure I-2	Mécanisme de la corrosion sèche : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.	03
Figure I-3	Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire.	04
Figure I-4	Corrosion généralisée d'une porte et d'un véhicule.	04
Figure I-5	Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.	05
Figure I-6	Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.	05
Figure I-7	Corrosion par piquûre de l'aluminium.	06
Figure I-8	Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.	06
Figure I-9	Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).	07
Figure I-10	Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion.	07
Figure I-11	La tribocorrosion.	07
Figure I-12	La corrosion sous contrainte.	08
Figure I-13	La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique.	08
Figure I-14	Le diagramme d'équilibre métastable (Fe-Fe ₃ C).	10
Figure I-15	Exemple de structures cristallines des aciers.	13
Figure I-16	Les différents types des solides : amorphe et cristallin.	14
Figure I-17	Disposition des molécules d'eau dans cristal de glace.	15
Figure I-18	Disposition des atomes du carbone dans un cristal de diamant et de graphite.	15
Figure I-19	Exemple de cristaux ioniques : chlorure de sodium (NaCl) et fluorure de plombs (PbF ₂).	15
Figure I-20	Exemple de cristaux métalliques (Fer, Cuivre et Zinc).	16
Figure I-21	Maille cristalline et réseau cristallin.	16
Figure I-22	Le motif cristallin.	17
Figure I-23	Les sept systèmes cristallins.	17
Figure I-24	Les quatorze réseaux de Bravais.	18

Figure I-25	Indices de Miller (h,k,l) de plans cristallographiques du réseau cubique.	18
Figure I-26	Directions cristallographique.	19
Figure I-27	Défauts ponctuelle dans un cristal.	21
Figure I-28	Géométrie de la dislocation : con et vice.	21
Figure I-29	Défauts bidimensionnels : joint de grains et macles.	22
Figure I-30	Défauts Tridimensionnels : précipité cohérent et précipité incohérent.	22
Figure I-31	Diffraction des RX par des plans atomiques parallèles.	22
<i>Chapitre : II</i>		
Figure II-1	Système électrode.	25
Figure II-2	Cellule galvanique.	26
Figure II-3	Cellule électrolytique.	27
Figure II-4	Schéma d'une pile Daniell.	28
Figure II-5	Schéma d'une pile Leclanché (saline).	29
Figure II-6	Schéma d'une pile à combustible.	29
Figure II-7	Interface métal-solution.	30
Figure II-8	Le modèle de Helmotz.	31
Figure II-9	Le modèle de Gouy-Chapman.	31
Figure II-10	La modèle de Stern.	31
Figure II-11	Montage pour la mesure du potentiel d'une électrode.	37
Figure II-12	Exemple d'une série de potentiel standards ($T=298.15K$).	39
Figure II-13	Différentes allures de potentiel de dissolution d'une électrode.	39
Figure II-14	Exemple de diagramme pour prévision des réactions électrochimies.	44
Figure II-15	Exemple de diagramme pour le cas d'une dismutation.	45
Figure II-16	Diagramme E-pH de l'eau ($T=25^{\circ}C$).	46
Figure II-17	Diagramme E-pH du fer ($T=25^{\circ}C$).	46
<i>Chapitre : III</i>		
Figure III-1	Diagramme d'Evans pour un couple galvanique.	54
Figure III-2	Diagramme d'Evans : influence de la pente des branches de polarisation.	54
Figure III-3	Diagramme d'Evans : influence de la différence entre les potentiels E_c et E_a .	55
Figure III-4	Schéma de principe pour une chaîne électrochimique.	56
Figure III-5	Exemple de courbes de polarisation linéaires.	56/7
Figure III-6	Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu aqueux.	58
Figure III-7	Densités de courant partiel anodique et cathodique d'une réaction	

	d'électrode.	62
Figure III-8	Courbes de polarisations logarithmiques indiquant les domaines et les droites de Tafel anodiques et cathodiques.	63
Figure III-9	Courbes de polarisations linéaires pour une électrode mixte.	64
Figure III-10	Diagramme d'Evans du fer dans le milieu acide	66
Figure III-11	Densité de courant mesuré et densité de courants partiels anodique et cathodique près du potentiel de corrosion.	66
Figure III-12	Dispositif expérimental pour essai de corrosion par immersion	67
Figure III-13	Courbe de polarisation logarithmique du fer dans HCl : l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion E_{corr} permet de déterminer $i_{corr} = I_{corr}/A$.	68
Figure III-14	Courbe de polarisation logarithmique du fer dans HCl : mesure de la résistance R_p .	69
Figure III-15	Exemple de montage utilisé pour la mesure du potentiel à circuit ouvert	70
Figure III-16	Courbes de voltamétrie (voltamogramme) : simple et cyclique.	71
Figure III-17	Transitoire de courant résultant de l'application d'un saut de potentiel.	72
Figure III-18	Transitoire de potentiel résultant de l'application d'un saut de courant.	72
Figure III-19	Représentation des conditions électrochimiques sur une courbe courant-potentiel.	73
Figure III-20	Circuit équivalent de Randles.	73
Figure III-21	Circuit équivalent tenant compte d'un phénomène diffusionnel.	74
Figure III-22	Diagramme de Nyquist pour un système avec phénomène diffusionnel.	75
Chapitre : IV		
Figure IV-1	Exemple de prévention par une forme géométrique adaptée des pièces.	80
Figure IV-2	Classement des inhibiteurs de corrosion.	82
Figure IV-3	Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentielle de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.	82
Figure IV-4	Principe de la protection cathodique.	86
Figure IV-5	Principe de la protection cathodique.	87
Figure IV-6	Principe de la protection anodique des armatures dans le béton : courant imposé, anode sacrificielle (soluble).	88
Figure IV-7	Anodes sacrificielles en zinc dans le béton.	88
Figure IV-8	Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{pass} < E < E_{pit}$.	89

	<i>Chapitre : V</i>	
Figure V-1	Les trois étapes de la réaction d'une surface métallique avec l'oxygène.	90
Figure V-2	Réaction partielle lors de la croissance d'un film d'oxyde.	92
Figure V-3	Champ électrique dans un film d'oxyde au contact avec l'oxygène.	93
Figure V-4	Variation de la vitesse de corrosion de l'acier avec l'humidité relative.	95
Figure V-5	Masse corrodée d'un acier exposé pendant plusieurs années à une atmosphère : (a) rurale, (b) urbaine, (c) industrielle.	96
Figure V-6	Schéma réactionnel de la corrosion atmosphérique de l'acier	98
Figure V-7	Croissance d'une couche d'oxyde par diffusion des cations ou des anions.	103

LISTE DES TABLEAUX

N°	Nom des figures	Page
Tableau II-1	Classification des métaux selon le potentiel de dissolution en solution NaCl 3%.	40
Tableau III-1	Les méthodes transitoires les plus courantes.	71
Tableau IV-1	Quelques nuances classiques d'aciers inoxydables avec leur Composition en éléments majeurs.	78
Tableau V-1	Vitesse moyenne de corrosion de l'acier dans différentes atmosphères	96
Tableau V-2	Oxydes et hydroxydes du fer	97
Tableau V-3	Principaux produits de corrosion du zinc, du cuivre et de l'aluminium	100

INTRODUCTION GENERALE

L'histoire complète de la corrosion n'est pas encore écrite. Mais il est certain qu'elle va de pair avec les découvertes des matériaux. En se reportant aux premiers âges de l'homme sur la terre, on se rend compte que les premiers matériaux utilisés étaient ceux qui se trouvaient à l'état naturel ou qui n'exigeaient qu'une simple transformation. L'or, l'argent et le bronze ont été utilisés, depuis les temps les plus reculés, tandis que le fer météorique a été employé au début de l'âge de bronze. Cependant, il devait se corroder très rapidement, car on a utilisé presque exclusivement le bronze par la suite.

La corrosion donc est connue depuis longtemps, mais son étude scientifique a du attendre les essais de Delarive, à l'université de Grenoble, et ceux de Faraday 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, 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.

L'importance économique de la corrosion dans notre vie quotidienne, domestique ou industrielle, n'est plus à démontrer. Les dégâts causés par ce phénomène entraînent dans le monde des pertes qui se chiffrent chaque année à des milliards de dollars et sans méthodes de prévention et protection ces chiffres peuvent être plus élevés. De ce fait, le développement de technologies de protection plus sûres, économiques et non nuisibles à l'environnement représente un nouveau défi pour l'ingénieur qui devra posséder des connaissances scientifiques approfondies dans les domaines de l'électrochimie et de corrosion des métaux, il devra se familiariser avec les méthodes expérimentales modernes ainsi que les nouveaux matériaux.

Ce cours est destiné aux étudiants en première année Master Génie des Matériaux. Il est élaboré et structuré de manière à assurer à l'étudiant l'essentiel des connaissances sur le phénomène de corrosion et la protection des métaux avec beaucoup de simplicité. Il regroupe des connaissances sur le phénomène de corrosion (définition, type, causes, etc.) ainsi que sur les conditions thermodynamiques favorisant son déroulement et les paramètres qui gouvernent sa cinétique. Il présente également des connaissances de base sur les différentes techniques de prévention et de protection contre ce phénomène de dégradation qui semblent utiles voir nécessaires pour une insertion professionnelle rassurante. Ce cours est renforcé également par des séries d'exercices avec réponses permettant à l'étudiant de bien appréhender les connaissances théoriques acquises.

Pour approfondir les notions développées dans ce cours ainsi que pour aller plus loin dans la connaissance des mécanismes élémentaires associés aux différentes formes de corrosion et de l'anticorrosion, une liste d'ouvrages intéressants, au quels l'étudiant pourra se référer, est présentée à la fin de ce polycopies.

Chapitre I

*Introduction à la corrosion
des métaux*

1. Introduction

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. En effet, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites : production de l'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc. Dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (gaspillage de matière première, énergie et temps) mais également dans les accidents que peut provoquer (sécurité public en jeu) ainsi que le mauvais impact sur l'environnement.

2. Généralités sur le phénomène de corrosion

2. 1. Définition de la corrosion

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physicochimiques, mécaniques, etc.) par interaction chimique avec le milieu environnant.

Cette définition 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.)

2. 2. Importance économique de la corrosion

Les conséquences de la corrosion sur le plan économique et social peuvent être résumées dans les points suivants :

- Pertes directes : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés,
- Pertes indirectes : couts des réparations et pertes de production (temps),
- Mesures de protection : inspections, entretiens, etc.

La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la corrosion difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants assez élevés.

2. 3. Cause 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 fournit 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 :

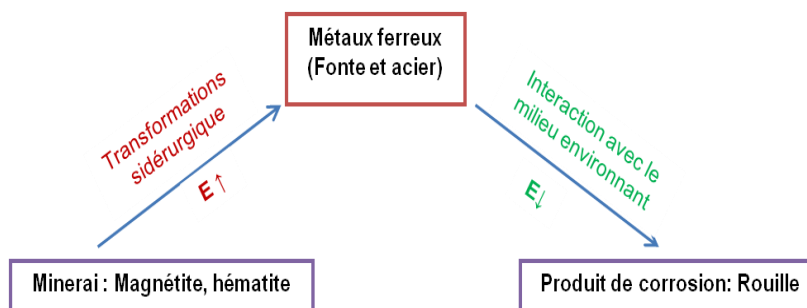


Figure I-1 : Schéma traduisant la cause de la corrosion atmosphérique du fer.

2. 4. Classification de la corrosion

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en trois grandes classes : chimique, bactérienne et électrochimique.

2. 4. 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.

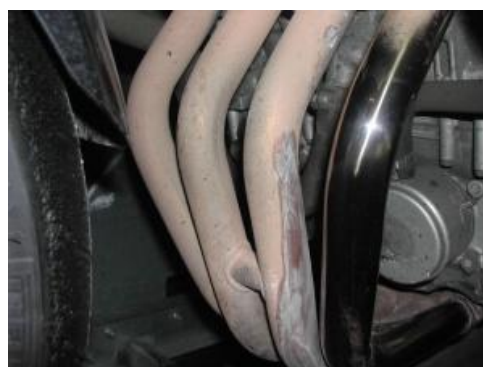
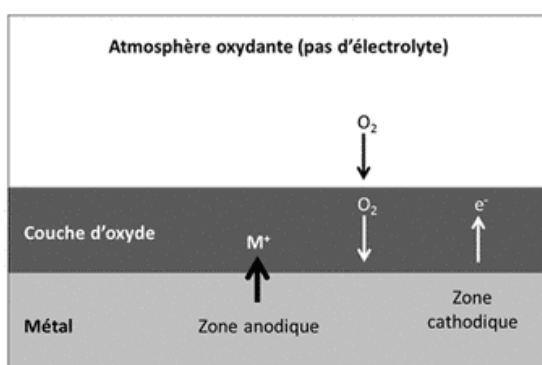


Figure I-2 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement.

2. 4. 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 (ex : production de H_2SO_4 par certains types de bactéries).

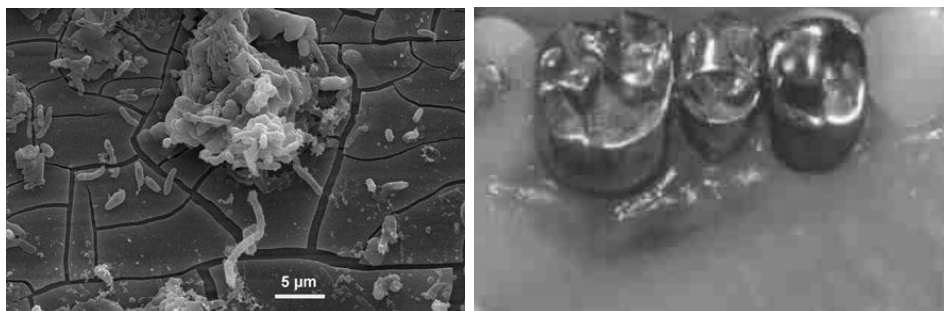


Figure I-3: Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire.

2. 4. 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.

La corrosion électrochimique fait appelle 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 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.

2. 5. 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 ».

2. 5. 1. 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.



Figure I-4 : Corrosion généralisée : exemple d'une d'une porte et d'un véhicule corrodés.

2. 5. 2. 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.

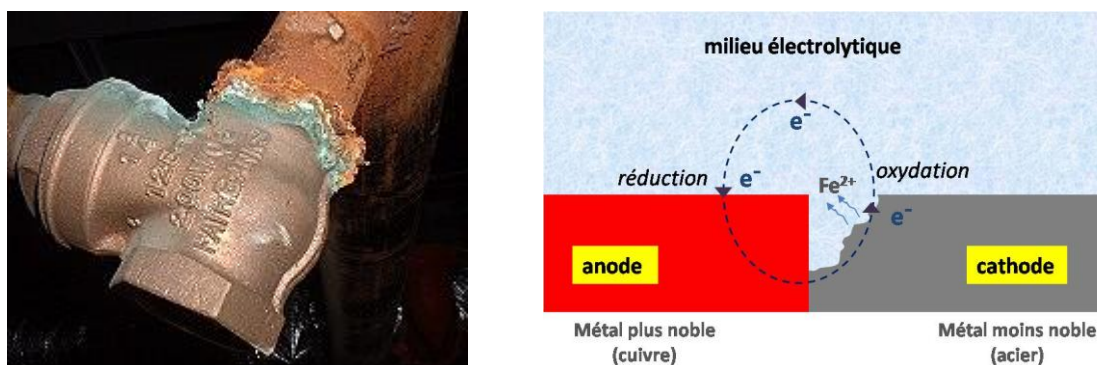


Figure I-5 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.

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.).

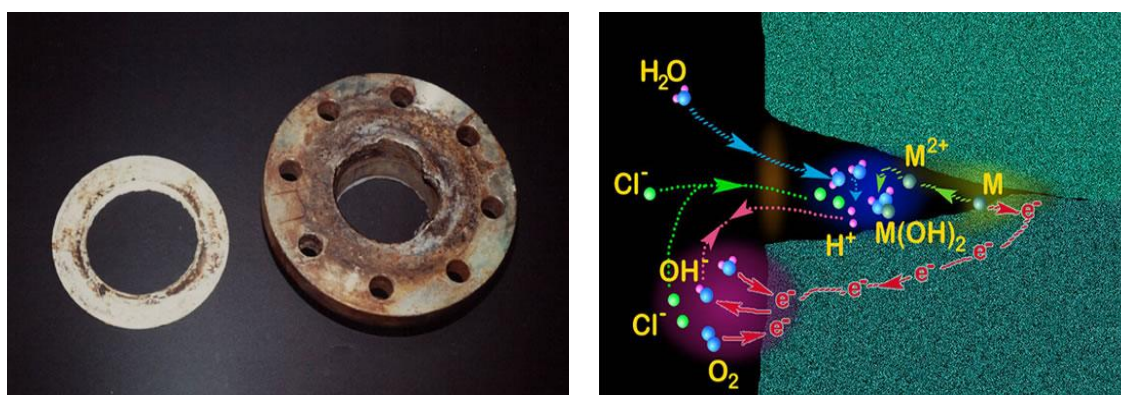


Figure I-6 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse.

C. La corrosion par piqûres :

C'est une forme de corrosion qui se produit par certains anions, notamment les ions chlorures, 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.

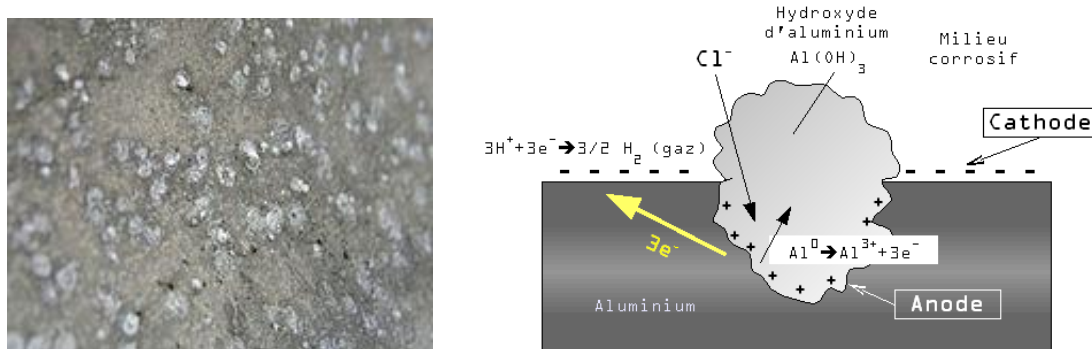


Figure I-7 : Corrosion par piqûre de l'aluminium.

D. La corrosion intergranulaire :

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 due 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.).

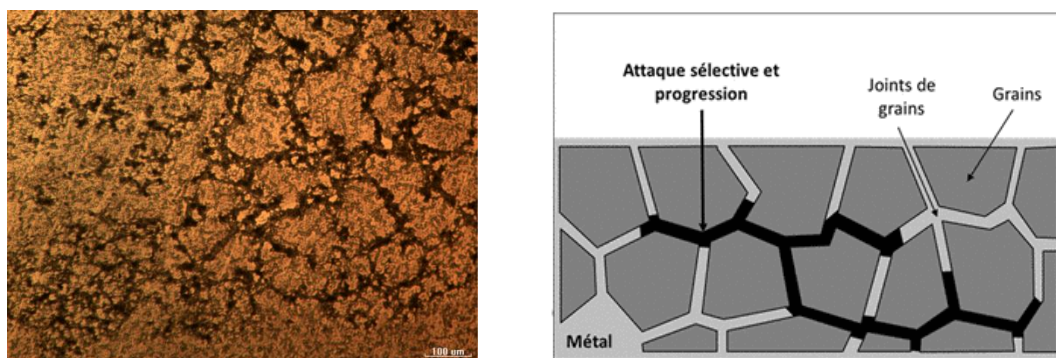


Figure I-8 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.

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.

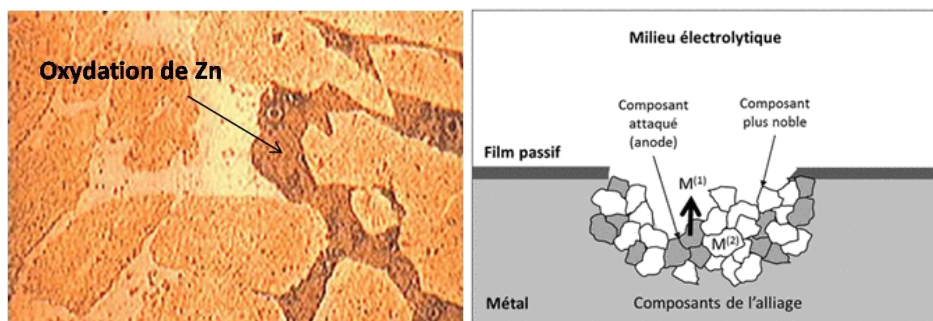


Figure I-9 : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).

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, etc.) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).

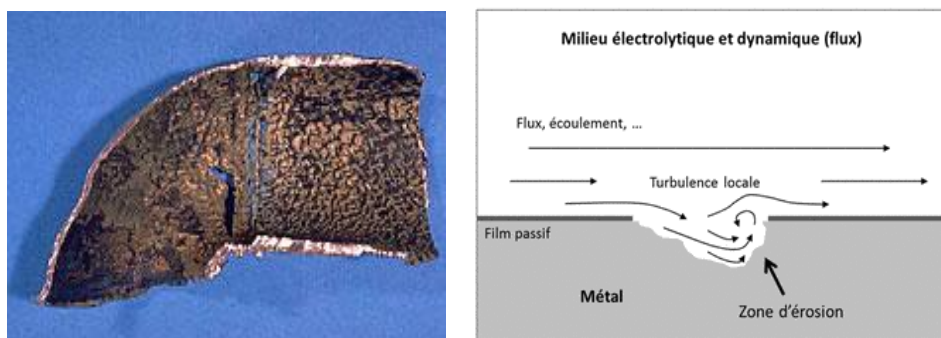


Figure I-10 : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion.

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.

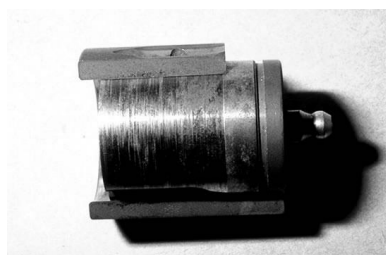


Figure I-11 : La tribocorrosion

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.

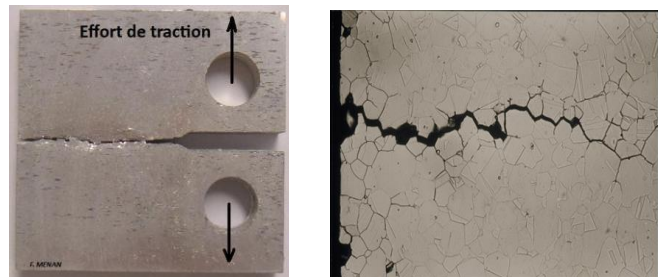


Figure I-12 : La corrosion sous contrainte

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 (ex : les roues des trains en service). 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.



Figure I-13 : La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique

2. 6. Facteurs de corrosion

Le phénomène de corrosion dépend d'un nombre de facteurs généralement en relation les uns avec les autres. Ces facteurs peuvent être d'origine interne ou externe, à savoir :

- Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque : T, P, pH, teneur en O₂, teneur en impuretés, etc.
- Facteurs métallurgiques : composition chimique du matériau (alliage métallique), traitements thermiques, etc.
- Facteurs définissant les conditions d'emploi (du service) : état de surface, forme des pièces, sollicitation, etc.
- Facteurs dépendant du temps : vieillissement, mode de diffusion d'oxygène ou d'autres gaz (CO₂), modification des revêtements protecteur (peintures).

3. Diagramme d'équilibre fer-carbone

3.1. Généralités

Jusqu'à présent, les métaux et leurs alliages, notamment les métaux ferreux, demeurent les matériaux les plus employés dans le domaine industriel et domestique. Cependant, ces matériaux présentent l'inconvénient d'une dégradation de leurs propriétés de mise en œuvre au fil du temps et le premier responsable de cette dégradation est le phénomène de corrosion. Ainsi, il est nécessaire d'avoir un maximum d'informations sur les équilibres thermodynamique ainsi que les différentes évolutions structurales de ces alliages pour remédier au problème par corrosion de leur dégradation.

3. 2. Intérêt des diagrammes d'équilibre

Les diagrammes d'équilibre (de phases) sont des représentations graphiques ayant comme ordonnées la température et comme abscisses la composition chimique. On distingue trois types de diagrammes : diagrammes de phase binaires, ternaire et quaternaires.

Les diagrammes de phase permettent de définir les états d'équilibre thermodynamique des alliages. C'est à travers lesquels qu'on arrive à décrire les constituants structuraux. Ils permettent également de se renseigner sur la nature, les domaines d'apparition et les propriétés des différentes phases.

3. 3. Système binaire Fe-C

Les fontes et les aciers sont des matériaux industriels d'une grande importance. Ce sont des alliages à base du fer et du carbone dont la teneur de ce dernier ne dépasse pas 2.14 % pour les aciers et de 2.14 à 6.67 % pour les fontes.

Le carbone dans ces alliages ferreux peut se trouver sous trois formes différentes :

- Solution solide d'insertion dans le fer (fer α et fer β),
- Combinaison chimique (cémentite Fe_3C),
- Etat libre (carbone cristallisé « graphite »).

Le diagramme Fe-C traduit la composition des alliages ferreux dont la concentration varie du fer pur (0 % C) à la cémentite (6.67 % C).

3. 4. Types du diagramme Fe-C

Selon que la phase riche en carbone formée est la cémentite (Fe_3C) ou le graphite (C_{gr}), on peut avoir deux types de diagramme binaire Fe-C :

- ✓ Diagramme métastable (Fe - Fe_3C): si la phase riche en carbone formée est la cémentite,
- ✓ Diagramme stable (Fe - C_{gr}) : si la phase riche en carbone formée est le graphite.

La possibilité pour qu'un système Fe-C peut suivre une évolution dans les conditions d'équilibre stables ou métastable dépend en premier lieu de la vitesse de refroidissement du métal : une faible vitesse de refroidissement donne le temps aux carbone atomique pour se cristalliser sous forme du graphite, c'est le cas du système stable appelé aussi système fer-graphite. En revanche, si la vitesse de refroidissement est élevée le carbone atomique n'aura pas le

temps pour se cristalliser mais il se combine avec les atomes du fer pour former de la cémentite, on est donc dans les conditions d'un système métastable ou système fer-cémentite.

3. 5. Le diagramme d'équilibre métastable (Fe-Fe₃C)

Par rapport au diagramme d'équilibre stable (fer-graphite), le diagramme d'équilibre fer-cémentite est obtenu à des vitesses de refroidissement relativement élevées. Le carbone dans ce cas peut se trouver sous deux formes différentes :

- sous forme de solution solide d'insertion dans le réseau cristallin du fer,
- lié avec le carbone sous forme de combinaison chimique.

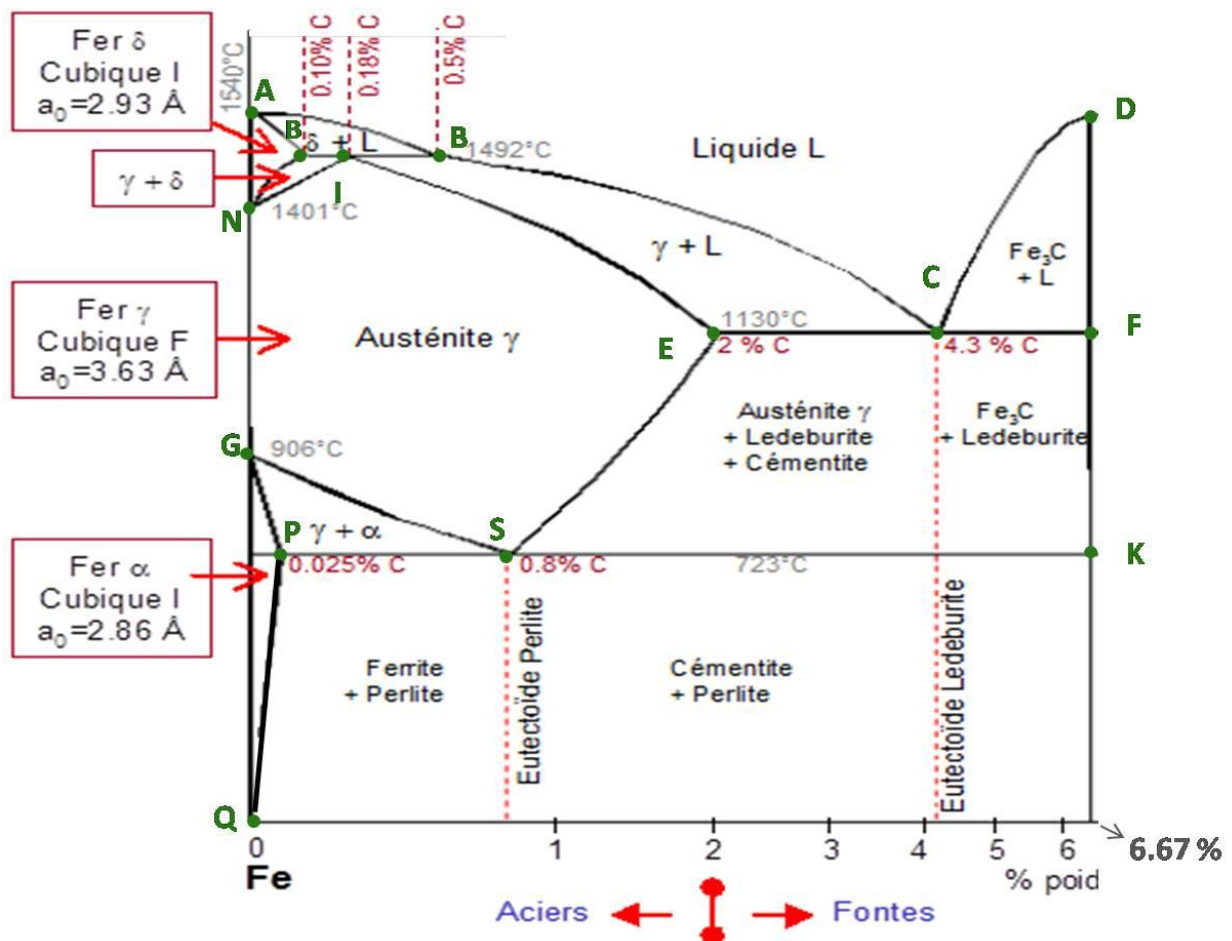


Figure I-14 : Le diagramme d'équilibre métastable (Fe-Fe₃C).

3. 5. 1. Les phases

Les phases susceptibles d'être présentes dans les alliages binaires Fe-Cémentite sont :

- Fer α (la ferrite) : c'est une solution solide du carbone dans le fer α (C. C.),
- Fer γ (l'austénite) : c'est une solution solide du carbone dans le fer γ (C. F. C.),
- Fe₃C (la cémentite) : carbure de fer de composition chimique égale à 6,67 % C. c'est une phase métastable qui peut se décomposer en ferrite (ou austénite) et carbone cristallisé (graphite),
- La phase liquide (L).

3. 5. 2. Les points de transformation :

Sur le diagramme fer-carbone métastable on peut marquer les point de transformation suivants :

- Point A (1539 °C): Point de fusion du fer pur,
- Point D (1600 °C): Point de fusion de la cémentite,
- Point G (910 °C): Point de transformation allotropique :

$$\text{Fe } \alpha \leftrightarrow \text{Fer } \gamma \quad (\Delta H = 16 \text{ kJ/kg})$$
- Point N (1401 °C): Point de transformation allotropique :

$$\text{Fe } \gamma \leftrightarrow \text{Fer } \delta \quad (\Delta H = 15 \text{ kJ/kg})$$

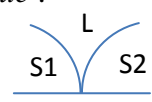
NB :

* Le fer δ est le fer α à haute température,

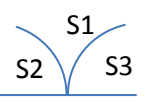
* La transformation allotropique ou polymorphe est un changement de structure qui se fait à une température constante elle est dite : transformation isotherme.

- Point C (1147°C) : Point de transformation *eutectique* :


$$L \leftrightarrow S1 + S2$$

$$L (4.3 \% C) \leftrightarrow \frac{\text{Fe}_3\text{C} + \gamma (2.11 \% C)}{\text{La ledéburite}}$$

- Pont S (727 °C) : point de la transformation *eutectoïde* :

$$S1 \leftrightarrow S2 + S3$$

$$\gamma (0.8 \% C) \leftrightarrow \frac{\text{Fe}_3\text{C} + \alpha (0.02 \% C)}{\text{La perlite}}$$

- Pont I (1487 °C) : point de la transformation *peritectique* : $L + S1$

$$L + S1 \leftrightarrow S2$$

$$L + \delta (0.8 \% C) \leftrightarrow \gamma (0.16 \% C)$$


3. 5. 3. Les lignes de transformation :

Le digramme métastable se compose des lignes de transformations suivantes :

- Ligne ECF : palier d'équilibre de la transformation eutectique,
- Ligne PSK : palier d'équilibre de la transformation eutectoïde,
- Ligne HIB : palier d'équilibre de la transformation peritectique,
- Ligne ABCD : la ligne liquidus qui caractérise le début de cristallisation du fer δ suivant la ligne AB, du fer γ suivant BC et Fe_3C suivant CD,
- Ligne AH : solidus indiquant la fin de cristallisation du fer δ ,
- Ligne IE : solidus indiquant la fin de cristallisation du fer γ ,
- Ligne AHIECF : solidus, au-dessous de cette ligne toutes les phases sont à l'état solide,
- Ligne GS : caractérise la transformation réversible $\gamma \leftrightarrow \alpha$,
- Ligne GP : caractérise la fin de transformation $\gamma \leftrightarrow \alpha$,
- Ligne SE : caractérise la limite de solubilité du carbone dans le fer γ et également le début de dégagement de la cémentite secondaire $\text{Fe}_3\text{C}^{\text{II}}$,
- Ligne PQ : caractérise la limite de solubilité du carbone dans le fer α et également le début de dégagement de la cémentite tertiaire $\text{Fe}_3\text{C}^{\text{III}}$.

Remarque:

- * Les alliages présentant une teneur en $C \leq 0.02 \%$ (point Q) sont connus sous le nom de « fer techniquement pur »,
- * Les alliages présentant une teneur en $0.02 \% \leq C \leq 0.8 \%$ sont des dits aciers hypoeutectoïde,
- * Les alliages présentant une teneur en $C = 0.8 \%$ sont des dits aciers eutectoïde,
- * Les alliages présentant une teneur en $0.8 \% \leq C \leq 2.14 \%$ sont des dits aciers hypereutectoïde,
- * Les alliages présentant une teneur en $2.14 \% \leq C \leq 4.3 \%$ sont des appelés fontes hypoeutectiques,
- * Les alliages présentant une teneur en $C = 4.3 \%$ sont des fontes eutectiques,
- * Les alliages présentant une teneur en $4.3 \% \leq C \leq 6.67 \%$ sont des fontes hypereutectiques.

3. 6. Composition chimique des aciers

La composition chimique des aciers joue un rôle très important du point de vue mécanique (dureté, limite d'élasticité, charge à la rupture, etc.) que de point de vue physico-chimique (résistance à la corrosion, usure, etc.). Nous allons développer le rôle de quelques éléments :

Silicium (Si) :

Il est nécessaire à la désoxydation en cours d'élaboration. De ce fait, une certaine proportion est fixée sous forme d'oxyde dans les inclusions, la partie non oxydée (et donc en solution solide) participe au durcissement.

Manganèse (Mn) :

Participant aussi à la désoxydation, il fixe en outre le soufre sous forme de sulfure et permet le forgeage et le laminage du métal à chaud. La proportion de Mn qui subsiste en solution solide joue plusieurs rôles : durcissement par effet de solution solide et affinement de la structure (et donc durcissement).

Soufre (S) :

Impureté résiduelle, cet élément est fixé sous forme de sulfures manganèse. Les progrès des procédés sidérurgiques ont permis d'abaisser très sensiblement les proportions présentes dans les aciers.

Phosphore (P) :

Impureté résiduelle, cet élément est présent en solution solide substitution. Il durcit la ferrite et dégrade sa résistance à la rupture fragile.

Par ailleurs, ces aciers de construction métallique peuvent, dans certains cas, recevoir des additions particulières.

Nickel (Ni) :

Il est ajouté pour affiner la structure et améliorer la résistance à la rupture fragile (aciers pour emplois à basses températures).

Cuivre (Cu) :

Il participe au durcissement par effet de solution solide diminue la sensibilité des aciers non alliés à la corrosion atmosphérique (probablement en neutralisant les effets nocifs du soufre).

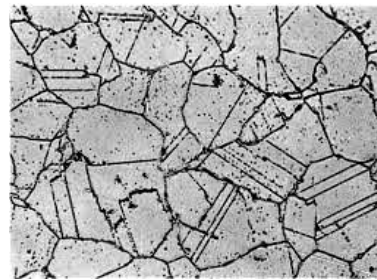
En fin, on doit noter que les aciers de construction métallique sont des aciers qui possèdent leurs caractéristiques d'emploi à la sortie de l'usine du producteur et n'exigent pas l'exécution d'un traitement thermique ultérieur pour les acquérir.

3. 7. Structure des aciers

Selon la composition chimique (teneur en carbone et en éléments d'alliage) et les conditions de chauffage et de refroidissement (traitements thermiques ou thermomécaniques lors de processus de fabrication) les aciers présentent, dans les conditions de mise en œuvre, les structures métallographiques distinctes : en plus de la ferrite, qui est une solution solide du carbone dans le fer α , on trouve la perlite qui est un agrégat de ferrite et de cémentite et la lédédurite qui un agrégat de perlite et de cémentite.

D'autre structure peuvent exister sous certaines conditions, il s'agit de la bainite, la troostite et la martensite.

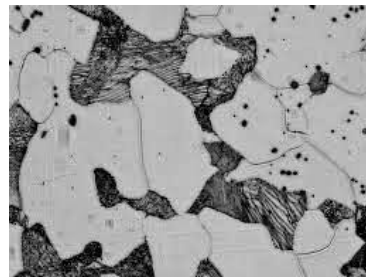
La ferrite



La perlite



La perlite + la ferrite



La martensite

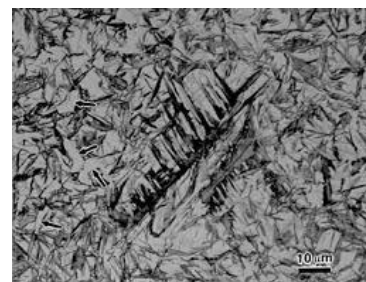


Figure I-15 : Exemple de structures cristallines des aciers

4. Eléments de cristallographie

Afin de mieux comprendre la réactivité des matériaux métalliques et des alliages vis-à-vis de la corrosion, il faut examiner dans un premier temps la structure cristalline de ces derniers puis les propriétés mécaniques qui en découlent.

4. 1. Définition

La cristallographie est la science qui permet de décrire l'architecture des cristaux, c'est-à-dire la répartition des atomes dans l'espace et les lois géométrique qui en fixent leur position.

4. 2. L'état solide

Par rapport à l'état gazeux et l'état liquide, les atomes (molécules) dans l'état solide ont moins de liberté. Leurs mouvements se réduisent à des simples oscillations autour de position d'équilibre. C'est un état dit "condensé".

D'un point de vue structural, on distingue deux sortes de solide :

✓ *Les solides amorphes* : ils sont caractérisés par une répartition désordonnée ou "chaotique" des atomes (molécules) qui le constituent. C'est le cas du verre, la craie, la céramique, etc.

✓ *Les solides cristallins* : ils se présentent sous forme de cristaux et sont caractérisés par un arrangement régulier et périodique, suivant les trois directions de l'espace, des atomes (molécules) qui les constituent. On distingue deux types de solides cristallins :

- solides monocristal : composés d'un seul cristal,
- solides polycristal : composés de plusieurs cristaux, ces solides peuvent être monophasés ou polyphasés.

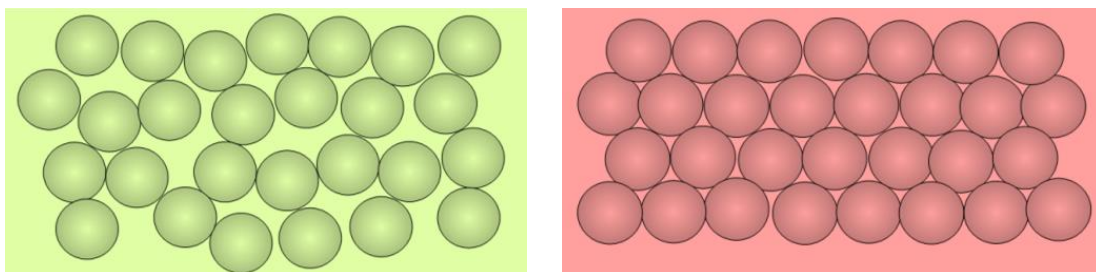


Figure I-16 : Les différents types des solides : amorphe et cristallin.

4. 3. Classification des cristaux

Selon la nature des liaisons des atomes (molécules) constituant les solides cristallins, ces derniers peuvent être classés en quatre grandes classes : Cristaux moléculaires, covalents, ioniques et métalliques.

A. Cristaux moléculaires

Le cristal est formé par une juxtaposition de molécules suivant un arrangement géométrique déterminé : eau (glace), CO₂ (carboglance), etc. La cohésion des cristaux est assurée par les forces de Van der Waals et par les liaisons hydrogène.

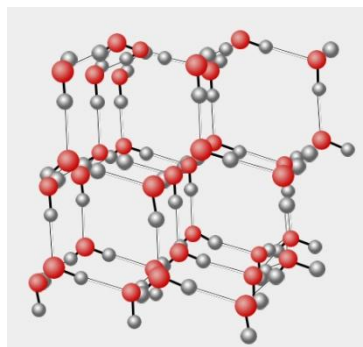


Figure I-17 : Disposition des molécules d'eau dans un cristal de glace

B. Cristaux covalents

Ces cristaux sont directement formés par des atomes, sans que ceux-ci soient regroupés en molécules. Les atomes sont liés directement entre eux par un réseau de liaisons covalentes (molécules gigantesque). C'est le cas du diamant et graphite.

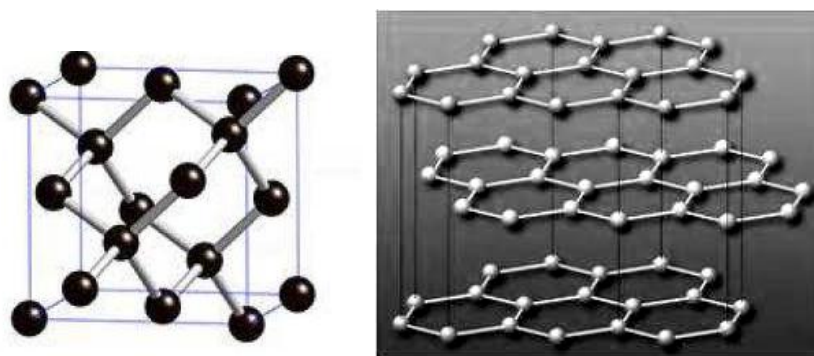


Figure I-18 : Disposition des atomes du carbone dans un cristal de diamant et de graphite.

C. Cristaux ioniques

C'est un assemblage d'ions positifs et négatifs des composés de très fort caractère ionique. La cohésion du cristal est assurée de telle façon que l'attraction électrostatique entre les ions de signes opposés soit supérieure à la répulsion entre les ions de même signe (ex : NaCl, CaF₂).

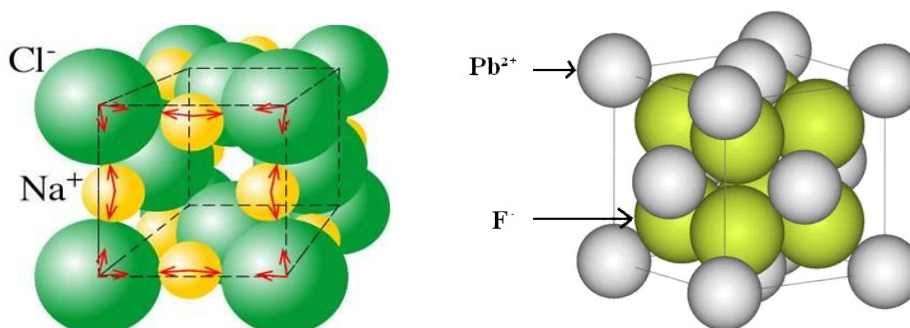


Figure I-19 : Exemple de cristaux ioniques : chlorure de sodium (NaCl) et fluorure de plombs (PbF₂).

D. Cristaux métalliques (catégorie des métaux)

Un modèle très facile de la liaison métallique repose sur l'idée de la mise en commun de tous les électrons de valence entre les atomes du métal. Les atomes de faible électronégativité (métaux) perdent tous leurs électrons de valence et deviennent des ions positifs qui constituent l'ossature du cristal, baignant dans le gaz d'électrons libres.

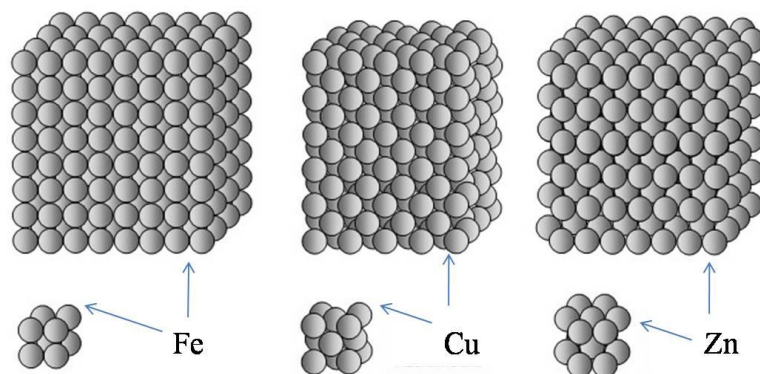


Figure I-20 : Exemple de cristaux métalliques (Fer, Cuivre et Zinc).

4. 4. Réseau cristallin

Un monocristal géométriquement parfait est un ensemble d'atomes (ions) régulièrement repartie dans l'espace. Pour décrire commodément cet arrangement on définit un réseau cristallin imaginaire par un ensemble de nœuds à partir d'une maille élémentaire qui fixe la périodicité tridimensionnelle de répétition d'un motif élémentaire.

4. 4. 1. La maille

Une maille élémentaire est définie par trois vecteurs a , b , c et trois angles α , β , γ . La maille élémentaire est dite "simple" si elle contient des nœuds uniquement aux huit sommets. Elle est dite "multiple" si elle contient, en plus des nœuds aux sommets, des nœuds sur sa surface ou dans son volume.

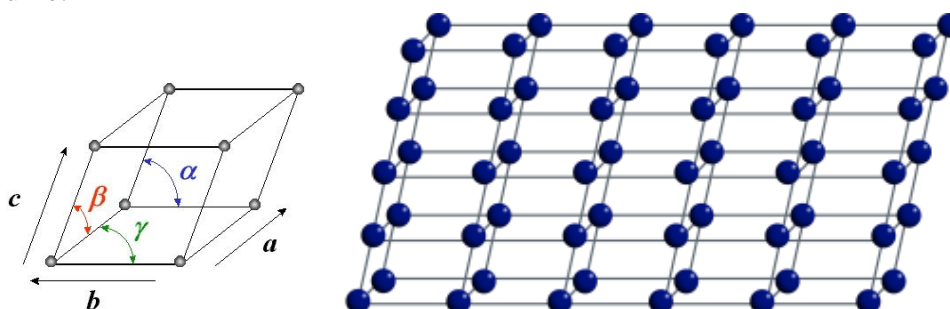


Figure I-21 : Maille cristalline et réseau cristallin.

4. 4. 2. Le motif

C'est la petite entité discernable qui se répète périodiquement. Pour un cristal, à l'échelle microscopique, est une particule (atome, ion ou molécule).

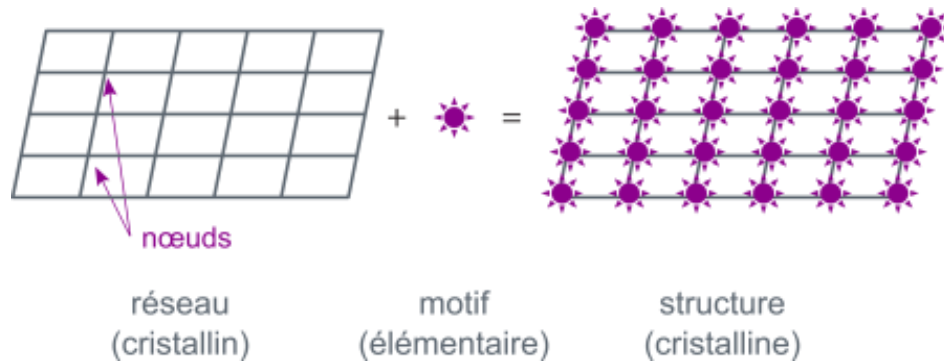


Figure I-22 : Le motif cristallin.

Une structure cristalline est donc parfaitement définie par la connaissance du réseau cristallin (a , b , c) et du motif élémentaire. Tous les réseaux cristallins peuvent être décrits à partir de sept mailles élémentaires qui définissent les sept systèmes cristallins :

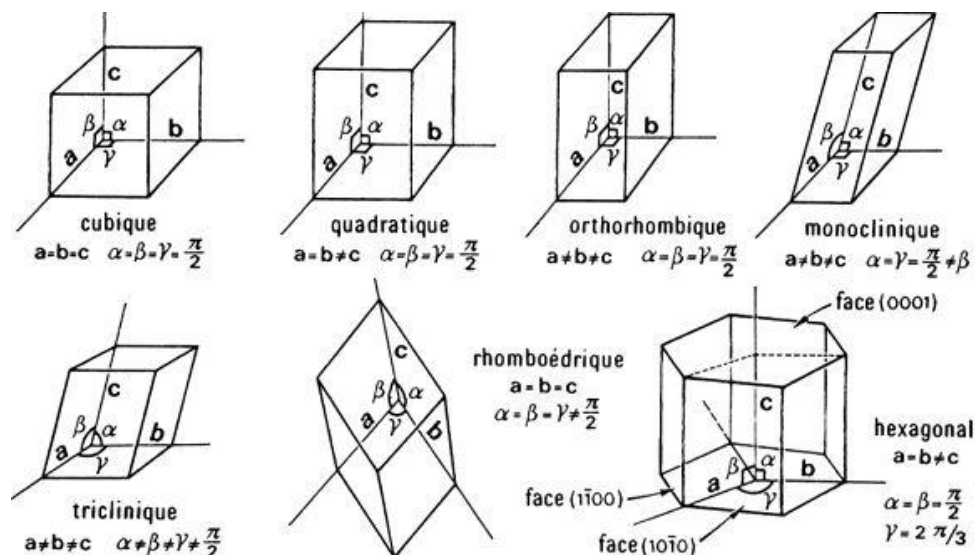


Figure I-23 : Les sept systèmes cristallins.

4. 4. 3. Réseaux de Bravais :

A partir des mailles préemptives des sept systèmes cristallins, on peut trouver tous les réseaux ayant la symétrie maximale du système. Ils s'obtiennent en ajoutant des nœuds au centre des faces ou au centre de la maille. Il en découle les modes de réseau suivants :

- *Mode primitif* : noté N ou P, il contient un motif par maille :
- *Mode centré* : noté I, il contient deux motifs par maille :
- *Mode base centrée* : noté A, B ou C, il contient deux motifs cristallins :
- *Mode face centrée* : noté F :

L'association de ces modes aux sept systèmes cristallins donne les quatorze réseaux de Bravais.

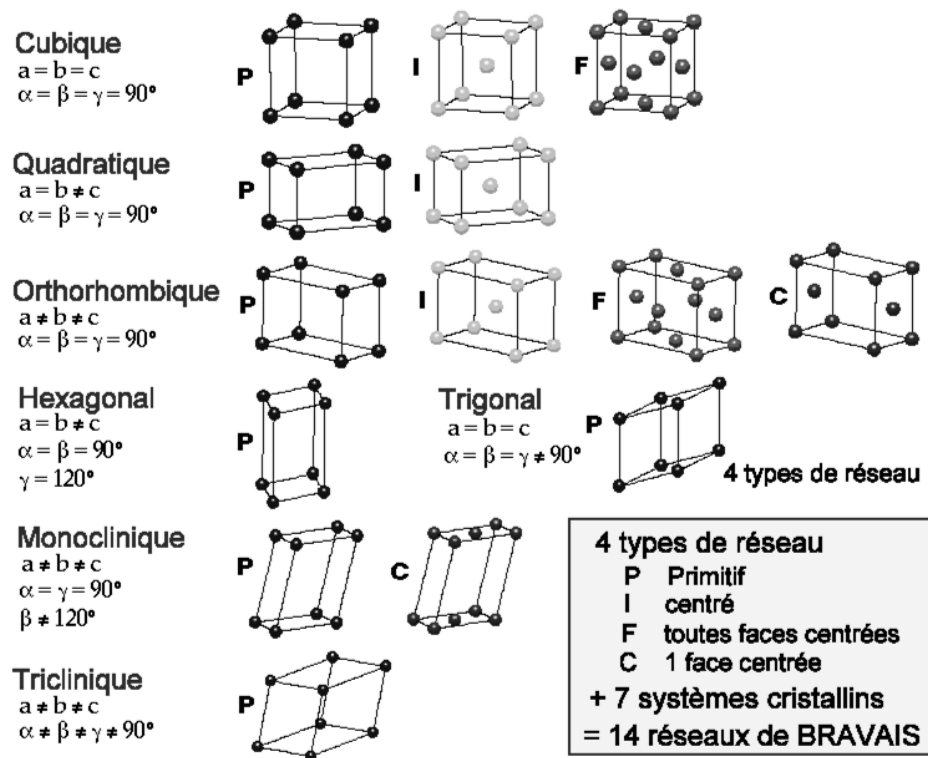


Figure I-24 : Les quatorze réseaux de Bravais.

4. 5. Plans cristallographiques (Indices de Millers)

On appelle plan cristallographique un plan qui passe par trois nœuds non alignés. La position d'un plan cristallographique est définie par les indices de Miller (hkl) qui représentent trois nombres entiers inversement proportionnels aux segments axiaux tranchés (coupés) par le plan considéré. Sur les axes des coordonnées les indices négatifs sont représentés par des barres au-dessus de l'indice.

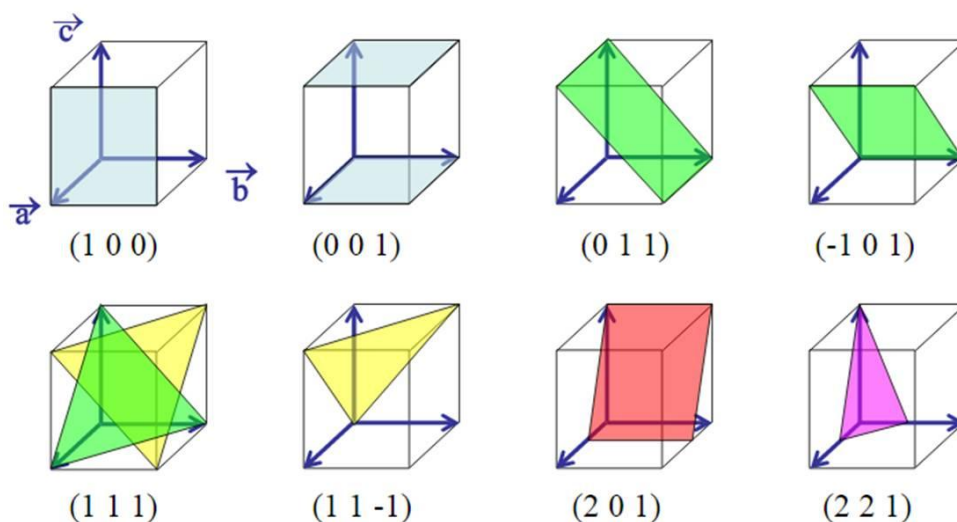


Figure I-25 : Indices de Miller (h,k,l) de plans cristallographiques du réseau cubique.

NB :

Un ensemble de plan parallèles constituent une famille de plans désignée par {h k l}

4. 6. Directions (droites) cristallographiques

On appelle direction cristallographique une droite passant par deux nœuds du réseau. Si on suppose qu'elle passe par l'origine, on peut la désigner par les coordonnées (U.V.W) du nœud le plus proche de l'origine.

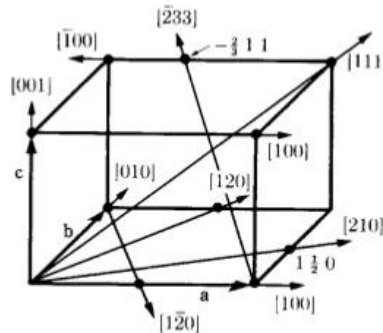


Figure I-26 : Directions cristallographiques.

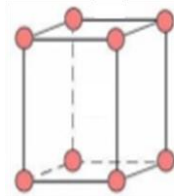
4. 7. Structure des cristaux métalliques

4. 7. 1. L'empilement

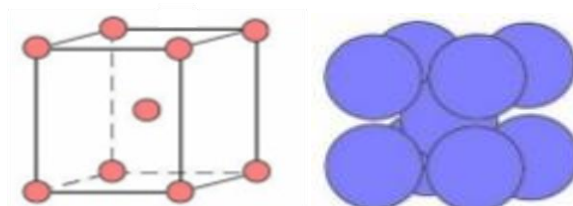
La structure des cristaux métalliques obéit à un principe de remplissage, aussi compacte que possible, de l'espace. Dans un plan il n'existe qu'une seule possibilité d'arrangement compact.

A. Structures dérivées d'empilement non compact (AA) :

A- Cubique simple (CS) :

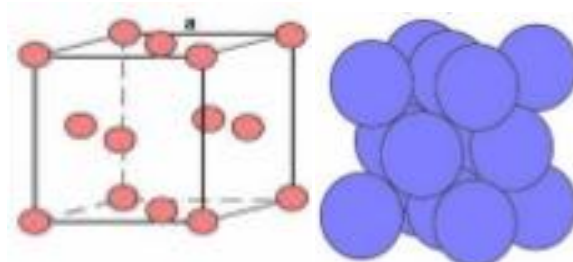


B- Cubique centré (CC) :

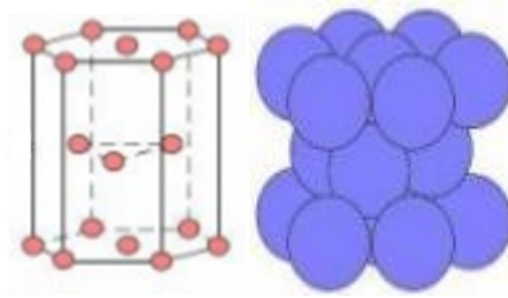


B. Structures dérivées d'empilement compact (AA) :

A - Cubique à face centrée (CFC) :



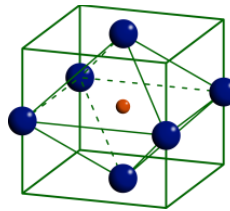
B – Hexagonale compact (HC):



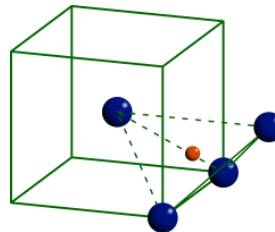
4. 7. 2. Les sites

Dans les empilements compacts (assemblage triangulaire des sphères) 74% de l'espace est occupé par les atomes et 26% constitue le vide qu'on appelle "sites", on distingue :

- Les sites octaédriques



- Les sites tétraédriques



4. 8. Cristaux réels (défauts cristallins)

Les cristaux parfaits formés par la répétition périodique d'une maille élémentaire sont des cristaux idéaux. Les cristaux réels ont des structures qui diffèrent, au moins localement, de cet arrangement périodique car ils sont le siège de défauts de différentes natures.

Ces défauts peuvent être sans dimension (défauts ponctuels), à une dimension (dislocations), à deux dimensions (joints de grains, fautes d'empilement, mâcles) ou à trois dimensions (précipités, inclusions).

Certaines propriétés des matériaux dépendent essentiellement de la structure et très peu des défauts (module d'Young, coefficient de dilatation linéique, propriétés magnétiques et ferroélectriques). D'autres, en revanche, sont fortement influencées par la nature et la concentration des défauts qu'ils contiennent (comportement sous contrainte, phénomène de diffusion et traitement thermique, conductibilité électrique, etc.)

A – Les défauts ponctuels

Ce sont des défauts sans dimension qui ont une taille de l'ordre de la distance interatomique. Il existe trois types de défauts ponctuels : les lacunes, les interstitiels et les atomes en substitution, comme cela est décrit sur le schéma suivant.

La présence de défauts ponctuels entraîne une distorsion locale du réseau cristallin et engendre un champ de contrainte élastique dans un volume du cristal supérieur à celui du défaut lui-même.

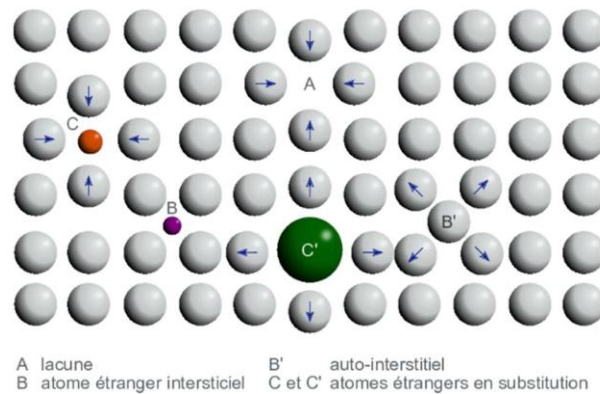


Figure I-27 : Défauts ponctuelle dans un cristal.

A – Les défauts linéaires

Lorsque l'on déforme un cristal au delà de son domaine élastique, on voit apparaître à sa surface des lignes appelées traces de glissement. Ces traces correspondent à de petites marches qui traduisent le glissement des plans cristallins les uns par rapport aux autres. Elles sont la manifestation du mouvement, sous l'effet des efforts mécaniques, de défauts linéaires présents dans le cristal : *les dislocations*.

A- 1- Les défauts unidimensionnels :

Il s'agit de glissements de plan cristallographiques les uns par rapport aux autres, ces glissement sont appelés « dislocations ». Il existe deux types de dislocations droites : les dislocations coin et les dislocations vis.

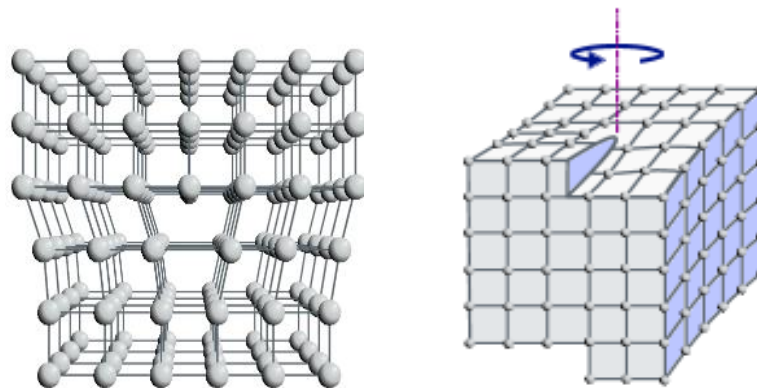


Figure I-28 : Géométrie de la dislocation : coin et vis.

A- 2- les défauts bidimensionnels :

Il s'agit des joints de grains, qui correspondent aux régions où les différents grains sont en contact, des défauts d'empilement et des plans de macles.

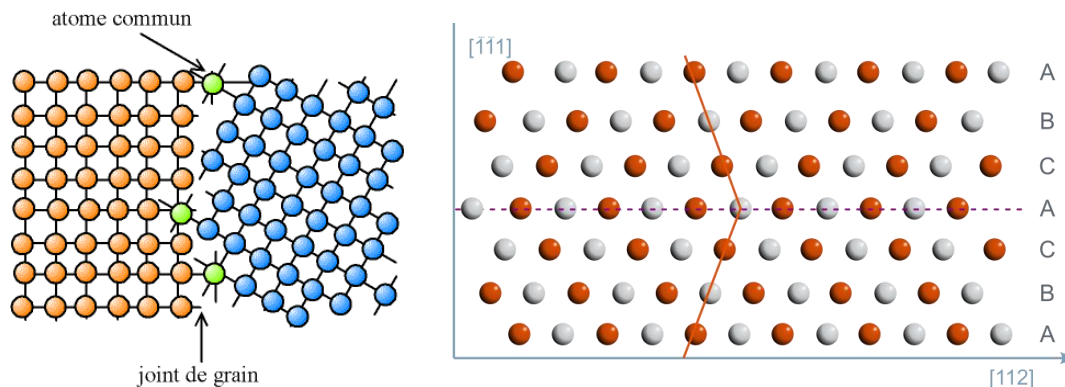


Figure I-29 : Défauts bidimensionnels : joint de grains et macles.

A- 3- Les défauts tridimensionnels

Le remplacement d'une partie du cristal par un volume d'un composé différent est considéré comme un défaut tridimensionnel. Ce composé "étranger" peut différer du cristal par sa nature chimique et/ou cristallographique et peut être soit un précipité soit une inclusion.

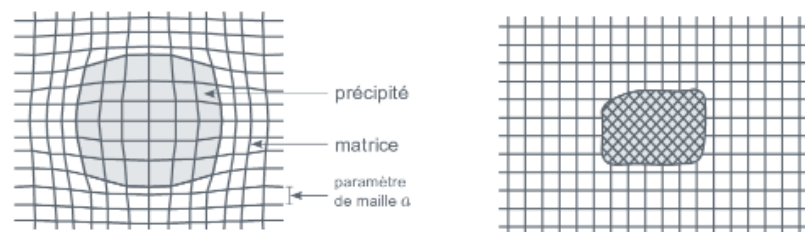


Figure I-30 : Défauts Tridimensionnels : précipité cohérent et précipité incohérent.

4. 9. Détermination expérimental des structures cristallines

Les techniques permettant de déterminer les structures cristallines des métaux sont la diffraction X, des électrons ou de neutrons.

Les RX sont des ondes électromagnétiques caractérisées par une longueur d'onde voisine de 0.1 nm. Lorsqu'un atome est soumis à des rayons X, il diffuse de façon cohérente une partie de ce rayonnement dans toutes les directions. La condition particulière pour laquelle les ondes diffractées seront en phase est la suivante :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Avec :

λ est : longueur d'onde du faisceau incident, θ est l'angle d'incidence, d est la distance entre deux plans parallèles consécutifs appartenant à la même famille.

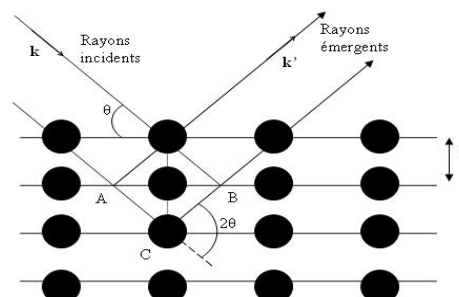


Figure I-31 : Diffraction des RX par des plans atomiques parallèles.

Chapitre II

Thermodynamique de la corrosion électrochimique

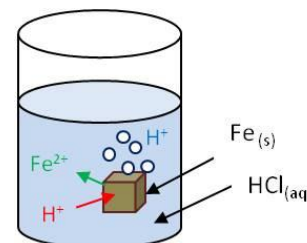
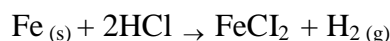
1. Introduction

La corrosion électrochimique (humide) est le mode de corrosion le plus fréquent. Elle est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant.



Exemple :

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



2. Définitions

Oxydation :

C'est une perte d'électron : $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^{-}$

Réduction :

C'est un gain d'électron : $\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \text{Fe}$

Oxydant (Ox) :

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

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

- Les protons solvates.
- L'oxygène dissous.

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

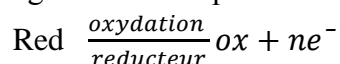
- Les cations métalliques oxydants : Cu^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} , etc.
- Les anions oxydants : NO_2^{-} , NO_3^{-} , CrO_4^{2-} , OCl^{-} , etc.
- Les gaz dissous oxydants : O_3 , Cl_2 , SO_3 , etc.

Réducteurs (Red) :

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

Réaction d'oxydoréduction (Redox) :

Sur la base des définitions précédentes, une réaction entre un agent oxydant et un agent réducteur consiste en un échange d' e^{-} cédés par le réducteur à l'oxydant.



L'oxydant et le réducteur constituent le couple « Ox/Red »

- ✓ Ox : Oxydant, c'est la forme oxydée du couple Ox/Red,
- ✓ Red : Réducteur, c'est la forme réduite du couple Ox/Red.

Les réactions d'oxydoréduction correspondent à un transfert d'électron, ce sont des réactions électrochimiques

Nombre d'oxydation (n.o.) :

Le nombre d'oxydation (n.o.) appelé aussi degré d'oxydation est égale à la charge électrique que prendrait l'élément dans une combinaison si tous les électrons de liaison étaient attribués aux atomes les plus électronégatifs.

C'est une grandeur algébrique, positive ou négative, notée en chiffre romaine. Il caractérise l'état d'oxydation d'un élément.

Exemple :

Dans la molécule CuO : n. o. (Cu) = II, n.o. (O) = -II . et on écrit : $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}^{-\text{II}}$

Dans la molécule ZnCl_2 : n. o. (Zn) = II, n.o. (Cl) = -I . et on écrit : $\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cl}^{-\text{I}}$

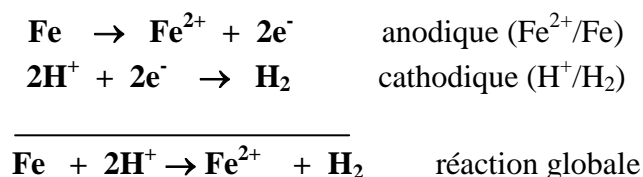
NB :

- le n.o. pour un atome isolé (non lié) est nul : Fe, Cu, Cl, etc.
- le n.o. pour un corps simple est nul : H_2 , Cl_2 , O_2 , S_8 , etc.
- le n. o. d'un ion simple est égale à sa charge : Al^{+3} (III), Cl^{-1} (-I), etc.
- la somme des n.o. d'une molécule neutre est nulle, AgCl : $\text{Ag}(\text{I}) + \text{Cl}(-\text{I}) = 0$
- la somme des n.o. d'un ions polyatomique est égale à sa charge, OH^- : $\text{O}(-\text{II}) + \text{H}(\text{I}) = -\text{I}$

Réactions partielles :

Toute réaction redox se compose de deux réactions partielles :

- Réaction partielle d'oxydation ou réaction anodique.
- Réaction partielle de réduction ou réaction cathodique.

Exemple :

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

Loi de faraday :

Dans une réaction électrochimique, lorsque n_i moles d'un métal sont oxydées, une charge électrique proportionnelle (q) passe à travers l'interface métal (électrode) – électrolyte.

$$Q = n F n_i [C]$$

F est la constante de faraday (96 485 C/mol)

Le nombre de charge (n) adimensionnel, exprime le coefficient stœchiométrique des e^- dans l'équation de la réaction anodique.

Exemple : pour la réaction : $\text{Fe}^{2+} + 2 e^-$ n = 2

En dérivant l'équation ci-dessus par rapport au temps, on obtient l'expression usuelle de la loi de faraday de l'intensité du courant électrique.

$$I = \frac{dQ}{dt} = nF \frac{dni}{dt} [A]$$

Le rapport $\left(\frac{dni}{dt}\right)$ exprime la vitesse de réaction en mol/sec.

La loi de faraday exprime donc que la vitesse d'une réaction d'électrode est proportionnelle à l'intensité du courant électrique à travers l'interface électrode/électrolyte.

Electrode :

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

Conducteur électronique : (isolant ionique)

Laisse passé le courant sans subir de modifications chimiques, les porteurs de charges électronique sont les e^- . La conductivité varie au sens inverse de la t^o

Conducteur ionique (isolant électronique)

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

Exemple :

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

Le mot électrolyte est aujourd'hui synonyme de milieu conducteur ionique.

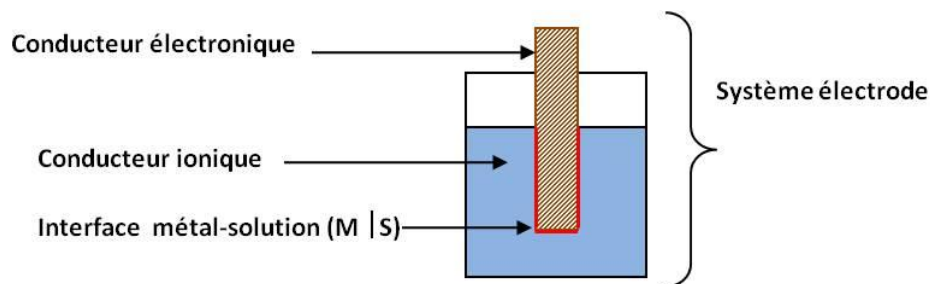


Figure II-1 : Système électrode.

3. La cellule électrochimique

Le potentiel d'électrode absolu n'est pas mesurable, cependant on peut, en associant deux interfaces électrode|électrolyte, mesurer un potentiel d'électrode relatif. Pour ce faire, on réalise « une cellule électrochimique ».

Une cellule électrochimique est constituée par l'association de deux interfaces : électrolyte1|électrolyte 2 et métal 1|métal 2. De plus, les deux électrolytes sont reliés par une jonction électrolytique (membrane, pont ionique, verre fritté, etc.) permettant le passage des ions d'un compartiment à l'autre.

La cellule électrochimique peut en effet fonctionner soit comme générateur d'énergie électrique (cellule voltaïque) soit comme récepteur (cellule électrolytique).

3. 1. Cellule galvanique

Lorsqu'une cellule électrochimique, de tension U non nulle est connectée à un circuit extérieur de résistance R non infinie, on observe le passage d'un courant électrique d'intensité :

$$I = \frac{U}{R} \text{ (A)}$$

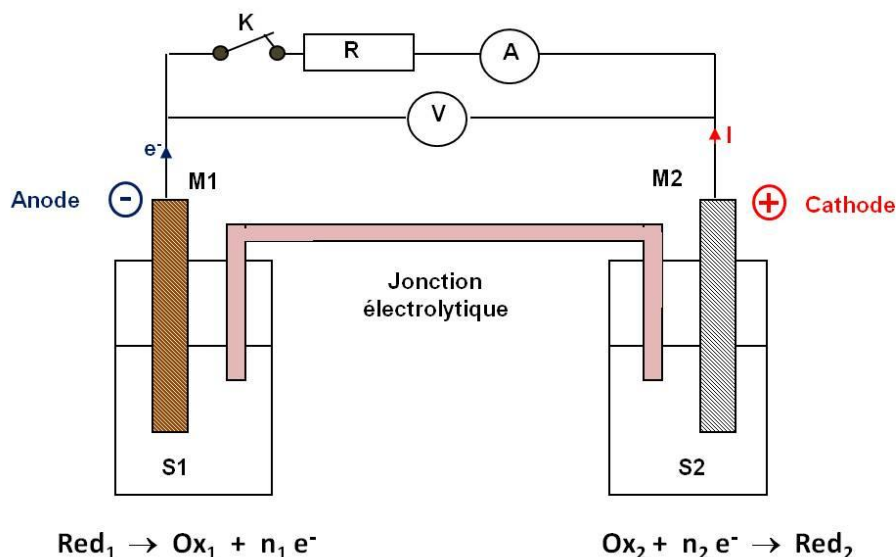


Figure II-2 : Cellule galvanique.

Du point de vue fonctionnement de la cellule galvanique, on observe la réduction du côté du potentiel le plus élevé (réduction de Ox_2 , meilleur oxydant que Ox_1) et l'oxydation du côté du potentiel le plus faible (oxydation de Red_1 meilleur réducteur que Red_2). Ainsi, le compartiment (1) cède des électrons et le compartiment (2) en capte. Les réactions se déroulent dans le sens spontané ($\Delta G < 0$), l'énergie chimique dans ce cas est convertie en énergie électrique.

Conventionnellement on appellera *cathode* le pôle positif (+), et le pôle où se produit l'oxydation représentera l'*anode* c'est le pôle négatif (-).

La fermeture du circuit requiert le passage d'ions entre les deux compartiments au moyen de la jonction électrolytique (pont ionique, membrane, etc.) afin de maintenir l'électroneutralité de la solution.

La cellule galvanique peut être schématisée par l'écriture symbolique suivante :



Il existe plusieurs exemples de cellules galvaniques, les plus courantes sont :

- la pile Daniell,
- la pile Leclanché (Saline),
- la pile alcaline,
- la pile à combustible, etc.

3. 2. Cellule électrolytique :

Dans ce type de cellule, le sens des réacteurs est l'inverse de ce qu'il était dans la cellule galvanique. Grâce au générateur de tension extérieur, on impose le sens de déplacement des e^- pour permettre la réduction du moins bon oxydant (Ox_1) et l'oxydation du moins bon réducteur (Red_2) ; autrement dit réaliser les réactions chimiques dans le sens non spontané ($\Delta G > 0$). L'énergie électrique est donc transformée en énergie chimique.

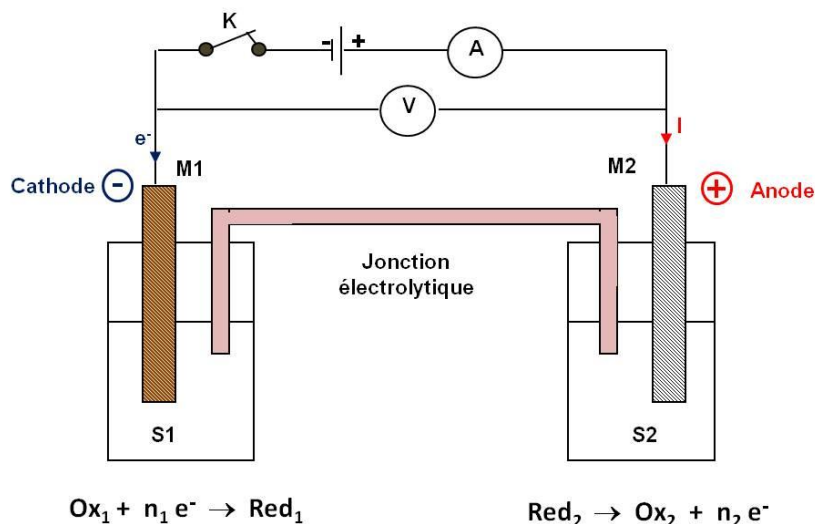


Figure II-3 : Cellule électrolytique.

On remarque que les deux compartiments jouent des rôles inversés par rapport au cas de la cellule galvanique : anode pour le pôle positif, cathode pour le pôle négatif.

Parmi les applications les plus importantes des cellules électrolytiques on cite :

- Elaboration des métaux de haute pureté : Cu, Zn Ni (en solution aqueuse), Al, Na, Mg (en sel fondu).
- Synthèse en chimie organique.
- Raffinage électrolytique des métaux.
- Protection contre la corrosion : électrodéposition de couches minces de Zn, Cu, Ni, etc. à la surface des pièces métalliques.

Remarque :

Il existe un troisième type de cellule électrolytique. Il s'agit des accumulateurs. Ce sont des cellules qui peuvent fonctionner à la fois dans le sens galvanique (lors de la décharge de l'accumulateur) et dans le sens électrolytique lors de la recharge :

- Sens galvanique → décharge de l'accumulateur,
- Sens électrolytique → recharge de l'accumulateur.

L'exemple le plus courant des accumulateurs est celui au plomb qui est largement utilisé dans l'industrie automobile ($\ominus \text{Pb} \mid \text{PbSO}_4 \parallel \text{H}_2\text{SO}_4 \parallel \text{PbSO}_4 \mid \text{PbO}_2 \mid \text{Pb} \oplus$).

3. 3. Etudes des piles

Les piles sont des générateurs d'énergie qui délivrent de l'électricité. Durant leur fonctionnement, une réaction redox a lieu, au cours de laquelle des e^- s'échangent. Cette réaction est spontanée. Les piles sont caractérisées par leur force électromotrice (f.e.m).

3. 3. 1. La pile Daniell

La pile Daniell, dont le seul intérêt est pédagogique, est fondée sur la réaction d'oxydation de Zn par les ions Cu^{2+} . Elle permet de comprendre en détaille le fonctionnement d'une pile.

La pile Daniell est composée de deux compartiments séparés par une jonction permettant le passage des ions (ex : paroi poreuse). Le compartiment de droite comporte une électrode de cuivre plongeant dans une solution de CuSO_4 (1M) ; à gauche une électrode de zinc plongeant dans une solution de ZnSO_4 (1M). Les couples redox considérés sont : $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}$.

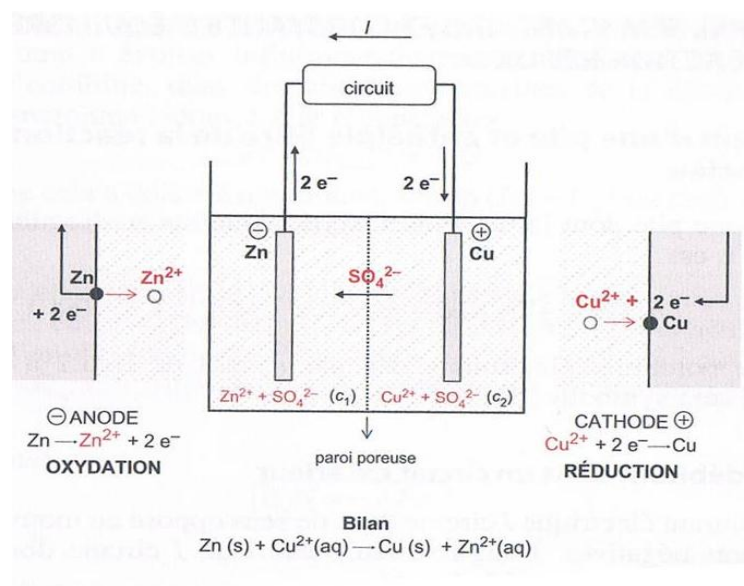


Figure II-4 : Schéma d'une pile Daniell.

Lorsque la pile débite on observe que :

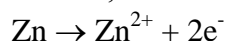
- Le pôle positif de la pile est l'électrode de cuivre (cathode), le pôle négatif est l'électrode de zinc (anode),
- L'électrode de Zn se dissout : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Du cuivre métallique qui se dépose sur l'électrode de cuivre : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
- Le bilan chimique du fonctionnement de la pile est le même que celui par voie chimique directe $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ mais ici les deux demi-réactions (oxydation Zn et réduction Cu^{2+}) ont lieu séparément.
- De façon concomitante, les deux électrons circulent dans le circuit extérieur du zinc vers le cuivre et un ion SO_4^{2-} traverse la paroi poreuse de façon à maintenir l'électroneutralité des deux solutions.
- La pile Daniell est représentée par le symbole : $(\ominus \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu} \oplus)$
- Pour une concentration en espèces ioniques Zn^{2+} et Cu^{2+} égales à 1M, la force électromotrice de la pile Daniell est de 1.1V

3. 3. 2. La pile saline (Leclanché)

La pile Leclanché est un modèle ancien, mais toujours utilisé dans les applications grand public en raison de son faible coût. Elle a été inventée par Georges Leclanché en 1867 puis perfectionnée en 1876.

Dans ce type de pile les deux couples redox qui interviennent principalement sont Zn^{2+}/Zn et $\text{MnO}_2/\text{Mn}_2\text{O}_3$ (on peut utiliser également le couple $\text{MnO}_2/\text{MnOOH}$).

Au pôle négatif, qui joue un rôle d'anode, le zinc Zn est oxydé en ions zinc Zn^{2+} :



Au pôle positif, qui joue le rôle de cathode, l'oxyde de manganèse MnO_2 est réduit en oxohydroxyde de manganèse MnO(OH) :

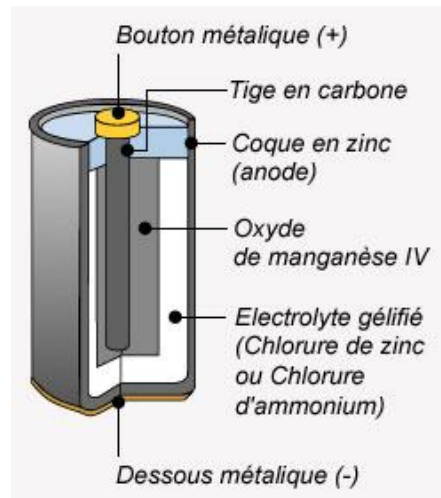
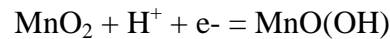


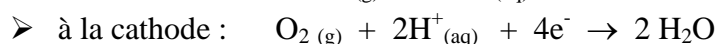
Figure II-5 : Schéma d'une pile Leclanché (saline).

La force électromotrice de la pile saline est de 1.5V, l'énergie massique est de l'ordre de 80 Wh/kg

3. 3. 3. La pile à combustible

Une pile à combustible vise à transformer directement l'énergie chimique en énergie électrique de façon continue par apport de combustible (hydrocarbures, méthanol, propane, dihydrogène, etc.).

Dans la pile à combustible utilisant le dihydrogène et le dioxygène, les réactions sont inverses de celles intervenant lors de l'électrolyse de l'eau.



La réaction globale s'écrit : $2\text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

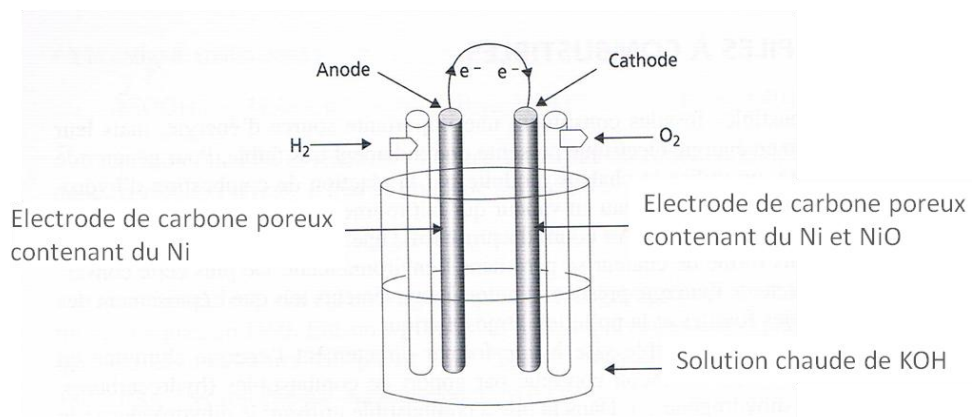


Figure II-6 : Schéma d'une pile à combustible.

Remarque :

La réaction cathodique (réduction du dioxygène) nécessite l'utilisation de catalyseur tel que le nickel, l'argent, des oxydes de métaux de transition, des métaux nobles, ce qui peut augmenter le coût d'exploitation de ce type de pile.

4. Interface métal/solution : notion de la double couche électrochimique

Les métaux ont une constitution atomique instable qui permet aux atomes périphériques, dès que le métal (M) de valence (n) est plongé dans une solution électrolytique, de passer en solution sous forme de M^{n+} , les e^- restent à la surface du métal. Ainsi, un équilibre électrique s'établit à l'interface entre les ions et les électrons. On dit que l'interface M|S est polarisée c'est-à-dire qu'il existe un excès de charges positives d'un côté de l'interface et un excès de charges négatives de l'autre côté.

- Si la polarisation de l'interface M|S conduit à un transfert de charges électriques, c'est-à-dire une conversion chimique d'une espèce Red en Ox ou l'inverse, on parle d'un processus *faradique*, il suit la loi de Faraday;
- Si la polarisation n'entraîne pas une conversion chimique de Red en Ox ou l'inverse, le processus est dit non *faradique*.

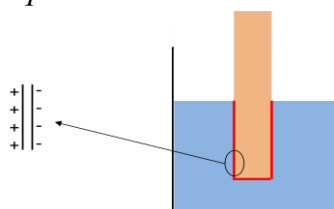


Figure II-7 : Interface métal-solution.

La répartition des charges au niveau de l'interface M|S est connue sous le nom de la *double couche électrochimique (DCE)*, elle est similaire à un condensateur électrique. La charge surfacique du métal est compensée par des ions présents en solution afin de conserver l'électroneutralité du système :

$$q_m + q_s = 0$$

Il est à noter que la répartition des charges est la conséquence de la différence de potentiel ($\phi_M - \phi_S$) qui correspond à la différence entre les potentiels internes des phases métal/solution.

4. 1. Modélisation de la double couche électrochimique

Afin de mettre en évidence la structure de la double couche électrochimique, c'est-à-dire la répartition des charges de part et d'autre de l'interface en fonction de la ddp ($\phi_M - \phi_S$), différents modèles ont été proposés :

A - Modèle de Helmholtz :

Il s'agit d'un modèle très simple, dans lequel l'excès de charges du côté de l'électrolyte est réparti de manière uniforme en vis-à-vis de celui du métal à une distance (X_H) de l'interface. L'interface se comporte alors comme un condensateur plan.

La principale limitation de ce modèle, c'est qu'il ne fait intervenir ni la concentration de l'électrolyte ni la tension inter-faciale dans l'expression de la capacité de la double couche (C_{dc}).

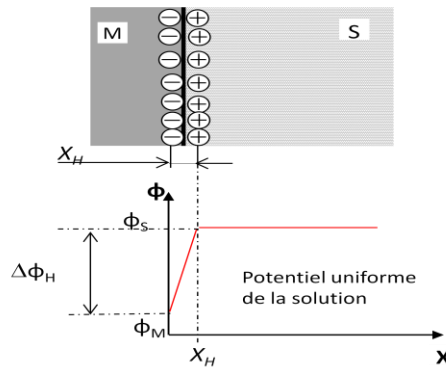


Figure II-8 : Le modèle de Helmotz.

B- Modèle de Gouy-Chapman :

Ce modèle, proposé en 1913 par Gouy et Chapman, considère que l'excès de charges du côté de l'électrolyte se répartit dans une certaine zone de l'espace dont l'épaisseur caractéristique l_D est appelée longueur de Debye. A la différence du modèle de Helmholtz, ce modèle prévoit une double couche diffuse.

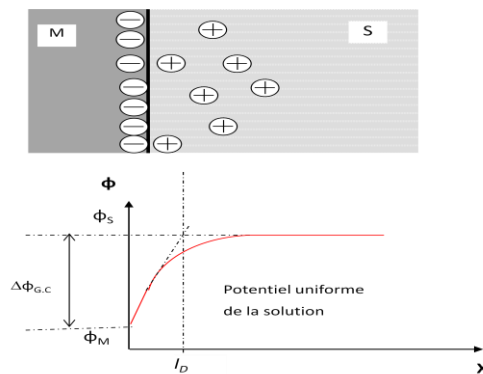


Figure II-9 : Le modèle de Gouy-Chapman.

C - Modèle de Stern :

Ce modèle peut être considéré comme une combinaison des deux modèles précédant. Il postule l'existence d'une couche compacte à l'interface (type Helmotz) ainsi qu'une couche diffuse (type Gouy-Chapman) au-delà de la couche compacte jusqu'à la zone du potentiel uniforme de la solution.

La différence de potentiel entre le métal et la solution comprend deux termes : $\Delta\phi_H$ dû à la couche de Helmholtz et $\Delta\phi_{G.C}$ dû à l'effet d'une couche diffuse : $\Delta\phi_{M|S} = \Delta\phi_H + \Delta\phi_{G.C}$

La capacité de la double couche dans ce cas sera égale à : $\frac{1}{C_{dc}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{G.C.}}$

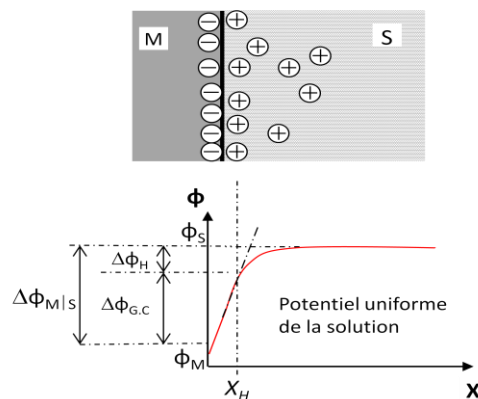


Figure II-10 : La modèle de Stern.

5. Thermodynamique des réactions de corrosion

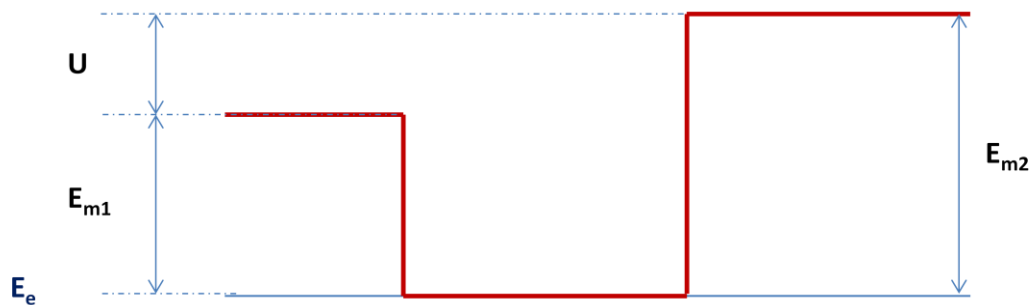
La question qui se pose est la suivante : dans quelles conditions thermodynamiques un métal donné peut-il se corroder ?

La réponse à cette question nécessite l'étude des équilibres chimiques et électrochimiques pour pouvoir comprendre et qualifier les phénomènes de corrosion :

5. 1. Potentiel d'équilibre d'une électrode (potentiel réversible)

Le potentiel d'équilibre (E_{eq}) est le potentiel que prend un métal ou une électrode par rapport à la solution de l'un de ses sels. Appelé aussi potentiel réversible (E_{rev}), il présente la différence de potentiel (d.d.p.) électrique entre le métal et la solution ($\phi_M - \phi_S$).

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



$$\left. \begin{array}{l} E_{m1} : \text{potentiel électrique du} \\ E_{m2} : \text{Potentiel électrique du} \end{array} \right\} \quad U = (E_{m2} - E_{m1}) \quad \begin{array}{l} \text{métal } M_2 \\ \text{métal } M_2 \end{array}$$

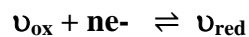
U représente la tension mesurée aux bornes de la pile formée par les deux métaux. Cette mesure ne donne aucune information sur les différences de potentiel aux interfaces $M_1|S$ et $M_2|S$.

Le potentiel d'équilibre d'une électrode peut être calculé par l'équation de Nernst basée sur la thermodynamique électrochimique des réactions de corrosion.

5. 1. 1. Calcul du potentiel d'électrode à l'équilibre : Equation de Nernst

Cette équation s'applique à une réaction d'électrode en équilibre. Elle sert à calculer son potentiel réversible à partir du potentiel standard, en fonction des activités chimiques et de la température.

Soit l'équilibre redox suivant :



Lorsque cette réaction s'effectue spontanément son enthalpie libre diminue :
Pour un équilibre chimique on a :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \Pi a_k^{v_k}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{red}^{v_{red}}}{a_{ox}^{v_{ox}}} \dots \dots \dots (1)$$

A l'équilibre :

$$\Delta G = 0 \rightarrow \Delta G^\circ = - RT \ln \frac{(a_{red}^{v_{red}})_{eq}}{(a_{ox}^{v_{ox}})_{eq}} = - RT \ln K$$

Pour un équilibre électrochimique on a :

$$\Delta G = - nFE \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta G^\circ = - nFE^\circ \dots\dots\dots (3)$$

La combinaison des équations (1), (2) et (3) donne :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}^{v_{red}}}{a_{ox}^{v_{ox}}}$$

$$\boxed{E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}^{v_{ox}}}{a_{red}^{v_{red}}}}$$

C'est l'équation générale de Nernst pour un système redox en équilibre

Avec :

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

E° : potentiel standard associé en (V),

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

T : température absolue (K),

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

n : la valence (nombre d'électrons échangés)

a_{ox} et a_{red} : activités chimique des espèces oxydante et réductrice (pour une espèce ionique :

a = [], pour un gaz : a = p_i, pour un solide : a = 1).

En général, l'équation de Nernst est écrite sous sa forme numérique suivante :

Pour des espèces ioniques et pour T = 298.15K, R = 8.314 J.mol⁻¹ K⁻¹ et ln = 2.3 log :

$$\boxed{E_{rev} = E^\circ + \frac{0.059}{n} \ln \frac{[ox]_{ox}^{v_{ox}}}{[red]_{red}^{v_{red}}}}$$

Remarque :

✓ On remarque l'équilibre de ce système redox correspond à une valeur définie du rapport $\frac{[ox]}{[red]}$ à laquelle correspond une valeur de E_{rev}

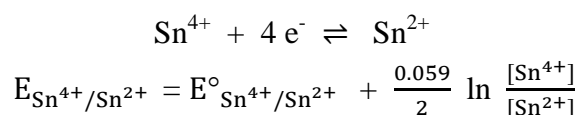
✓ Lorsque ce rapport est supérieur à la valeur d'équilibre le système évolue dans le sens direct (réduction de Ox),

✓ Lorsque ce rapport est inférieur à la valeur d'équilibre le système évolue spontanément dans le sens inverse (oxydation de Red),

✓ La quantité des réactifs et des produits ne sont pas les seuls paramètres qui influent sur l'évolution du système, on peut aussi jouer sur le potentiel.

A – Quelques exemples d'expression du potentiel de potentiel réversible :

1- Couple formé de deux espèces ioniques simple, Sn⁴⁺/Sn²⁺ :



2- couple formé d'un métal et de ses ions, Al^{3+}/Al :

$$Al^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons Al$$

$$E_{Al^{3+}/Al} = E^\circ_{Al^{3+}/Al} + \frac{0.059}{3} \ln [Al^{3+}]$$

3- Couple formé d'un gaz et d'une espèce ionique, H^+ / H_2 :

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

$$E_{H^+/H_2} = E^\circ_{H^+/H_2} + \frac{0.059}{2} \ln \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

4- Si la demi-réaction fait intervenir des ions H_3O^+ ou OH^- , leur concentration intervient dans l'expression du potentiel.

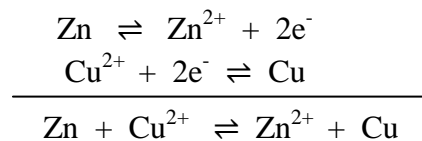
Exemple du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14 H_3O^+ + 6 e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 21 H_2O$$

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = E^\circ_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0.059}{6} \ln \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H_3O^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

B – Potentiel d'équilibre d'une cellule électrochimique: application à la pile Daniell

L'équilibre redox pour la pile Daniell est donné comme suite :



Avec :

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0.059}{2} \lg [Zn^{2+}]$$

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0.059}{2} \lg [Cu^{2+}]$$

$$U = E^+ - E^-$$

$$U = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} = (E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}) + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} \dots\dots\dots (1)$$

Pour :

$$[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76V, E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34V$$

On aura :

$$U = 0.34 + 0.76 = 1.1 V$$

✓ La relation (1) permet de calculer la force électromotrice de la pile pour des concentrations quelconques,

✓ Elle permet de calculer également la constante d'équilibre de la réaction :

$$\text{Equilibre} \rightarrow U = 0 \rightarrow E^\circ = (E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}) = - \frac{0.059}{2} \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} = 1.1 V$$

$$\Delta G^\circ = - nFE^\circ \rightarrow E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} = \frac{RT \ln K}{nF} = \frac{0.059}{2} \lg k$$

$$k = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}} = 4.64 \cdot 10^{36}$$

Donc la mesure de E° constitue un bon moyen pour déterminer la constante d'équilibre d'une réaction. D'après la valeur de k obtenue on peut considérer très largement que la pile fonctionne dans le sens direct jusqu'à ce que la réaction soit totale (disparition du Zn) mais sa f.e.m diminue.

5. 1. 2. Mesure du potentiel d'électrode

Il est impossible de mesurer directement, avec un millivoltmètre, les potentiels d'électrode. Il faut les mesurer par rapport à une électrode de référence en constituant une pile. On définit ainsi une tension relative d'électrode.

5. 1. 2. 1. Electrodes de référence

Le couple redox choisis comme référence par les électrochimistes est le couple H^+/H_2 , auquel on a attribué par convention un potentiel standard nul ($E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$). Ce système de référence est appelé « Electrode Standard à Hydrogène (ESH) » ou bien « Electrode Normale à Hydrogène (ENH) »,

La tension d'une pile constituée par ce système et un autre couple redox, dans les conditions de référence, est donc par définition égale au *potentiel de référence de ce couple* et on écrit par exemple :

$$E^\circ_{\text{Ox/Red}} = 50 \text{ mV/ESH ou } 50 \text{ mV/ENH}$$

Le potentiel de référence des différents couples redox peut être positif (+) comme il peut être négatif (-) suivant la force d'oxydoréduction du couple étudié par rapport au couple H^+/H_2 ,

Les couples redox peuvent être classés en fonction de leurs potentiels standards (voir tableau des potentiels standards).

Différentes demi-piles ont été développées comme référence pour mesurer le potentiel d'électrode. Ces dernières doivent satisfaire les conditions suivantes :

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

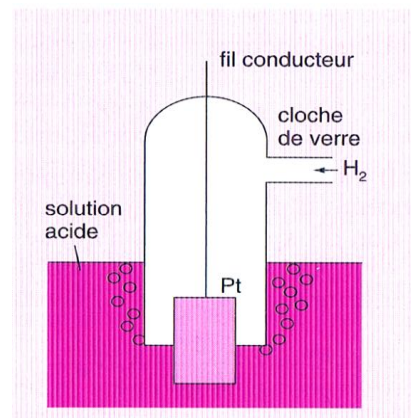
A. Electrode Standard à Hydrogène (ESH)

Cette électrode est réalisée par barbotage de dihydrogène, dans une solution acide d'un pH connu, sur une électrode en platine (Pt) actif (ex : plaque de platine recouverte de noir de platine).

- la chaîne correspondante : $\text{Pt}, \text{H}_2 (1\text{bar}) \mid \text{H}^+(\text{c}) \mid$
- la demi-réaction : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0.059}{2} \text{Log} \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

Pour $[\text{H}^+] = 1\text{mol.L}^{-1}$, $P_{\text{H}_2} = 1\text{bar}$: $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0\text{V}$



En réalité, il est difficile de réaliser des solution avec $a_{H^+} = 1$, mais on peut obtenir une électrode à potentiel déterminé en plongeant l'ensemble dans une solution tampon (pH fixe).

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

$$E_{H^+/H_2} = -0.059 \text{ pH}$$

Cette électrode est une référence universelle pour la compilation des valeurs de potentiel standard.

NB :

L'électrode standard à hydrogène est une électrode peu pratique et rarement utilisée dans les laboratoires, on fait recours, souvent, à d'autres types électrodes de références.

B. Electrodes métalliques de 1^{ère} espèce

Ce type d'électrode est constitué par un métal immergé dans la solution de l'un de ses sels solubles. Ce sont des électrodes faciles à réaliser mais elles présentent l'inconvénient de la faible stabilité de leur potentiel d'électrode.

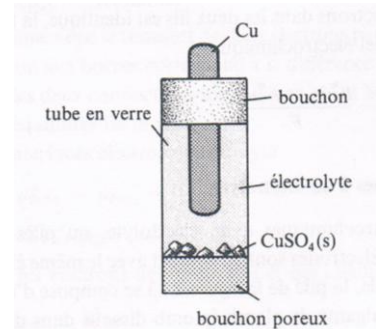
Electrode à sulfate de cuivre



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0.059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

Pour $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.34 \text{ V/ESH}$ et CuSO_4 en saturation :

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.318 \text{ V/ESH}$$



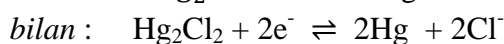
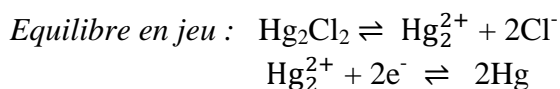
C. Electrodes métalliques de 2^{ème} espèce

Elles sont constituées par un métal en contact avec l'un de ses sels peu soluble et plongeant dans une solution contenant l'anion du précipité.

Electrode au calomel saturé (ECS)

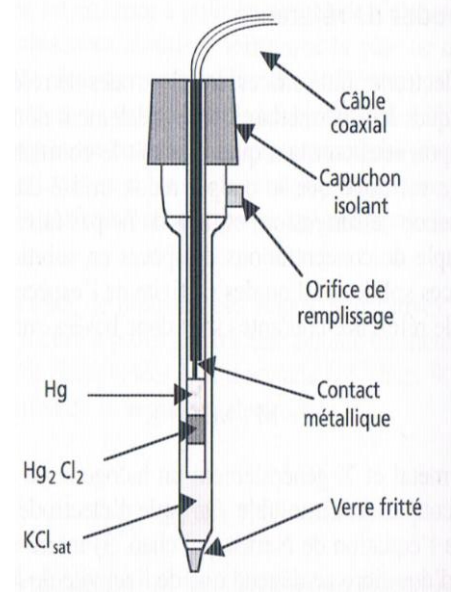
Cette électrode est largement utilisée dans les laboratoires. Elle est constituée par la mise en contact du mercure (Hg) avec le calomel (chlorure de mercure (I) : Hg_2Cl_2 , solide très peu soluble dans l'eau) et une solution de KCl en saturation.

Chaine électrochimique : $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{solution de KCl saturée}$



$$E_{\frac{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}{\text{Hg}}} = E_{\frac{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}{\text{Hg}}}^0 + \frac{0.059}{2} \log a_{\text{Cl}^-}^2$$

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = 0.268 - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}$$



Le potentiel réversible d'électrode dépend uniquement de l'activité des ions Cl^- dans l'électrolyte. Ce comportement est dû à la présence, en surface, du sel Hg_2Cl_2 qui est peu soluble :



La solution aqueuse est une solution de KCl en saturation ($C \cong 5 \text{ mol.L}^{-1}$), on parle alors d'une électrode au calomel saturé (ECS).

$$E_{\text{ECS}} = 0.24 \text{ V/ESH}$$

Electrode au chlorures d'argent (Ag-AgCl)

Elle se compose d'un fil d'argent enrobé de chlorure d'argent (AgCl , solide peu soluble dans l'eau) immergé dans une solution aqueuse de chlorure de potassium (KCl).

Chaine électrochimique : $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{solution KCl } [C] |$

Equilibre en jeu : $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}$

Pour une concentration $C_{\text{KCl}} = 1 \text{ à } 3 \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration inférieure à C_{KCl} en saturation) :

$$E_{\text{Ag/AgCl}} = 0.21 \text{ V/ESH}$$

Remarque :

- ✓ Il existe d'autres types d'électrodes, qui sont toutes du deuxième espèce, tels que : électrode à sulfate de mercure, à oxyde mercurieux, etc.
- ✓ Le passage d'une échelle de potentiel à une autre se fait par translation :



- ✓ La mesure du potentiel d'électrode se fait par l'association de deux demi-piles (électrode de référence/couple redox) au moyen d'un millivoltmètre à haute impédance d'entrée ($10^{12} \Omega$) :

$$\text{Pour } U = 1 \text{ V} \rightarrow I = \frac{U}{R} = \frac{1}{10^{12}} = 10^{-12} \text{ A}$$

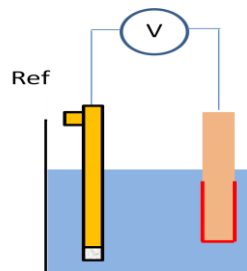
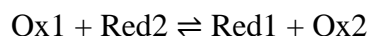


Figure II-11 : Montage pour la mesure du potentiel d'une électrode.

5. 2. Prévision thermodynamique des réactions de corrosion

5. 2. 1. Prévision quantitative

Soit l'équilibre suivant :



Pour que le système accepteur (oxydant Ox1) puisse échanger des électrons avec le système donneur (réducteur Red2), ce qui correspond à l'évolution spontanée du système dans le sens directe, il faut que son potentiel d'équilibre soit supérieur à celui de ce dernier :

$$E_{\text{Ox1/Red1}} > E_{\text{Ox2/Red2}}$$

Avec $E_{\text{Ox1/Red1}}$ et $E_{\text{Ox2/Red2}}$ sont les potentiels réversibles calculables au moyen de l'équation de Nernst. Cependant et dans la plus par des cas, le terme logarithmique est petit devant la valeur du potentiel standard, ainsi on peut se limiter uniquement à la comparaison entre les potentiels standards des deux couples, et la condition thermodynamique pour l'évolution spontanée du système ci-dessus sera:

$$E^{\circ}_{\text{Ox1/Red1}} > E^{\circ}_{\text{Ox2/Red2}}$$

A conclure :

Plus le potentiel standard du couple Ox/Red est élevé, plus le pouvoir oxydant de la forme Ox est grand et plus le pouvoir réducteur de la forme Red est faible et vis-versa. Cette prévision est dite: prévision quantitative

Pour une comparaison plus commode entre les différents couples redox, ces derniers sont classés suivant leurs potentiels standards, cette classification est dite : *série des potentiels standards*, Figure 12.

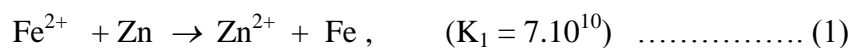
5. 2. 2. Prévision qualitative

Cette prévision peut être faite en se basant sur le calcul de la constante d'équilibre du système redox considéré :

A l'équilibre :

$$E_{\text{Ox1/Red1}} = E_{\text{Ox2/Red2}} \rightarrow K = 10^{\frac{n \cdot (E^{\circ}_{\text{Ox1/Red1}} - E^{\circ}_{\text{Ox2/Red2}})}{0.059}}$$

Exemple:



On Remarque que $K_2 \gg K_1$ donc la réaction (1) est faiblement déplacée par rapport à la réaction (2).

Oxydant	Réducteur	E° (V)
F_2	F^-	2,87
$S_2O_8^{2-}$	SO_4^{2-}	2,01
H_2O_2	H_2O	1,77
MnO_4^-	MnO_2	1,69
MnO_4^-	Mn^{2+}	1,51
Au^{3+}	Au	1,50
PbO_2	Pb^{2+}	1,45
$Cl_2(g)$	Cl^-	1,36
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	1,33
MnO_2	Mn^{2+}	1,23
$O_2(g)$	H_2O	1,23
$Br_2(aq)$	Br^-	1,08
NO_3^-	$NO(g)$	0,96
Hg^{2+}	Hg	0,85
NO_3^-	NO_2^-	0,84
Ag^+	Ag	0,80
Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,77
$O_2(g)$	H_2O_2	0,68
$I_2(aq)$	I^-	0,62
Cu^{2+}	Cu	0,34
CH_3CHO	C_2H_5OH	0,19
SO_4^{2-}	$SO_2(aq)$	0,17
$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	0,09
H^+	$H_2(g)$	0,00
CH_3COOH	CH_3CHO	-0,12
Pb^{2+}	Pb	-0,13
Sn^{2+}	Sn	-0,14
Ni^{2+}	Ni	-0,23
Co^{2+}	Co	-0,29
Cd^{2+}	Cd	-0,40
Fe^{2+}	Fe	-0,44
Zn^{2+}	Zn	-0,76
Al^{3+}	Al	-1,66
Mg^{2+}	Mg	-2,37
Na^+	Na	-2,71
K^+	K	-2,92

Figure II-12 : Exemple d'une série de potentiel standards ($T = 298.15K$).

5. 3. Potentiel de corrosion (E_{corr})

Appelé encore potentiel de dissolution ou d'abondant, il correspond au potentiel que prend une électrode (métal) par rapport à une solution quelconque. Cette grandeur n'est pas caractéristique au métal mais elle dépend des conditions expérimentales, à savoir : la concentration, la température, l'état de surface, etc.

La réaction électrochimique dans ce cas n'est plus réversible, puisque la nature de l'interface $M|S$ change avec le temps, cependant le potentiel tend vers une valeur stationnaire. Les différentes allures de l'évolution du potentiel de corrosion avec le temps sont représentées par la figure suivante :

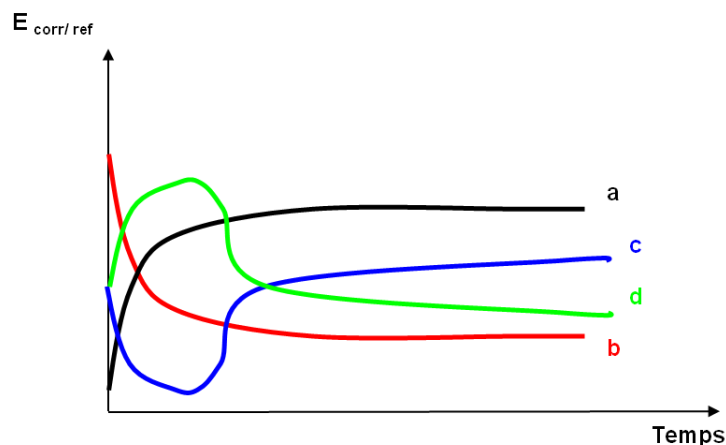


Figure II-13 : Différentes allures de potentiel de dissolution d'une électrode.

- a** – Le potentiel de l'électrode est de plus en plus noble (cathodique) dans le temps, il y a une passivation de la surface ;
- b** – Le potentiel est de plus en plus anodique (moins noble) il y a une attaque (dissolution) ;
- c** – La passivation du métal intervient après une attaque continue du métal ;
- d** – C'est le cas d'un film protecteur préexistant avant immersion qui disparaît.

Les métaux peuvent être aussi classés suivant leur potentiel de dissolution dans une solution. Cette classification permet de connaître la tendance d'un métal à passer en solution. Cette tendance est beaucoup plus grande que le potentiel de corrosion est moins négatif. Les métaux présentant des potentiels plus positifs sont dits « métaux nobles ».

Le tableau suivant donne une classification type pour une solution de NaCl 3% à température ambiante.

Tableau II-1: Classification des métaux selon le potentiel de dissolution en solution NaCl 3%.

Métal	Mg	Al	Fe	Sn	Zn	Ag	Cr
Potentiel initial [V/ENH]	-1.45	-0.63	-0.34	-0.25	-0.83	+0.24	-0.2
Potentiel final [V/ENH]	-1.47	-0.63	-0.50	+0.25	-0.83	+0.20	-0.23

5. 4. Les diagrammes potentiel –pH : Diagrammes de Pourbaix

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

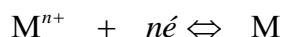
Les diagrammes de pourboix sont constitués de plusieurs domaines des 3 états possibles suivants :

- 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 : ou le métal est inactif.

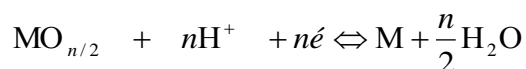
Les diagrammes de pourboix sont tracés dans un liquide idéal, eau chimiquement pure à 25°C, pour un métal aussi pur que possible et jamais pour un alliage.

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

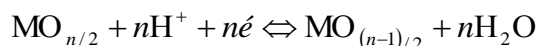
Equilibre électrochimique entre un métal et ses ions :



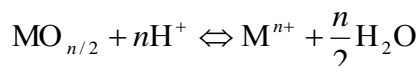
Equilibre électrochimique entre un métal et son oxyde :



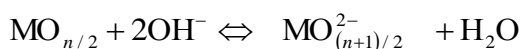
Equation électrochimique entre deux oxydes de degrés d'oxydation différents :



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



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



5. 4. 1. Domaines de prédominance (DP) ou d'existence (DE)

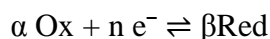
Avant de procéder au tracé de diagramme de Pourbaix, il faut d'abord déterminer ou définir les domaines de prédominance ou d'existence des espèces considérées.

- 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 parle 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) coexistent 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 pur (mettant en jeu des e^- mais pas des H^+)



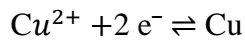
Pour cet équilibre le potentiel sur la droite frontière est défini comme suite :

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

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

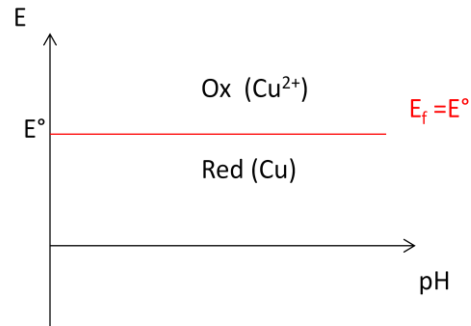
Ce type d'équation est représenté par une famille de droites parallèles à l'axe de pH.

Exemple : couple Cu^{2+}/Cu



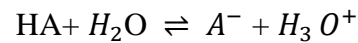
$$E_f = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,59}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

$$E_f = 0,34 + 0,0295 \lg [\text{Cu}^{2+}]$$



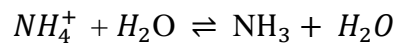
- Sur la droite frontière : $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$, $E_f = E^\circ \Rightarrow \text{Ox}$ et Red sont en équilibre,
- $[\text{Ox}] > [\text{Red}]$, $E_f > E^\circ \Rightarrow$ domaine de prédominance de Ox ,
- $[\text{Ox}] < [\text{Red}]$, $E_f < E^\circ \Rightarrow$ domaine de prédominance de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

B- Cas d'un équilibre acido-basique (mettant en jeu des H^+ mais pas des e^-)



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

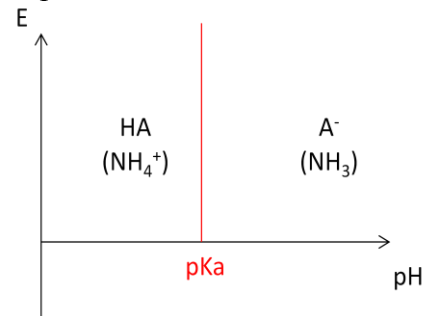
Exemple : couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$



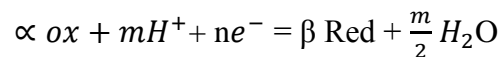
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

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

- Sur la droite frontière $[\text{A}^-] = [\text{HA}] \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$
- Si $\text{pH} > \text{pK}_a$, $[\text{A}^-] > [\text{HA}] \Rightarrow$ c'est le domaine de prédominance de la base A^- ,
- Si $\text{pH} < \text{pK}_a$, $[\text{A}^-] < [\text{HA}] \Rightarrow$ c'est le domaine de prédominance de l'acide HA .



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



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

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

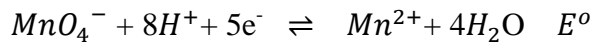
Sur la droite frontière $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$:

$$E_f = E_{\text{Ox/Rd}}^0 - 0,059 \frac{m}{n} \text{pH}$$

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

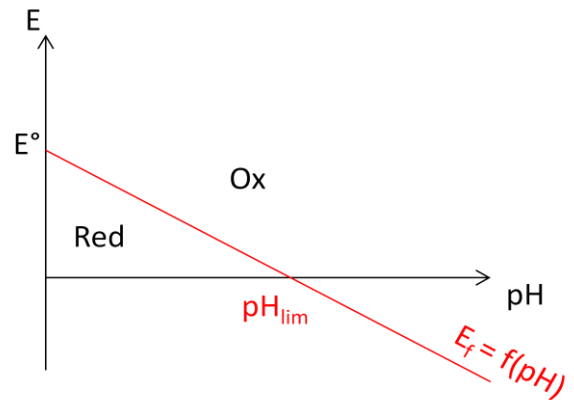
Exemple : couple MnO_4^- / Mn^{2+}

Nous avons :



$$E_f = E^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} - 0.059 \frac{8}{5} pH$$

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

5. 4. 2. 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} »

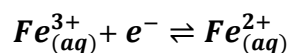
Convention 2 :

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

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+}



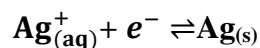
Dans le domaine de prédominance (DP) : $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = C_{tr}$

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_{tr}

Exemple : couple Ag^+ / Ag



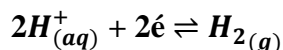
$$E = E^0_{Ag^+ / Ag} + 0,059 \lg [Ag^+]$$

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

Convention 5 :

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

Exemple 1 : couple H^+/H_2

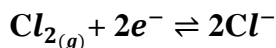


$$E = E^0_{H^+/H_2} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

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

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

Exemple 2 : couple Cl_2/Cl^-



$$E = E^0_{Cl_2/Cl^-} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{Cl_2}}{[Cl^-]^2}$$

$$E = E^0_{Cl_2/Cl^-} - 0,059 \lg C_{tr}$$

5. 4. 3. 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'équilibre thermodynamique tous les couples redox présents ont le même potentiel.*

Soit une solution aqueuse de Ox_1 , Ox_2 , Red_1 , Red_2 . On trace les droites frontières $E_{1f} = f(pH)$ et $E_{2f} = f(pH)$ dans un diagramme E-pH.

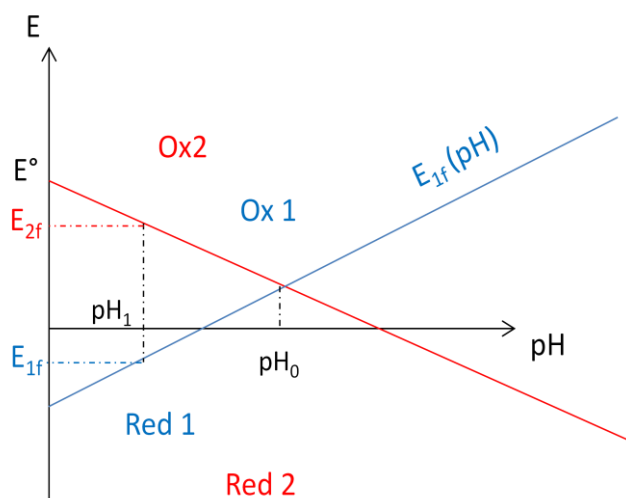


Figure II-14: Exemple de diagramme pour prévision des réactions électrochimies.

a) Si on considère que la solution à un pH fixé par un mélange tampon à $pH_1 < pH_0$.

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 Ox_1 et de Red_2 seules espèces compatibles entre elles.

b) Pour $pH > pH_0$, un raisonnement analogue conduit à la conclusion suivante : Ox_1 et Red_2 disparaissent en faveur de Ox_2 et Red_1 qui sont compatibles entre eux.

A conclure :

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. 4. 4. 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.

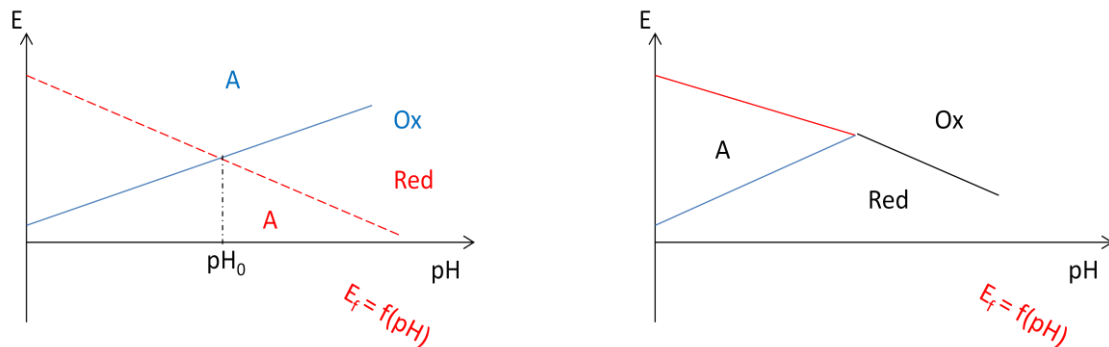


Figure II-15: Exemple de diagramme pour le cas d'une dismutation.

Pour $\text{pH} > \text{pH}_0$, A est incompatible avec elle-même, elle réagit donc selon la réaction



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 $\text{pH} > \text{pH}_0$. Ox et Red ont alors une frontière commune qu'il faut déterminer.

5. 4. 5. Tracé du diagramme E – pH

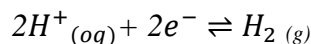
A. Diagramme potentiel-pH de l'eau :

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_2O , H_3O^+ et OH^- . C'est un amphotère redox : oxydant d'un couple et réducteur d'un autre couple.

Couple (1) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$.

L'eau est l'oxydant du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ soit $\text{H}(+I)/\text{H}(0)$. En milieu acide, ce couple est équivalent au couple : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ ou H^+/H_2



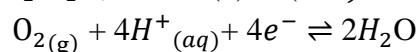
Si on applique la convention du tracé on aura:

$$E_1 = E^{\text{O}}_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

$$E_1 = -0,059 \text{ pH} \dots\dots\dots (1)$$

Couple (2) $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

L'eau est le réducteur du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, soit $\text{O}(0)/\text{O}(-II)$.



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

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

$$E_2 = 1,23 - 0,059 \text{ pH} \dots\dots\dots (2)$$

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

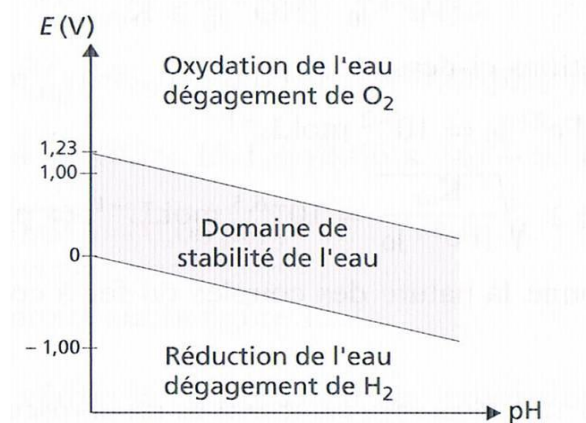


Figure II-16 : Diagramme E-pH de l'eau ($T=25^\circ\text{C}$).

B. Diagramme potentiel-pH du fer :

Le comportement à la corrosion du fer est particulièrement important. La figure II-17 présente le diagramme potentiel-pH du fer tracé en tenant de deux oxydes : le Fe_2O_3 hydraté et le Fe_3O_4 (magnétite). La concentration des espèces dissoutes vaut 10^{-6} mol/l.

Nous remarquons que le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre, accompagné d'un dégagement d'hydrogène. En milieu alcalin, par contre, il résiste à la corrosion, car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions hydrauliques. Ce comportement correspond aux observations pratiques : en milieu acide et neutre l'acier non protégé se corrode facilement, alors qu'en milieu alcalin, comme le cas du béton, il résiste bien

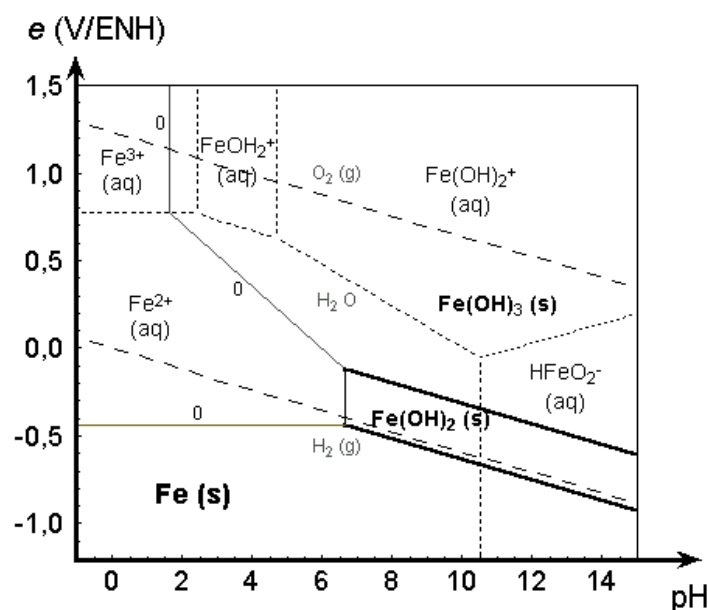


Figure II-17 : Diagramme E-pH du fer ($T=25^\circ\text{C}$).

6. Exercices d'application

Exercice 01:

1) Déterminer le nombre (degré d'oxydation) des éléments suivants (écrits en gras) :

Fe, Fe²⁺, Fe³⁺, O₂, NO₃⁻, Cr₂O₇²⁻, Al₂O₃, NaOH, Na₂O₂

2) Ecrire la demi-réaction redox es couples suivants: (Fe²⁺, Fe³⁺), (H⁺/H₂), (H₂O /H₂), (NO₃⁻/NO), (Cr₂O₇²⁻/ Cr³⁺), (H₂O /H₂), (O₂/H₂O), (O₂/OH⁻), (MnO₄⁻/Mn²⁺).

Réponses :

1) Fe (0), Fe²⁺ (II), Fe³⁺ (III), O (0), N (V), Cr (VI), Al (III), Na (I), Na (I).

2) Fe³⁺ + 2e⁻ ⇌ Fe²⁺, 2H⁺ + 2e⁻ ⇌ H₂, 2H₂O + 2e⁻ ⇌ H₂ + 2OH⁻,

NO₃⁻ + 4H⁺ + 3e⁻ ⇌ NO_(g) + 2H₂O, Cr₂O₇²⁻ + 14H⁺ + 6e⁻ ⇌ 2 Cr³⁺ + 7H₂O,

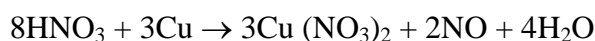
½O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ ⇌ 2H₂O, ½O₂ + 2H₂O + 2e⁻ ⇌ 2 OH⁻, MnO₄⁻ + 8 H⁺ + 5 e⁻ ⇌ Mn²⁺ + 4H₂O

Exercice 02:

Considérons l'attaque du cuivre par l'eau-forte, procédé de gravure sur cuivre, destiné à l'impression d'estampage les ions nitrate de l'acide nitrique oxyde le cuivre dans les tailles gravées dans un vernis recouvrant le métal les couple mis en jeu, en milieu acide, sont : NO₃⁻/NO et Cu²⁺/Cu.

Complétez et équilibrez la réaction : Cu + H⁺ NO₃⁻ → Cu²⁺ + NO

Réponse :



Exercice 03:

Soit la réaction d'oxydation de Fe²⁺ en ion Fe³⁺ par l'ion permanganate 4MnO₄⁻/Mn²⁺. La réaction se déroule en milieu acide et le permanganate est réduit sous forme d'ions Mn²⁺.

Calculer pour un pH égal à 0 et pour une température de 298 K la valeur numérique de la constante standard d'équilibre (K_(298K)⁰) relative à la réaction redox évoquée.

Données : à pH = 0 et à 298 K : E⁰ (Fe³⁺/Fe²⁺) = 0.77 V et E⁰ ((MnO₄⁻/Mn²⁺) = 1.51 V.

Réponse :

$$K_T^0 = 4.6 \cdot 10^{61} \text{ (réaction quantitative)}$$

Exercice 04:

1) Établir la relation liant les trois potentiels standards du fer suivants:

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}), E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) \text{ et } E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}).$$

2) Si on considère le cas du cuivre ; les potentiels standard E⁰ (Cu²⁺/Cu), E⁰ (Cu²⁺/Cu⁺) et E⁰ (Cu⁺/Cu) ne sont pas indépendants.

Si on donne (pour T = 273K) les valeurs de E⁰ (Cu²⁺/Cu⁺) = 0.17V et E⁰ (Cu⁺/Cu) = 0.52V, déterminer la valeur de E⁰ (Cu²⁺/Cu).

Réponses :

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = \frac{1}{3}(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0)$$

Exercice 05:

On constitue une pile en associant les deux couples Co²⁺/Co et Ni²⁺/Ni.

a) Donner le schéma complet de cette pile en indiquant : l'anode, la cathode, le sens du courant, etc. Ecrire son symbole.

b) Ecrire les deux demi-réactions et la réaction d'oxydoréduction globale.

- c) Déterminer la force électromotrice (f.e.m.) E de la pile ($c = 1 \text{ mol/L}$).
- d) La concentration des ions Co^{2+} reste égale à 1 mol/L , donner la concentration des ions Ni^{2+} pour laquelle le f.e.m. de la pile prendra la valeur 0.
- e) Dans quel domaine de valeur le nickel joue le rôle de l'anode ou de la cathode de la pile ? comment interpréter ce résultat du point de vue thermodynamique ?

Données :

$$E^0 (\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0.29\text{V} \quad E^0 (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.25\text{V}$$

Réponses :

- a) $(-) \text{Co} | \text{Co}^{2+} || \text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$
- b) Anodique : $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2e^-$, Cathodique : $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$,
Bilan : $\text{Co} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Ni}$
- c) $E = E^0 (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) - E^0 (\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,25 - (-0,29) = 0,04 \text{ V}$
- d) $E = 0 \rightarrow E (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.29 \text{ V} \rightarrow [\text{Ni}^{2+}] = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
- e) Si $[\text{Ni}^{2+}] > 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \rightarrow$ le nickel est cathode (pôle positif)
Si $[\text{Ni}^{2+}] < 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \rightarrow$ le nickel est anode (pôle négatif)
(Cela correspond à un changement du signe de ΔG_r)

Exercice 06 :

On fait réagir les ions Ce^{4+} sur les ions Fe^{2+} . ($E_0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.61\text{V}$, $E_0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$)

- a) Ecrire l'équation bilan de la réaction redox. Donner l'expression de sa constante d'équilibre (K) ;
- b) Ecrire la condition d'équilibre
- c) Déterminer la constante K .

Réponses :

- a) Bilan redox : $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$
- b) $K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{eq}[\text{Ce}^{3+}]_{eq}}{[\text{Fe}^{2+}]_{eq}[\text{Ce}^{4+}]_{eq}}$
- c) $K = 10^{14}$

Exercice 07:

Soit le couple redox $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ à étudier. Indiquer l'équation de la droite $E = f(\text{pH})$ du diagramme *potentiel-pH* en acceptant pour convention de frontière l'égalité des concentrations en espèces dissoutes.

Réponse :

$$E_f = E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}}^0 - 0.096 \text{ pH}$$

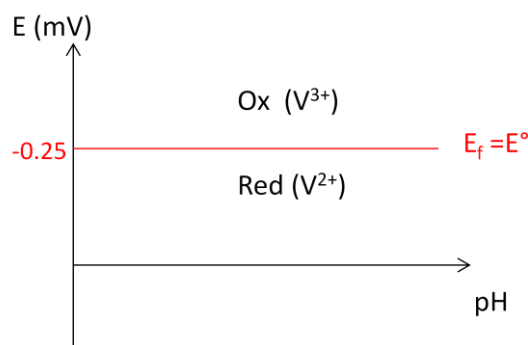
Exercice 08:

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

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

Réponses :

$$1) E_{V^{3+}/V^{2+}} = E_{V^{3+}/V^{2+}}^0 + 0.059 \lg \frac{[V^{3+}]}{[V^{2+}]}$$



Si $[V^{3+}] = [V^{2+}] \rightarrow E = E^\circ$, $[V^{3+}] > [V^{2+}] \rightarrow E > E^\circ$, $[V^{3+}] < [V^{2+}] \rightarrow E < E^\circ$

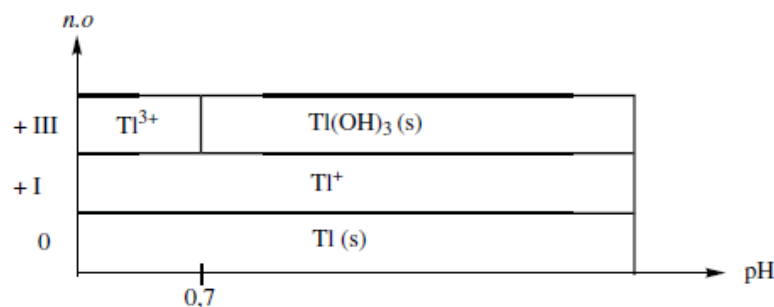
$$2) E > -0.191$$

Exercice 09:

Tracer le diagramme de situation du thallium (n.o./pH) Tl si on considère les formes 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 trace adoptée est $C_{tr} = 10^{-4} \text{ mol/L}$.

Réponse :



Exercice 10:

a) Déterminer les équations des frontières des couples $Pb^{2+}/Pb(s)$ et $H^+/H_2(g)$ pour une concentration en espèce dissoute de 10^{-2} mol/L .

b) En déduire le pH au-delà duquel l'oxydation du plomb n'est plus thermodynamiquement possible.

Donnée : $E^0(Pb^{2+}/Pb) = -0,12 \text{ V}$.

Réponses :

$$a) E^0(Pb^{2+}/Pb) = -0.18 \text{ V}, E^0(H^+/H_2) = -0.059 \text{ pH}$$

$$b) \text{pH} = 3$$

Exercice 10:

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

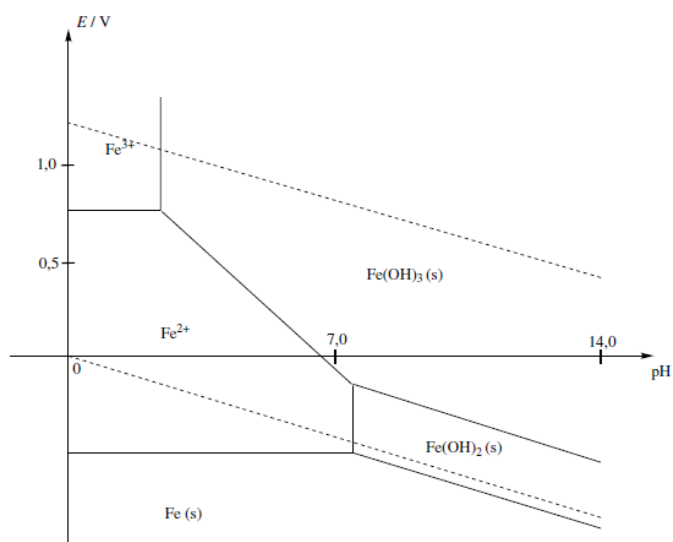
✓ Espèces considérées : $Fe_{(s)}$, $Fe^{2+}_{(aq)}$, $Fe^{3+}_{(aq)}$, $Fe(OH)_2(s)$, $Fe(OH)_3(s)$,

- ✓ La concentration totale en espèces dissoutes est égale à $C_{tr} = 10^{-2}$ mol/L
- ✓ Les conventions du tracé (voir cours).

Données :

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

Réponse :



Chapitre III

*Cinétique de la corrosion
électrochimique*

1. Introduction

L'approche thermodynamique qui consiste à comparer deux tensions (potentiels) d'électrodes à l'équilibre (potentiels réversibles) a permis entre autres 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 corrosions.

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.

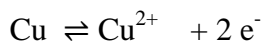
2. Notion de bases

2.1. Electrodes simples

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

Exemple:

Cu immergé dans une solution de sulfates de cuivre désaéré, légèrement acide.



2.2. 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

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

2.3. 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.

A - Surtension ohmique

Elle peut être liée à la formation d'un film superficiel non conducteur ; solide (phénomène de passivation) ou gazeux ('dégagent d'O₂ d'H₂'). Il apparaît donc une résistance supplémentaire au passage du courant.

B - Surtension de cristallisation

Pour de nombreuses réactions cathodiques de dépôt métallique (électrodépôt), les atomes qui viennent de se décharger sont dans un état énergétique différent de celui de base. Les atomes ont tendance à se déposer ou diffuser vers des sites de plus basse énergie, ce qui modifie en conséquence le potentiel d'électrode.

C - Surtension de concentration

Elle est due à l'apparition de différentes concentrations des ions entre l'interface électrode/sol et le sein de la solution.

Cette surtension dépend de la vitesse de diffusion des différents ions en présence.

La vitesse de diffusion maximale limite la vitesse de réaction sur l'électrode.

D - Surtension d'activation

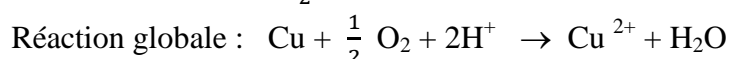
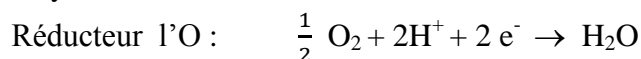
Cette théorie permet de déterminer la vitesse d'un processus dans le cas d'un transfert de charge qui règle seul la vitesse du processus global. Un tel régime cinétique est dit régime de transfert électronique ou régime d'activation.

2. 4. 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 :



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

2. 5. La polarisation

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

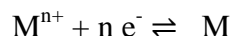
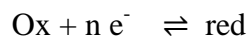
$$\xi = E_{(I \neq 0)} - E_{\text{corr}}$$

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

Nous avons :

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

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

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 conséquence 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 (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

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 établir 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, en détermine aussi 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})

4. 1. Cas de métaux différents

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

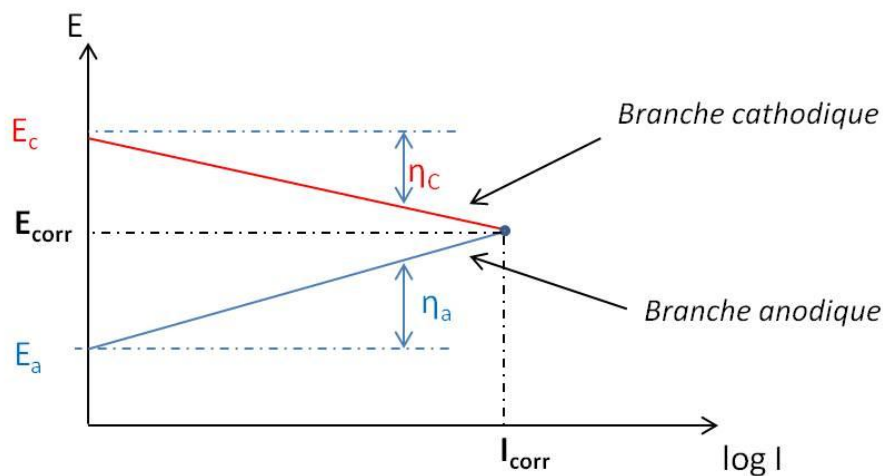


Figure III-1 : Diagramme d'Evans pour un couple galvanique.

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.

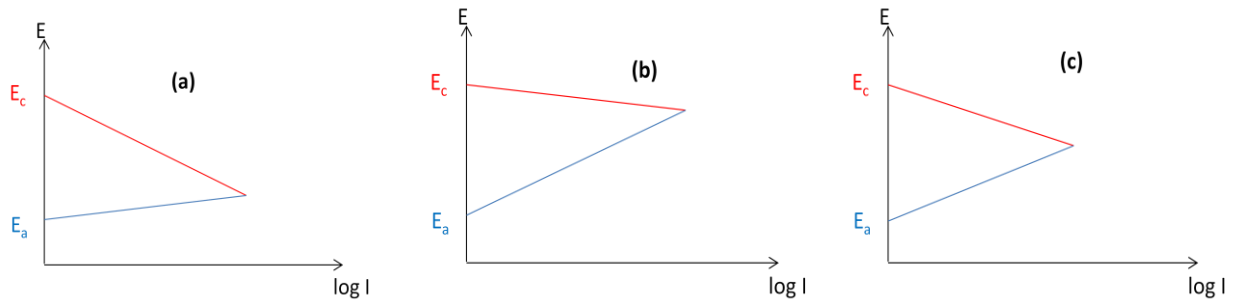
- Si $R = 0$: les deux droite se croisent au point M :

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

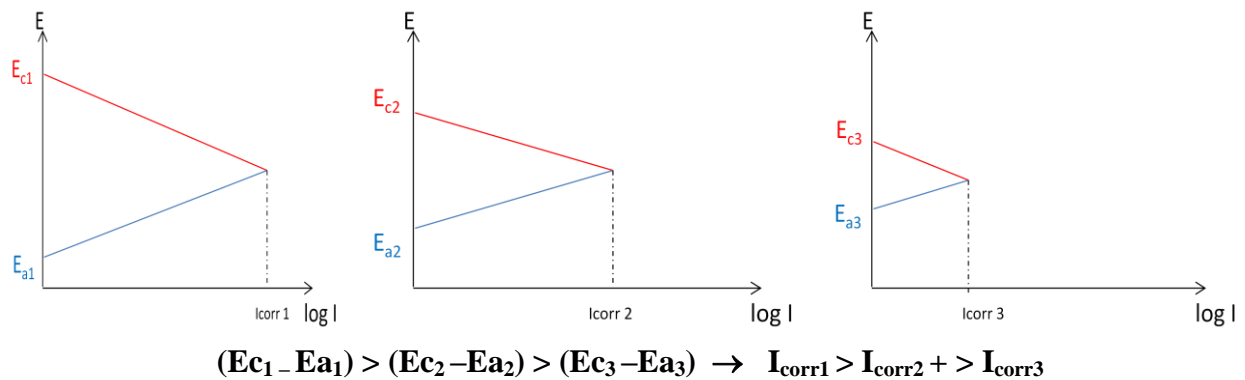
E_c : potentiel de corrosion, il correspond au potentiel du début de corrosion

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

Du fait de leur simplicité, les diagrammes d'Evans sont particulièrement commodes 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**Figure III-2 :** Diagramme d'Evans : influence de la pente des branches de polarisation.

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

2^{ème} cas : Influence de la différence entre E_a et E_c **Figure III-3 :** Diagramme d'Evans : influence de la différence entre les potentiels E_c et E_a .

Ces graphes expliquent l'influence de la différence entre les 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. 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 : $i = \frac{I}{A}$ ($A \cdot cm^{-2}$)

- 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 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*.

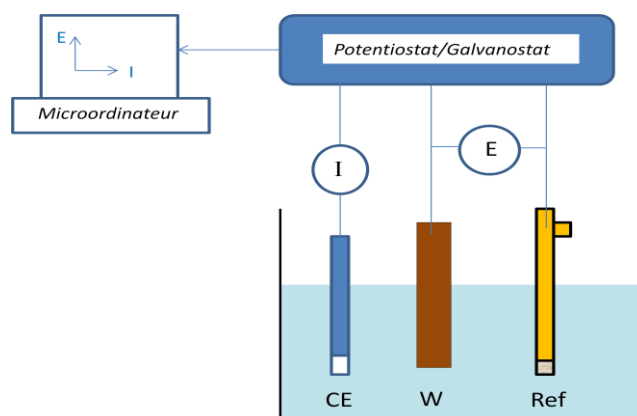
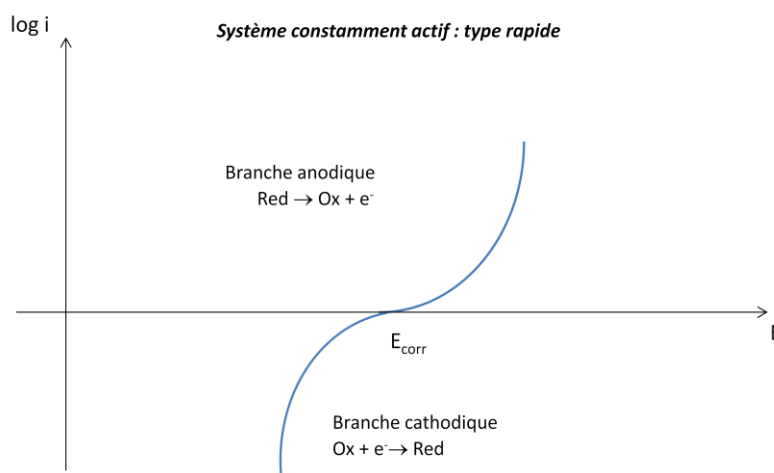


Figure III-4 : Schéma de principe pour une chaîne électrochimique.

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



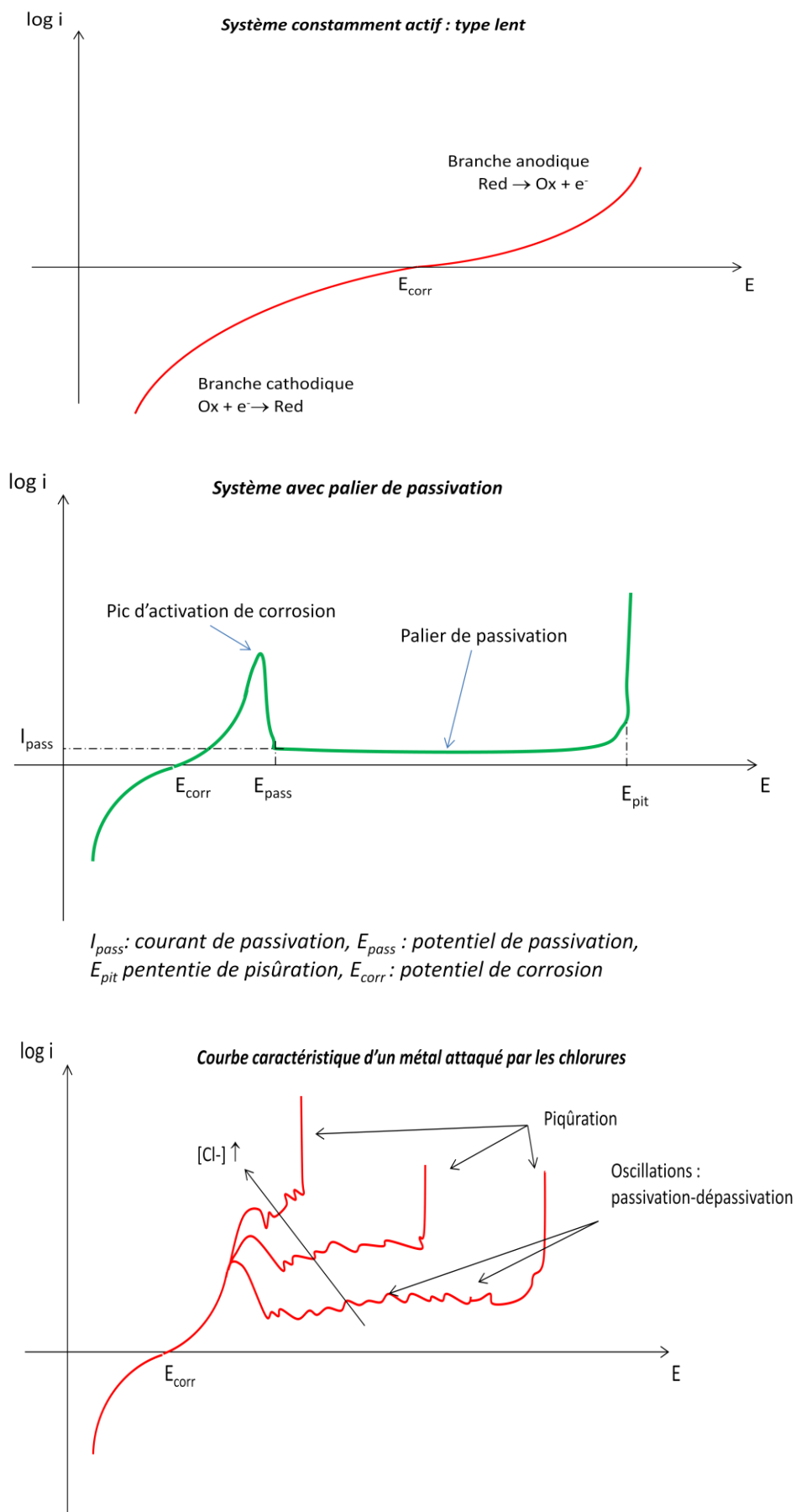


Figure III-5 : Exemple de courbes de polarisation linéaires.

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*.

6. 1. 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 H_2 , O_2 , etc.

La couche diffuse :

Elle désigne une zone contigüe 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.

6. 2. 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 y a 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 résumées par le schéma suivant

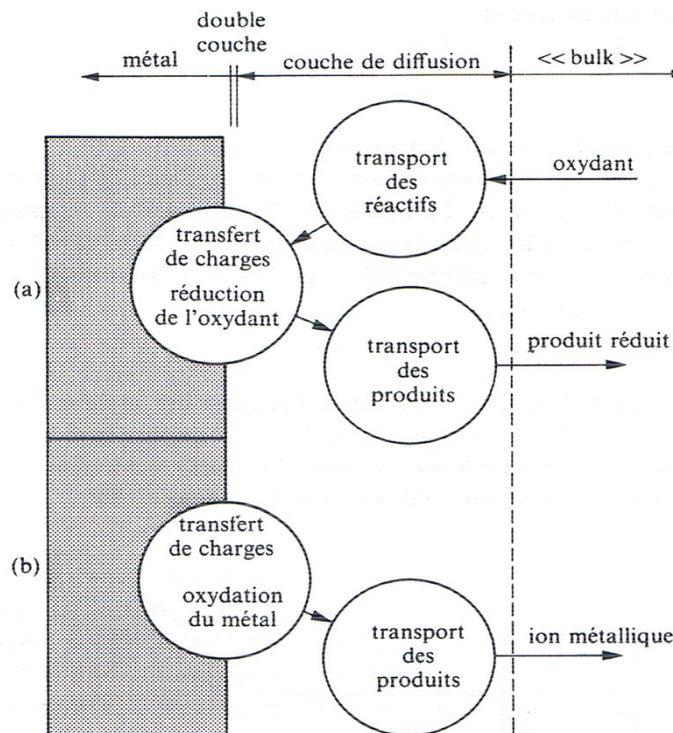


Figure III-6 : Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu aqueux.
(a) réaction partielle cathodique, (b) réaction partielle anodique

.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.

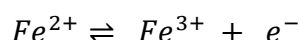
7. Réaction limitée par le transfert de charges : (surtension d'activation)

7. 1. Equation de Butler-Volmer pour une électrode simple

Nous allons décrire les réactions d'électrode limitées 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). D'après la loi de Faraday la densité de courant (i) à l'électrode est proportionnelle à la vitesse de la réaction :

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

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 ions Fe^{3+} (V_c) :

$$V = (V_a - V_c)$$

Pour $n=1$:

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

V_a et V_c suivent la loi d'Arrhenius :

$$V_a = k'_a c_{Fe^{2+},S} \exp \left[\frac{-\Delta G_a^*}{RT} \right] \dots\dots\dots(3)$$

$$V_c = k'_c c_{Fe^{3+},S} \exp \left[\frac{-\Delta G_c^*}{RT} \right] \dots\dots\dots (4)$$

Avec :

k'_c et k'_a sont des constantes,

$c_{Fe^{2+},S}$ et $c_{Fe^{3+},S}$: sont les concentrations en Fe^{2+} et Fe^{3+} à l'interface M|S (à l'extérieur de la double couche électrochimique)

ΔG_a^* et ΔG_c^* : sont les enthalpies libres d'activation des réactions partielles anodique et cathodique.

Pour une réaction électrochimique les enthalpies libres dépendent de la différence de potentiel ($\Delta\phi$) à travers la DCE. En supposant une variation linéaire de ΔG_a^* et ΔG_c^* avec $\Delta\phi$, les enthalpies libres peuvent être exprimées comme suite :

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{a.ch.}^* - \alpha F \Delta \phi \dots\dots\dots (5)$$

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{c.ch.}^* + (1 - \alpha) F \Delta \phi \dots\dots\dots (6)$$

$\Delta G_{a.ch.}^*$ et $\Delta G_{c.ch.}^*$ représentent les enthalpies libres d'activation chimique qui ne dépendent pas du potentiel.

α : coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha < 1$). Si $\alpha = 0.5$ il est appelé coefficient de symétrie.

Pour obtenir l'équation de BV, on rassemble les termes qui ne dépendent pas du potentiel dans les constantes k_a'' et k_c'' :

$$k_a'' = k_a' \exp \left[\frac{-\Delta G_{a.ch.}^*}{RT} \right] \dots\dots\dots (7)$$

$$k_c'' = k_c' \exp \left[\frac{-\Delta G_{c.ch.}^*}{RT} \right] \dots\dots\dots (8)$$

Avec (2), (3) et (4) cela donne :

$$V = k_a'' c_{Fe^{2+},S} \exp \left[\frac{\alpha F \Delta \phi}{RT} \right] - k_c'' c_{Fe^{3+},S} \exp \left[\frac{-(1-\alpha) F \Delta \phi}{RT} \right] \dots\dots\dots (9)$$

Or on mesure le potentiel d'électrode de travail par rapport à une électrode de référence, dont le potentiel est constant :

$$E = \Delta \phi + C^{ste} \dots\dots\dots (10)$$

En introduisant (10) dans (9) puis en rassemblant les termes constants dans k_a et k_c on obtient :

$$V = k_a c_{Fe^{2+},S} \exp \left[\frac{\alpha F E}{RT} \right] - k_c c_{Fe^{3+},S} \exp \left[\frac{-(1-\alpha) F E}{RT} \right] \dots\dots\dots (9)$$

k_a et k_c varient en fonction de l'électrode de référence.

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

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

$$i = i_a + i_c \dots\dots\dots (12)$$

Par convention :

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

Tenant compte des relations (2), (11) et (12), l'équation de BV pour la réaction d'électrode $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$ est la suivante :

$$i = i_a + i_c = F k_a c_{Fe^{2+},S} \exp \left[\frac{\alpha F E}{RT} \right] - F k_c c_{Fe^{3+},S} \exp \left[\frac{-(1-\alpha) F E}{RT} \right] \dots\dots\dots (13)$$

Pour une réaction d'électrode quelconque qui entraîne le transfert de ne^- :



Par analogie :

$$i = i_a + i_c = Fk_a c_{red,s} \exp\left[\frac{\alpha F E}{RT}\right] - Fk_c c_{ox,s} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)F E}{RT}\right] \dots\dots\dots (15)$$

NB :

L'équation (15) 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).

$$eq \rightarrow E = E_{rev} \rightarrow i = i_a + i_c = 0 \dots\dots\dots (16)$$

Par conséquent:

$$i_{a,rev} = -i_{c,rev} = i_0 \dots\dots\dots (17)$$

L'équation (17) définit la densité de courant d'échange i_0 d'une réaction d'électrode. i_0 caractérise la vitesse de transfert de charge à l'équilibre.

Sous conditions d'équilibre la concentration des espèces B_{ox} et B_{red} est la même à la surface de l'électrode (indice 's') qu'à l'intérieur de la solution (indice 'b').

$$\begin{aligned} c_{red,s} &= c_{red,b} \\ c_{ox,s} &= c_{ox,b} \end{aligned}$$

Les relations de (15) à (19) donnent :

$$i_0 = nFk_a c_{red,b} \exp\left[\frac{\alpha F E_{rev}}{RT}\right] = nFk_c c_{ox,b} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)F E_{rev}}{RT}\right] \dots\dots\dots (20)$$

Si on introduit cette équation (20) dans l'équation (15) on obtient une autre forme de l'équation de BV :

$$i = i_0 \frac{c_{red,s}}{c_{red,b}} \exp\left[\frac{\alpha nF (E - E_{rev})}{RT}\right] - i_0 \frac{c_{ox,s}}{c_{ox,b}} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)F (E - E_{rev})}{RT}\right] \dots\dots\dots (21)$$

7. 1. 2. Coefficients de Tafel

On peut introduire dans l'équation (21) la surtension ($\eta = E - E_{rev}$) et définir les coefficients de Tafel :

Anodique :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \dots\dots\dots (22)$$

Cathodique :

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \dots\dots\dots (23)$$

Ce qui donne :

$$i = i_0 \frac{c_{red,s}}{c_{red,b}} \exp \left[\frac{\eta}{\beta_a} \right] - i_0 \frac{c_{ox,s}}{c_{ox,b}} \exp \left[\frac{-\eta}{\beta_c} \right] \dots\dots\dots (24)$$

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

$$i = i_0 \exp \left[\frac{\eta}{\beta_a} \right] - i_0 \exp \left[\frac{-\eta}{\beta_c} \right] \dots\dots\dots (25)$$

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 ».

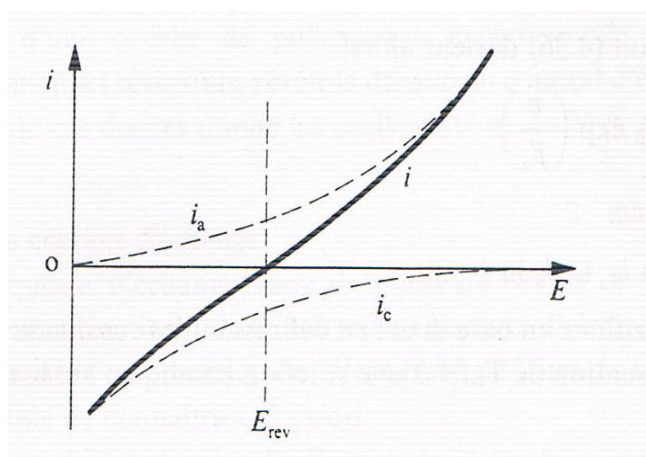


Figure III-7: Densités de courant partiel anodique et cathodique d'une réaction d'électrode.

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

$$\beta_a = \frac{dE}{d \ln i_a} \dots\dots\dots (26), \quad \beta_c = \frac{-dE}{d \ln |i_c|} \dots\dots\dots (27)$$

7. 1. 3. Droite 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 $\lg i$ et la surtension η lorsque cette dernière est, en valeur absolue, élevée.

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 (25) de B.V. devient :

$$i = i_a = i_0 \exp \left[\frac{\eta}{\beta_a} \right] \dots\dots\dots (26)$$

Le logarithme donne dans ce cas :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i$$

En passant de $\ln \rightarrow \lg$ (en base 10), on aura :

$$\eta = a_a + b_a \lg i \dots\dots\dots (27)$$

Avec :

$$a_a = 2.303 \beta_a \lg i$$

$$b_a = 2.303 \beta_a$$

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

→ L'équation (27) est appelée l'équation anodique de Tafel ou « *droites de Tafel anodiques* ».

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

$$\frac{\eta}{\beta_c} \ll -1$$

$$i = i_c = -i_0 \exp \left[\frac{-\eta}{\beta_c} \right] \dots\dots\dots (28)$$

$$\eta = \beta_c \ln i_0 - \beta_c \ln |i| \dots\dots\dots (29)$$

$$\eta = a_c - b_c \lg |i| \dots\dots\dots (30)$$

Avec :

$$a_c = 2.303 \beta_c \lg i$$

$$b_c = 2.303 \beta_c$$

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

→ L'équation (30) 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 β_a et β_c ,
- ✓ β_a et β_c caractérisent le domaine de linéarité entre le courant et le potentiel.

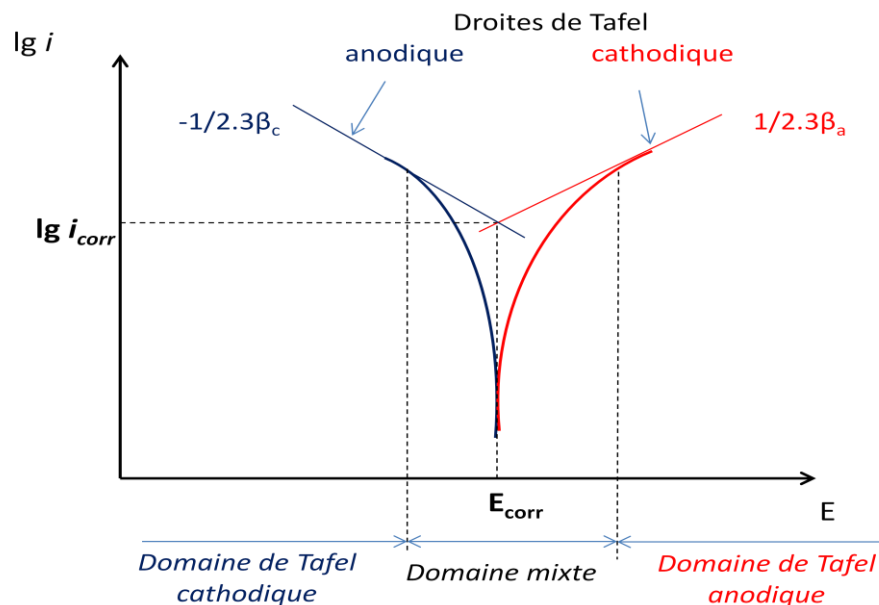
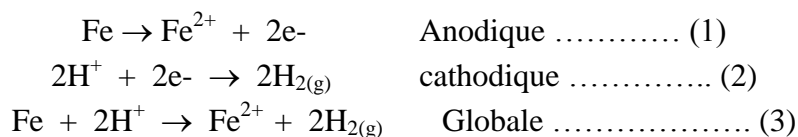


Figure III-8 : Courbes de polarisation logarithmiques indiquant les domaines et les droites de Tafel anodique et cathodiques

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 :



Si on branche une cellule électrochimique, le fer comme électrode de travail, et applique un potentiel, il en résulte une densité de courant mesurable dont la valeur correspond à la somme des courants partiels :

$$i = i_{Fe} + i_{H=O_{Fe}} + i_{C_{Fe}} + i_{a,H} + i_{C,H} \dots\dots\dots (4)$$

Les indices Fe et H indiquent la nature des réactions partielles.

Près du potentiel de corrosion (E_{corr}) la contribution de $i_{c,Fe}$ et $i_{a,H}$ est négligeable ($i_{c,Fe} = i_{a,H} = 0$)

L'équation (4) devient alors :

$$i = i_{a,Fe} + i_{c,H} \dots\dots\dots (5)$$

$$E = E_{\text{corr}} \rightarrow i \text{ est nulle}$$

$$i = i_{a,Fe} + i_{c,H} = 0 \dots\dots\dots (6)$$

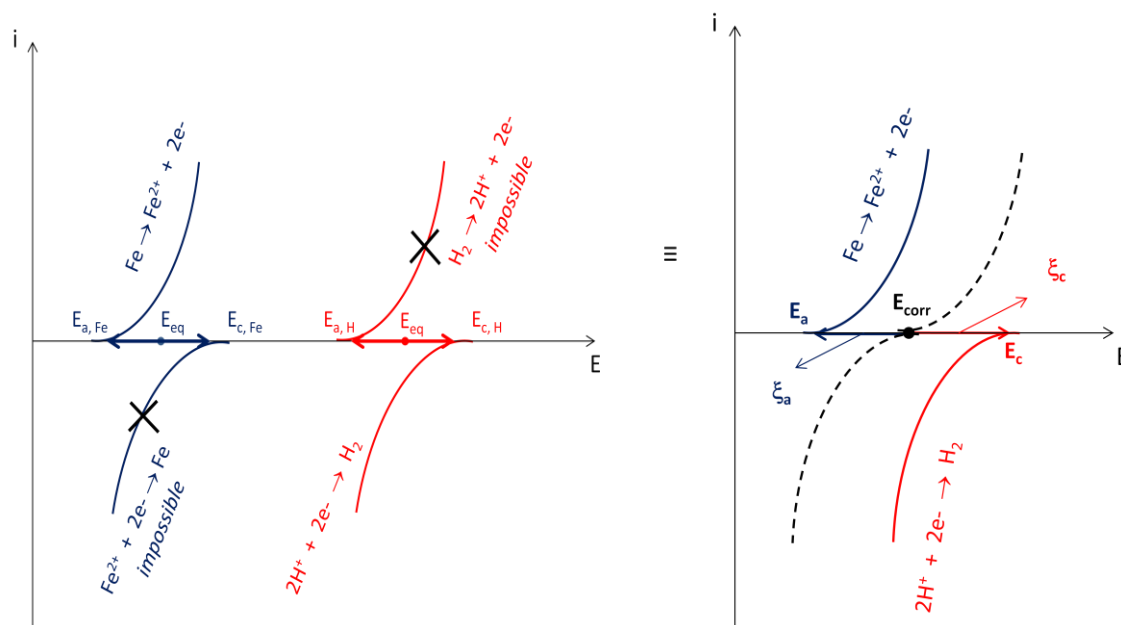


Figure III-9: Courbes de polarisation linéaires pour une électrode mixte

Si on suppose que :

- Le transfert de charges à l'interface métal/solution constitue l'étape limitante,
- Les cinétiques des deux réactions sont indépendantes.

Le courant partiel de chaque réaction obéit à l'équation de B.V. et on peut écrire :

$$i_{Fe} = i_{a,Fe} + i_{c,Fe} = i_{0,Fe} \exp \left[\frac{\eta_{Fe}}{\beta_{a,Fe}} \right] - i_{0,H} \exp \left[\frac{-\eta_H}{\beta_{c,H}} \right] \dots\dots\dots (7)$$

$$i_H = i_{a,H} + i_{c,H} = i_{0,Fe} \exp \left[\frac{\eta_{Fe}}{\beta_{a,Fe}} \right] - i_{0,H} \exp \left[\frac{-\eta_H}{\beta_{c,H}} \right] \dots\dots\dots (8)$$

Dans ces équations :

$$\eta_H = E - E_{rev, H} \dots\dots\dots (9)$$

$$\eta_{Fe} = E - E_{rev, Fe} \dots\dots\dots (10)$$

La combinaison des formules (6), (7) et (8) donne:

$$i_{corr} = i_{0,Fe} \exp \left[\frac{E_{corr} - E_{rev,Fe}}{\beta_{a,Fe}} \right] = i_{0,H} \exp \left[-\frac{E_{corr} - E_{rev,H}}{\beta_{c,H}} \right] \dots\dots\dots (11)$$

L'équation (11) définit la densité de courant de corrosion. Elle est égale à la densité de courant anodique au potentiel de corrosion. Sa valeur, et donc la vitesse de corrosion, dépend des paramètres cinétiques des deux réactions d'électrodes impliquées.

$$i_{corr} = i_{a,Fe}(E_{corr}) = -i_{c,H}(E_{corr}) \dots\dots\dots (12)$$

Au potentiel de corrosion E_{corr} , la vitesse de corrosion V_{corr} du fer vaut donc :

$$V_{corr} = \frac{i_{a,Fe}}{2F} = \frac{i_{corr}}{2F} \dots\dots\dots (13)$$

Pour développer l'équation de B.V. pour une électrode mixte Fer-Hydrogène, on remplace la surtension dans les équations (7) et (8) par la polarisation ξ :

$$\xi = E - E_{corr}$$

$$\xi_{Fe} = E - E_{rev, Fe} = \xi + (E_{corr} - E_{rev, Fe}) \dots\dots\dots (14)$$

$$\xi_H = E - E_{rev, H} = \xi + (E_{corr} - E_{rev, H}) \dots\dots\dots (15)$$

Avec l'équation (11) on aura:

$$i = i_{a,Fe} + i_{c,H} = i_{corr} \exp \left[\frac{\xi}{\beta_{a,Fe}} \right] - i_{0,H} \exp \left[\frac{-\xi}{\beta_{c,H}} \right] \dots\dots\dots (16)$$

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.

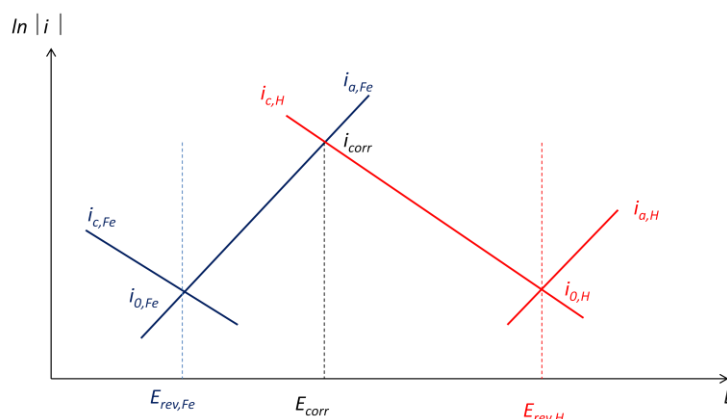


Figure III-10 : Diagramme d'Evans du fer dans le milieu acide

La figure III-11 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.

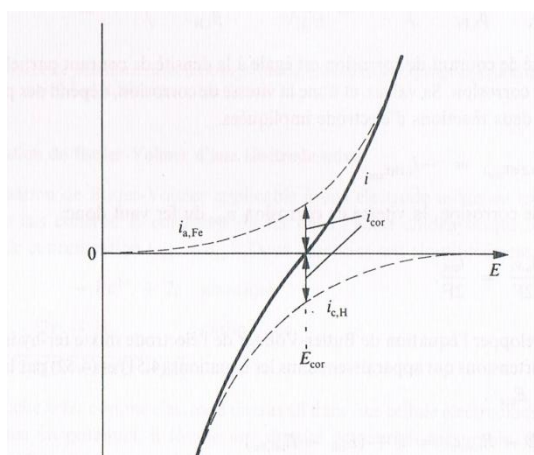


Figure III-11 : Densité de courant mesurée et densités de courant partiels anodique et cathodique près du potentiel de corrosion.

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 :

$$I = \sum I_{a, k} + I_{c, k} \dots \dots \dots (17)$$

Au potentiel de corrosion :

$$I = \sum I_{a, k} + \sum I_{c, k} = 0 \dots \dots \dots (18)$$

Par conséquent :

$$I_{corr} = \sum I_{a, k} (E_{corr}) + \sum I_{c, k} (E_{corr}) \dots \dots \dots (19)$$

La vitesse de corrosion uniforme au potentiel de corrosion est donc:

$$V_{\text{corr}} = \sum V_{\text{corr}} = \sum \frac{I_{a,k}}{n_k F} \dots\dots\dots (20)$$

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

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

8. Mesure de la vitesse de corrosion

Deux types d'essai servent à déterminer la vitesse de corrosion des métaux en milieu aqueux :

- Essais par immersion,
- Essais électrochimiques

8. 1. Les essais par immersion

Ce type d'essai regroupe différentes méthodes utilisées pour la mesure de la masse corrodée :

- gravimétrie,
- analyse de la solution,
- mesure de la résistance ohmique d'un échantillon mince,
- mesure du volume de gaz consommé (O_2) ou produit (H_2).

La figure III-12 montre le dispositif souvent utilisé pour des essais d'immersion. Dans un tel essai on mesure la perte du poids après un temps d'exposition défini. Afin de ne pas fausser les mesures les échantillons doivent être débarrassés des produits de corrosion solides par décapage le plus souvent chimique.

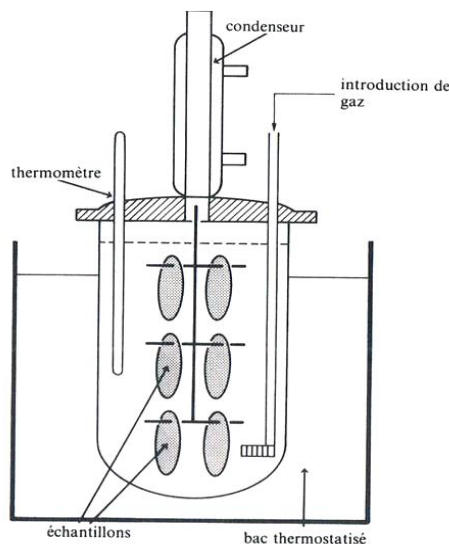


Figure III-12 : Dispositif expérimental pour essai de corrosion par immersion.

8. 2. Les essais électrochimiques

Les essais par immersion ne donnent pas d'indication sur les mécanismes réactionnels, de plus ils sont extrêmement long dans les milieux très corrosifs. Les essais électrochimiques n'ont pas ces inconvénients.

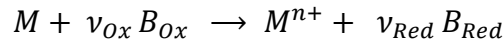
On distingue deux méthodes expérimentales principales :

- Extrapolation des droites de Tafel,
- Mesure de la résistance de polarisation (R_p)

8. 2. 1. Extrapolation des droites de Tafel

La mesure de vitesse de corrosion 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.

Pour un système ne comportant qu'une réaction anodique et cathodique du type :



Où :

M est le métal et B_{Ox} est l'oxydant

On a :

$$I = I_{corr} \exp\left(\frac{\xi}{\beta_{a.M}}\right) - I_{corr} \exp\left(\frac{-\xi}{\beta_{c.B}}\right) \dots\dots\dots (1)$$

Si la polarisation ξ dépasse en valeur absolue 10 à 50 mV, un des deux termes logarithmiques devient négligeable, et le courant mesuré correspond au courant partiel cathodique ou anodique.

L'extrapolation des droites de Tafel vers E_{corr} donne alors la valeur du courant de corrosion I_{corr} .

Exemple :

Courbe de polarisation du fer dans HCl :

Par exemple la région de Tafel cathodique correspond à :

$$I = - I_{corr} \exp\left(\frac{-\xi}{\beta_{c.B}}\right) \dots\dots\dots (2)$$

à $E_{corr} \rightarrow \xi = 0 \Rightarrow I = I_{corr}$

Or :

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

$$\Rightarrow V_{corr} = \frac{I_{corr}}{nFA} \text{ (mol. m}^{-2} \text{ s}^{-1}) \dots\dots\dots (3)$$

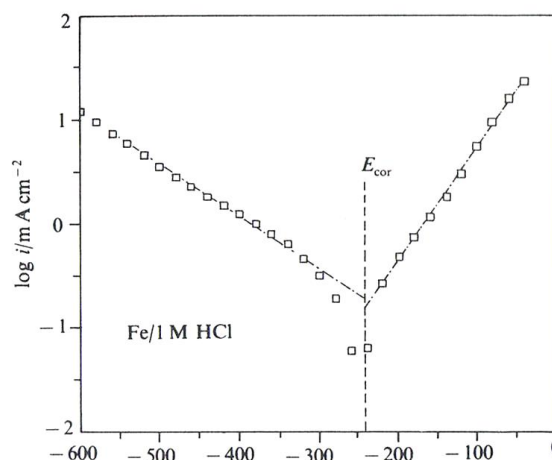


Figure III-13: Courbe de polarisation logarithmique du fer dans HCl : l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion E_{corr} permet de déterminer $i_{corr} = I_{corr}/A$.

NB :

- ✓ Une polarisation cathodique ne corrode pas le métal, ce qui rend l'extrapolation d'une droite de Tafel cathodiques est préférable à l'extrapolation d'une droite anodique.
- ✓ La vitesse de corrosion V_{corr} est généralement exprimée en unité de longueur (μm , mm , etc.) par unité de temps (s, min, an, etc.).

$$V_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}} \cdot \tau \cdot M \cdot 10}{n \cdot F \cdot d} \dots\dots\dots (4)$$

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

τ : temps en seconde correspondant à une année,

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

n : la valence,

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

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

8. 2. 2. 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 condition on cite:

- Corrosion uniforme du métal,
- Produits 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} suffit à déterminer la résistance de polarisation R_p d'une électrode définie par l'équation suivante :

$$R_p = \left. \frac{dE}{di} \right|_E (\Omega \cdot \text{cm}^2) \dots\dots\dots (5)$$

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

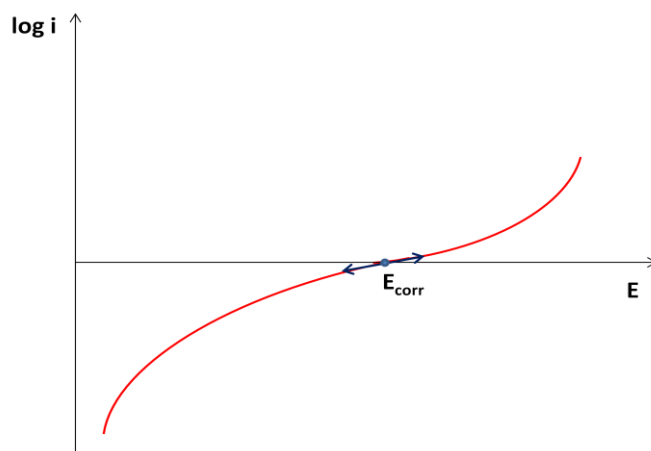


Figure III-14 : Courbe de polarisation logarithmique du fer dans HCl : mesure de la résistance R_p .

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 :

$$\frac{1}{A} \frac{dI}{d\xi} = \frac{di}{d\xi} = \frac{i_{corr}}{\beta_{a.M}} \exp\left(\frac{\xi}{\beta_{a.M}}\right) - \frac{i_{corr}}{\beta_{c.B}} \exp\left(\frac{-\xi}{\beta_{c.B}}\right) \dots\dots\dots (6)$$

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

$$R_p = \frac{1}{i_{corr}} \left(\frac{\beta_{a.M} \cdot \beta_{c.B}}{\beta_{a.M} + \beta_{c.B}} \right) \dots\dots\dots (7)$$

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} .

9. Méthodes d'étude expérimentale de la corrosion

La plus part des phénomènes de corrosion sont électrochimique, l'étude de ces phénomènes se fait par plusieurs techniques :

9. 1. Mesure du potentiel de corrosion (potentiel à circuit ouvert)

Le potentiel de corrosion est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'une électrode métallique dans un milieu connu.

Dans la pratique, la mesure de cette grandeur électrochimique importante se fait à l'aide d'un millivoltmètre électronique à haute impédance d'entrée et une électrode de référence (ECS, Ag-Ag-Cl, ESC, etc.).



Figure III-15 : Exemple de montage utilisé pour la mesure du potentiel à circuit ouvert

9. 2 . Méthode électrochimiques transitoires

Ces méthodes aident à étudier les mécanismes de corrosion et de protection des métaux. Certaines d'entre elles servent à mesurer la vitesse de corrosion. Contrairement aux méthodes stationnaires, les méthodes transitoires permettent de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation.

Les méthodes transitoires consistent à imposer une variation de potentiel ou de courant, puis à mesurer la réponse du système étudié à cette perturbation. Les méthodes les plus courantes sont résumées dans le tableau 3.

Tableau III-1: Les méthodes transitoires les plus courantes.

Variable contrôlée	Forme du signal appliqué	Quantité déterminée	Nom de la méthode
E	saut	$I = f(t)$	méthode d'impulsion potentiostatique
I	saut	$E = f(t)$	méthode d'impulsion galvanostatique
$E, dE/dt$	rampe	$I = f(E, dE/dt)$	voltamétrie à balayage linéaire
$E, dE/dt$	rampe triangulaire	$I = f(E, dE/dt)$	voltamétrie cyclique
$\Delta E = \Delta E \sin(\omega t)$	sinus	$Z = f(\omega)$	méthode d'impédance

9. 2. 1. La voltamétrie

Elle consiste à balayer une gamme de potentiel avec une vitesse constante :

$$E(\tau) = E(\tau=0) + \lambda \tau$$

$$\lambda = \frac{dE}{d\tau}$$

Le courant mesuré dépend de la vitesse de balayage, $I = f(\tau, \lambda)$. La courbe expérimental obtenue est appelée voltamogramme.

En voltamétrie on distingue deux modes opératoires :

- Voltamétrie simple, impliquant un balayage unique du potentiel,
- Voltamétrie cyclique, impliquant un ou plusieurs cycles de balayage dans les deux sens : cathodique et anodique.

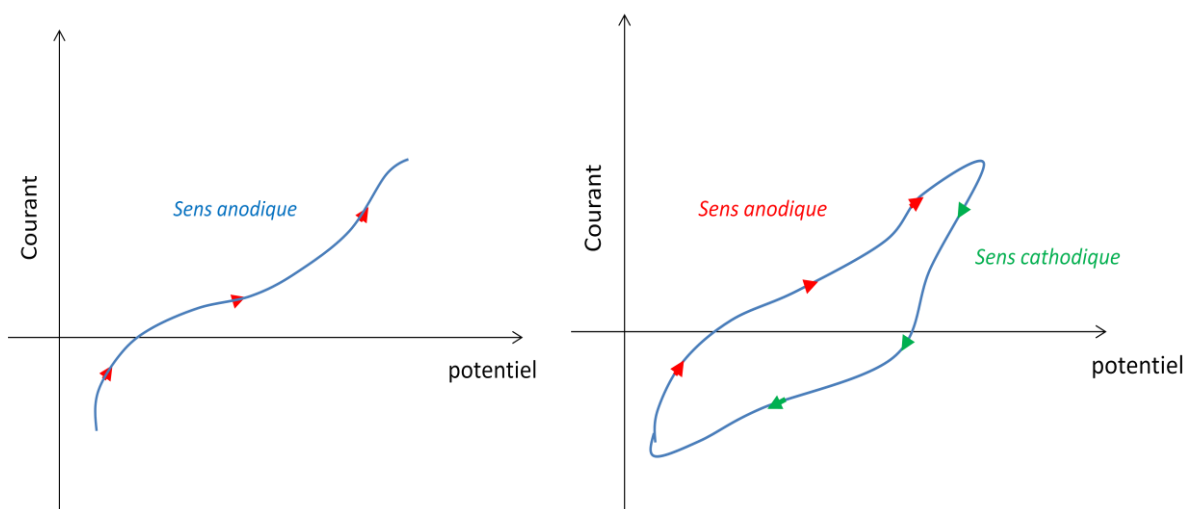


Figure III-16 : Courbes de voltamétrie (voltamogramme) : simple et cyclique.

NB :

Plus la vitesse de balayage est faible plus la courbe obtenue est proche de la courbe stationnaire (réelle).

9. 2. 2. Méthodes d'impulsions potentiostatiques

Elle consiste à appliquer à l'électrode un saut de potentiel et mesurer la variation du courant en fonction du temps.

Cette méthode est particulièrement utile afin d'identifier les phénomènes de transport dans l'électrolyte ou afin d'étudier la croissance d'un film passif.

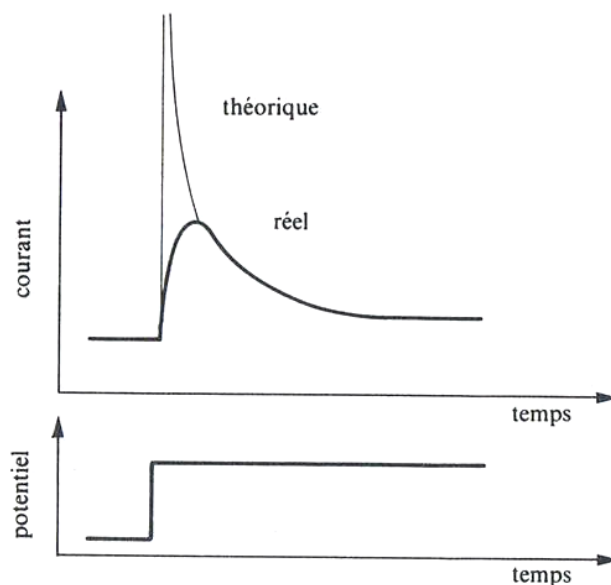


Figure III-17 : Transitoire de courant résultant de l'application d'un saut de potentiel.

9. 2. 3. Méthodes d'impulsions galvanostatiques

Dans ce cas on applique un saut de courant et l'on mesure la variation du potentiel en fonction du temps. La forme de la courbe obtenue dépend de trois facteurs essentiels :

- ✓ Transport de masse,
- ✓ Capacité de la double couche,
- ✓ Résistance ohmique dans l'électrolyte.

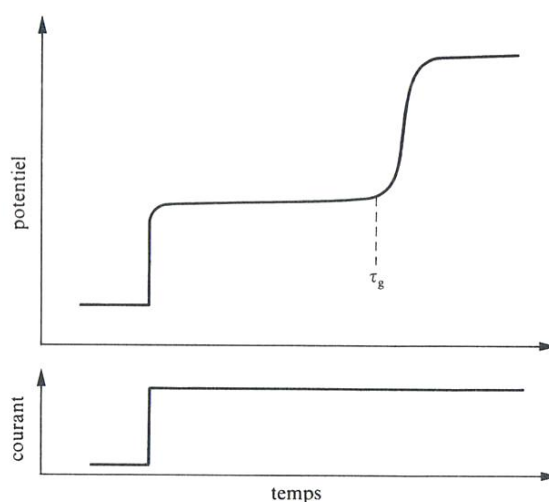


Figure III-18 : Transitoire de potentiel résultant de l'application d'un saut de courant.

9. 2. 4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. Le non linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse locale autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude comme le montre la figure III-19.

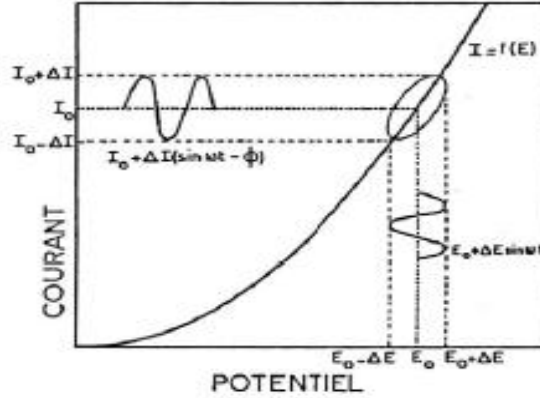


Figure III-19 : Représentation des conditions électrochimiques sur une courbe courant-potentiel.

En mode potentiostatique, un signal perturbateur de type sinusoïdal ΔE donnera une réponse en courant ΔI de forme sinusoïdale mais qui sera déphasée d'un angle φ par rapport au potentiel :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$$

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi)$$

L'impédance $Z(\omega)$ est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase φ :

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + j Z_{\text{Im}}(\omega)$$

$$|Z| = (Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2)^{1/2}$$

$$\Phi = \tan^{-1} (Z_{\text{Im}}/Z_{\text{Re}})$$

Une interface métal-solution métal/solution peut être représentée par un circuit électrique équivalent dit circuit de "Randles", Figure III-20. Dans ce circuit R_e correspond à la résistance de l'électrolyte entre les deux électrodes de mesure, C_{dc} représente la capacité de la double couche et le processus faradique est décrit par une résistance pure de transfert de charge R_{tc} .

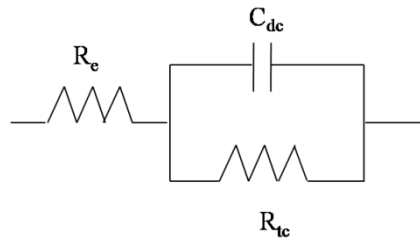


Figure III-20: Circuit équivalent de Randles.

L'impédance s'écrit sous la forme:

$$Z = R_e + \frac{R_{tc}}{1 + j\omega \times C_{dc}}$$

Le mécanisme réactionnel correspondant au modèle de Randles ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption. Un circuit équivalent plus réaliste est alors envisagé. Il comporte toujours la résistance ohmique R_e et la capacité de la double couche C_{dc} , par contre la résistance de transfert R_{tc} est remplacée par l'impédance faradique Z_F composée d'un ou plusieurs éléments de circuit, en série ou en parallèle selon le mécanisme réactionnel.

Lorsque des phénomènes de transport interviennent un ou plusieurs éléments de ce circuit sera une impédance de diffusion de WARBURG (Z_W), Figure III-21. Chaque impédance de diffusion correspond à une espèce électrochimique impliquée dans la réaction.

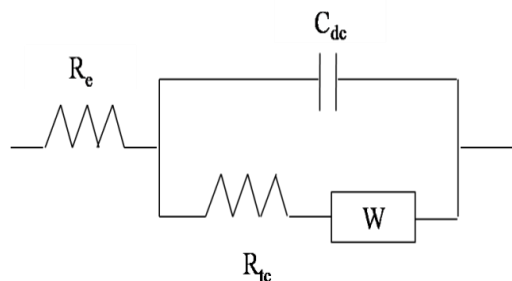


Figure III-21: Circuit équivalent tenant compte d'un phénomène diffusionnel.

L'impédance dans ce cas s'écrit sous la forme:

$$Z = R_e + \frac{R_{tc} + Z_W}{1 + j\omega \times C_{dc}(R_{tc} + Z_W)}$$

Sa représentation dans le plan de NYQUIST, donnée par la Figure III-22, permet d'estimer les différents paramètres caractéristiques de la réponse impédancielle du système :

- La résistance de l'électrolyte R_e donnée par la limite hautes fréquences du diagramme,
- La résistance de transfert de charge R_{tc} donnée par le diamètre du cercle hautes fréquences,

- La résistance de polarisation R_p donnée par la limite basses fréquences,
- La fréquence angulaire caractéristique ω_{max} permettant de caractériser la capacité de la double couche associée au système selon la relation:

$$\omega_{max} = \frac{1}{R_{tc}C_{dc}}$$

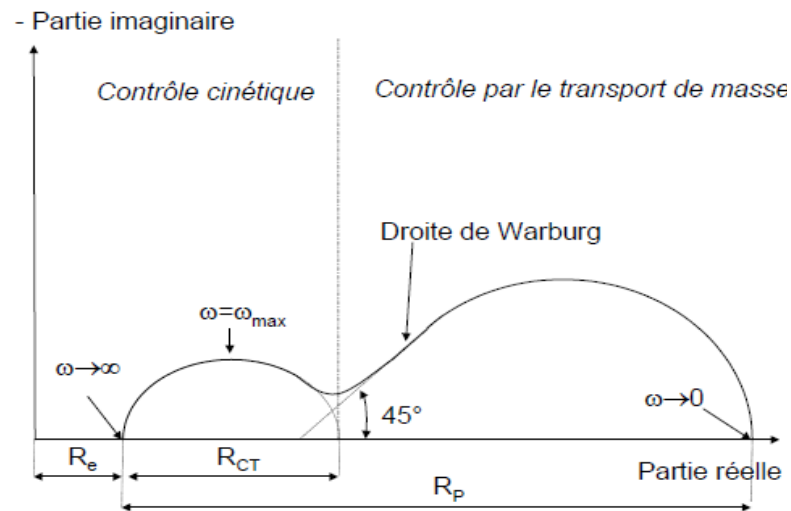
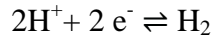


Figure III-22: Diagramme de NYQUIST pour un système avec phénomène diffusionnel.

10. Exercices d'application

Exercice 01:

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.

Réponse :

$$i_c = -2.63 \text{ mA.cm}^{-2}$$

Exercice 02:

Soit la réaction d'électrode suivante : $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$

- Calculer la valeur de potentiel qu'on doit appliquer pour obtenir une densité du courant anodique de l'ordre de 0.05 mA/cm².

On donne : concentration de l'espèce dissoute (0.02 mol/l), densité du courant d'échange (2.25×10^{-4} mA/cm²), β_a (30 mV), $E^0_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}$ (-0.44 V).

Réponse :

$$\xi = -328 \text{ mV}$$

Exercice 03:

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, $n=2$)

Réponses :

- oxydation du fer ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) et réduction des protons ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$)
- $i = -2.46$ mA.cm⁻², c'est un courant cathodique,
- $V_{\text{corr}} = 5.18$ mm.an⁻¹
- $R_p = 43.23$ Ω.cm²

Exercice 04:

Soit la réaction suivante : $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$

Quelle sera la valeur de la densité du courant cathodique si on applique un potentiel de $E = -550$ mV/ESC ?

On donne: $\beta_c = 52$ mV, $[\text{I}^-] = 4 \times 10^{-2}$ mol/L, $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.62$ V, $i_0 = 0.55 \times 10^{-3}$ A/cm².

Réponse :

$$i_c = -1.88 \cdot 10^{-14} \text{ A.cm}^{-2}$$

Exercice 05:

Soit un morceau de fer d'une surface de contact égale à 2 cm^2 est plongé dans une solution de HCl d'un pH de 2.

- de quelle électrode s'agit-il ? Expliquer.
- donner les réactions partielles et la réaction globale.
- calculer la vitesse de corrosion en mm/an
- calculer la densité du courant pour les potentiels appliqués suivants : $E_1 = E_{\text{corr}} = -480 \text{ mV}$, $E_2 = -400 \text{ mV}$, $E_3 = -300 \text{ mV}$, $E_4 = 0 \text{ mV}$. Interpréter les résultats obtenus.

On donne : $I_{\text{corr}} = 11 \cdot 10^{-3} \text{ A}$, $\beta_a = 30 \text{ mV}$ et $\beta_c = 55 \text{ mV}$.

Réponse :

- Electrode de deuxième espèce : deux réactions ont lieu, oxydation du fer et réduction des protons,
- $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$, $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$, $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_{2(\text{g})}$
- $V_{\text{corr}} = 63.63 \text{ cm.an}^{-1}$
- $i_{\text{corr}} = 0 \text{ A.cm}^{-2}$, $i_{\text{corr}} = 0$, $i_{\text{corr}} = 0.077 \text{ A.cm}^{-2}$, $i_{\text{corr}} = 2.21 \text{ A.cm}^{-2}$. Plus la tension est anodique plus la dissolution du métal est importante.

Exercice 06:

Pour déterminer la résistance de polarisation d'un acier au carbone dans un milieu acide on impose le potentiel et on mesure le courant. Les résultats obtenus sont sur le tableau suivant :

$E - E_{\text{corr}} \text{ (mV)}$	$i \text{ (mA/cm}^2\text{)}$
-15	-8.5
-10	-6
-5	-2,6
-2	-1
0	0
2	1,1
5	2,8
10	5
15	9

Les coefficients de Tafel anodique et cathodique valent respectueusement : $\beta_a = 30 \text{ mV}$ et $\beta_c = 50 \text{ mV}$.

Calculez la résistance de polarisation R_p au potentiel de corrosion, la densité de courant de corrosion i_{corr} ainsi que la vitesse de corrosion V_{corr} (en mm/an).

Réponse :

$$R_p = 17.1 \text{ ohm.cm}^2, i_{\text{corr}} = 8.18 \cdot 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}, V_{\text{corr}} = 9.4 \text{ mm.an}^{-1}.$$

Chapitre IV

*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

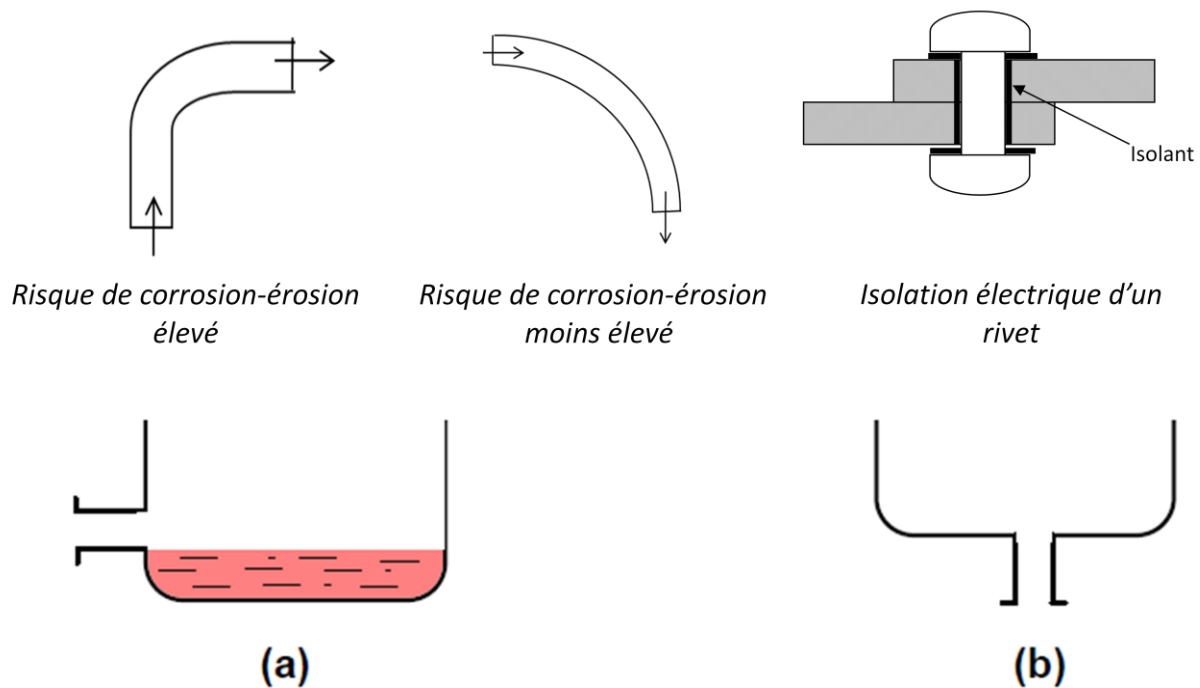
Comme l'aluminium, il doit sa résistance à la formation d'un oxyde protecteur (TiO_2). Il est très utilisé en aéronautique et dans l'industrie en présence d'eau de mer, d'acide nitrique, de solutions oxydantes (FeCl_3 , CuSO_4), et d'hypochlorites. Il faut par contre éviter de l'employer dans des milieux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

Figure IV-1: 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 corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm .

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 (émailage, 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.

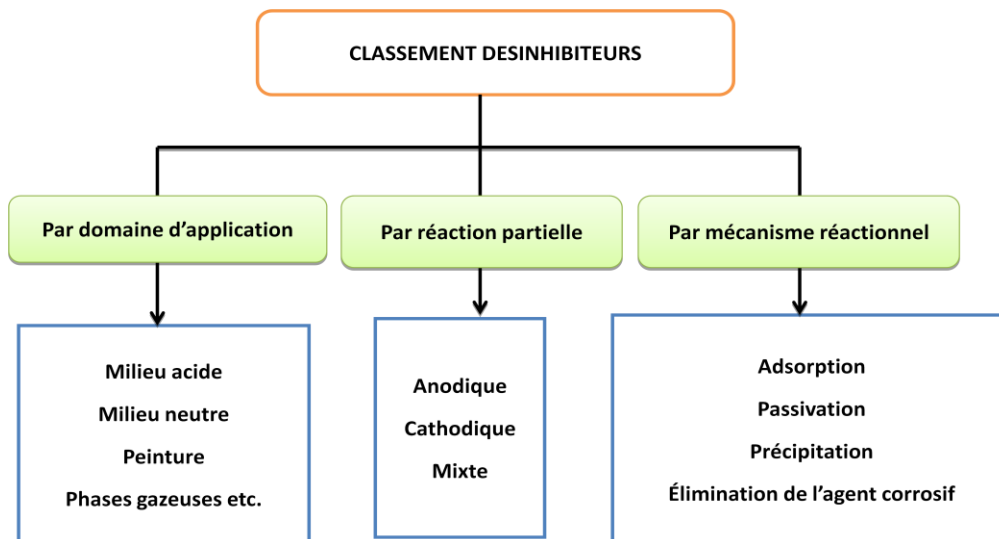


Figure IV-2: Classement des inhibiteurs de corrosion.

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⁻ sur les cathodes.

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

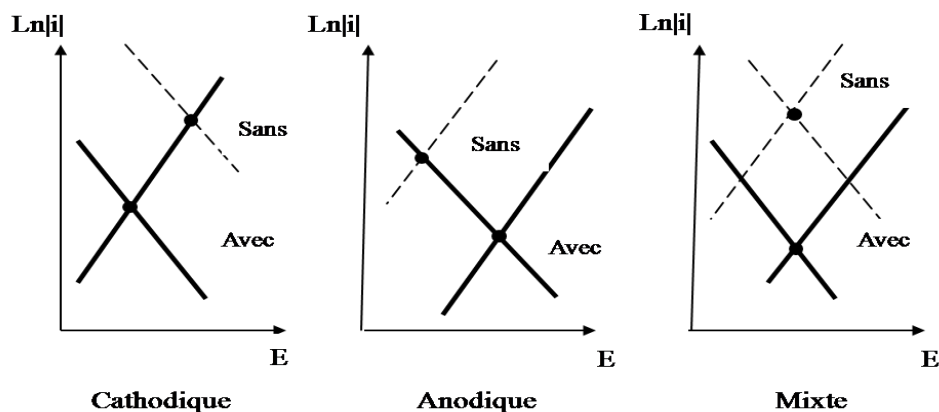


Figure IV-3: Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.

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 « cathalyseur » ,
- 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 en trois grandes classes:

- 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 :

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

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

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

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 : $E \leq E_{\text{prot}}$.

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} :

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

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 $E < E_{\text{prot}}$. la densité du courant partiel cathodique au potentiel de protection vaut : $i_c = i_{\text{prot}}$

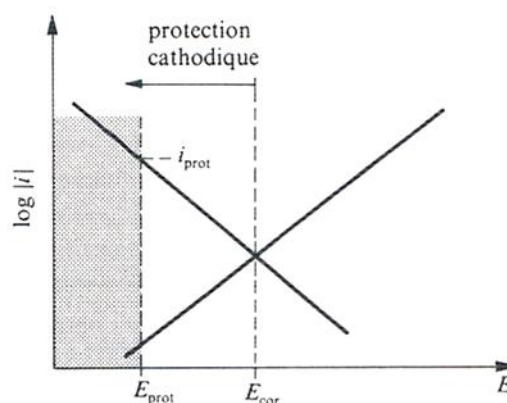


Figure IV-4 : Principe de la protection cathodique

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.

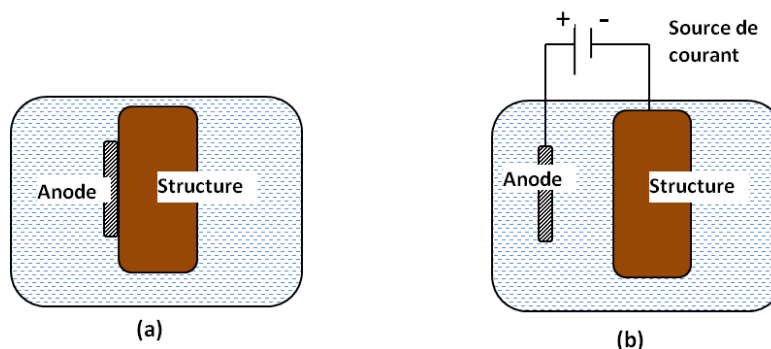


Figure IV-5 : Exemple de protection cathodique.

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.

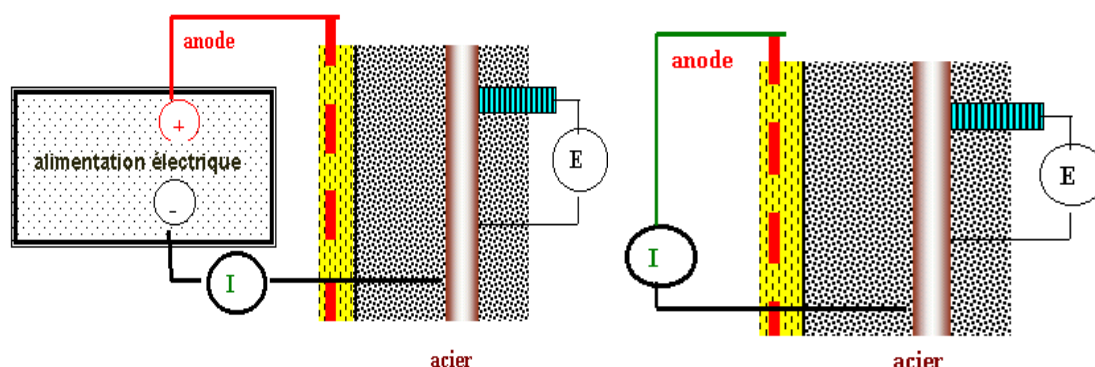


Figure IV-6 : Principe de la protection anodique des armatures dans le béton : courant imposé, anode sacrificielle (soluble)

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.

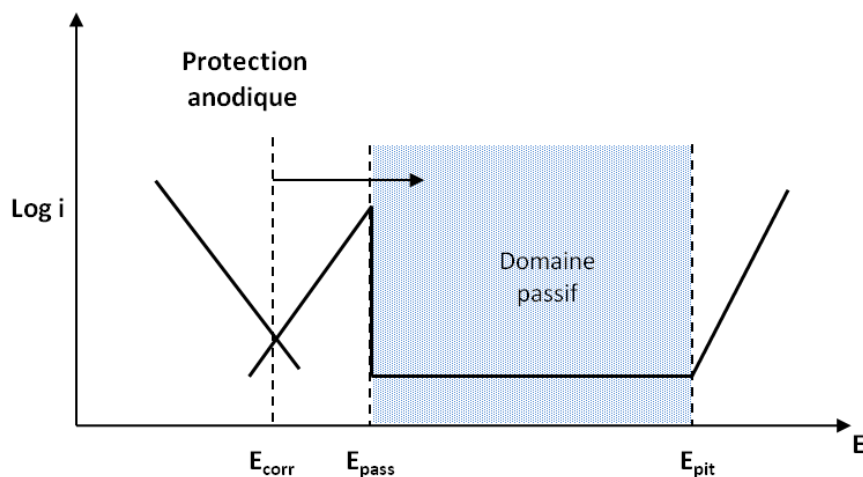
Dans certains cas, la polarisation est obtenue en utilisant comme anode un matériau métallique, tel que le zinc, qui, une fois relié à l'armature, permet d'abaisser le potentiel de celle-ci, Figure IV-7. Cette anode est dite sacrificielle.



Figure IV-7 : 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_{pass} : potentiel de passivation ; E_{pit} : potentiel de dépassivation ou de piqûration

Figure IV-8 : Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{\text{pass}} < E < E_{\text{pit}}$.

Chapitre V

*Oxydation et corrosion
sèche des métaux*

Oxydation et corrosion atmosphérique

1. Oxydation à basse température

La plus part des métaux ne sont pas stable en contact de l'air, ils réajissent spontanément en formant des oxyde.

1. 1. Définition

L'oxydation à basse température est la réaction d'un métal avec l'oxygène gazeux, en absence d'électrolyte (conducteur ionique), lorsque la diffusion n'intervient guère dans le processus de croissance de l'oxyde en raison d'un coefficient de diffusion trop faible.

A basse température la vitesse de diffusion diminue fortement avec l'épaisseur de l'oxyde qui se forme à la surface du métal. Elle atteint une valeur pratiquement nulle dès que cette épaisseur atteint quelques nanomètres.

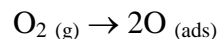
1. 2. Etapes réactionnelle d'une surface métallique avec l'oxygène

Lorsque un métal est mis en contact avec de l'oxygène, un processus réaction aura lieu suivant trois étapes :

- première étape : la chimisorption,
- deuxième étape : la croissance latérale des germes d'oxyde,
- troisième étape : la croissance (en épaisseur) de l'oxyde.

1. 2. 1. Chimisorption de l'oxygène

Les molécules O_2 entre en collision avec la surface du métal et se transforment en atome chimisorbés.



Le nombre de moles d'oxygène heurtant la surface du métal par seconde est donné par la formule suivante :

$$N_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{(2 \pi M_{O_2} RT)^{\frac{1}{2}}}$$

M_{O_2} Représente la masse moléculaire de l' O_2

Le recouvrement de la surface métallique avec l'oxyde est défini par :

$$\theta = \frac{W_0}{W_t}$$

Avec :

W_0 est le nombre de sites d'adsorption occupés par les atomes d'oxygène, W_t est le nombre de sites total.

La vitesse de recouvrement est donc proportionnelle au flux d'oxygène :

$$\frac{d\theta_0}{dt} = \frac{2 S_k N_a N_{O_2}}{W_t}$$

$S_k = (1 - \theta_0)$ représente le coefficient de condensation.

La variation du recouvrement en fonction de la dose d'oxygène θ_{O_2} est donnée comme suite :

$$\theta_0 = \frac{1}{\sigma} \left[1 - \exp \left(\frac{-2 \sigma N_a \theta_{O_2}}{W_t (2\pi M_{O_2} RT)^{\frac{1}{2}}} \right) \right]$$

Avec :

$\theta_0 = P_{O_2} \tau$ et σ représente le facteur de proportionnalité adimensionnel.

Ainsi le recouvrement maximal de la surface correspond à $\theta_{o \max} = \frac{1}{\sigma}$

1. 2. 2. Croissance latérale de l'oxyde

Du fait lors forte affinité aux électrons de valence des atomes métalliques, l'interaction des atomes d'oxygène avec le métal conduit à la formation des germes d'oxyde épais d'une seule couche moléculaire, qui croissent seulement s'ils dépassent une certaine taille critique.

La croissance latérale des germes, puis leur coalescence, aboutie à la formation d'une couche d'oxyde.

Des études expérimentales montrent que pour le cas d'oxydation du nickel, l'oxyde recouvre la surface selon la loi :

$$\theta_{ox} = 1 - \exp(-k t^2)$$

Avec : K est une constante.

1. 2. 3. Croissance en épaisseur de l'oxyde

La chimisorption et la croissance latérale de l'oxyde sont des étapes non observables que pour des doses d'oxygène trop faible. Dès que la pression partielle devient élevée, la couche d'oxyde recouvre très rapidement la surface du métal et seule la croissance de l'oxyde en épaisseur reste mesurable.

Les réactions qui contribuent à la croissance d'une couche d'oxyde compacte se résument comme suite :

- à l'interface oxyde/gaz l'oxygène se réduit en O^{2-} en acceptant deux électrons,
- à l'interface métal/oxyde, les atomes métalliques s'oxydent en cations M^{n+} et libèrent n électrons. Ces électrons doivent traverser l'oxyde pour réagir avec l'oxygène. Les cations se déplacent donc vers la surface extérieure du film d'oxyde alors que les anions migrent vers l'interface oxyde-métal. Le plus lent de ces processus détermine la vitesse de croissance du film d'oxyde.

En pratique, la croissance des films d'oxyde suit souvent une loi logarithmique :

$$L \propto \ln \tau$$

Ou logarithme inverse :

$$\frac{1}{L} \propto -\ln \tau$$

Avec :

L : épaisseur du film, τ : temps d'oxydation.

On remarque que dans les deux cas la vitesse de croissance diminue avec le temps.

1. 2. 4. Modèles de croissance des films d'oxyde

Ils existent plusieurs types de modèles qui décrivent le processus de croissance des film d'oxyde, les plus connus sont :

- modèle de croissance limitée par effet tunnel,
- modèle de croissance limitée par la conduction ionique à champ élevée,
- modèle de croissance limitée par le transfert des cations à l'interface métal/oxyde.

A - Modèle de croissance limitée par effet tunnel

D'après ce modèle, l'épaisseur du film d'oxyde ne peut pas dépasser la distance maximale franchissable par effet tunnel, soit entre 2 et 3 nm.

B - Modèle de croissance limitée par la conduction ionique à champ élevée

Ce modèle postule que si les électrons surmontent facilement la barrière énergétique à l'interface métal/oxyde, le transport d'ions dans l'oxyde limite la vitesse de croissance.

A température ambiante, le transport par diffusion est négligeable. Les ions se déplacent alors essentiellement par migration en raison du fort champ qui règne dans le film d'oxyde ($E = 106$ à 107 V/cm).

$$E = \frac{\Delta\Phi}{L} = \frac{Q}{\epsilon\epsilon_0}$$

C - Modèle de croissance limitée par le transfert des cations à l'interface métal/oxyde

Ce modèle suppose qu'un champ électrique (E) constant règne entre le métal et la surface extérieure du film d'oxyde. Il abaisse l'énergie d'activation de la réaction de transfert de charges à l'interface métal/oxyde.

$$E = \frac{\Delta\Phi}{L}$$

$$\Delta G^\# = \Delta G_{ch}^\# - \frac{\alpha' z F \Delta\phi}{RT}$$

Remarque :

Il est à noter que le mécanisme de croissance des films d'oxyde peut être influencé par :

- la contribution des anions au flux ionique,
- la structure des oxydes : les oxydes amorphes forment des réseaux peu denses contrairement aux oxydes cristallins. Les mécanismes de transport s'avère donc plus compliqués au sein de ces derniers.

2. La corrosion atmosphérique**2. 1. Définition**

Elle désigne la réaction d'un métal avec l'oxygène de l'air lorsque, à la surface, l'humidité et les polluants forme un électrolyte.

Contrairement à l'oxydation à basse température, les films d'oxyde et autres produits de corrosion sont en général non compacts et leur présence à la surface métallique n'arrête pas le processus de corrosion.

2. 2. Corrosivité de l'atmosphère

L'air ambiant se compose pratiquement de 77% N_2 , 21% O_2 , 1% Ar, 2% H_2O et 0.03% CO_2 . On trouve en plus des traces de gaz rares (He, Kr, etc.), des polluants, notamment du SO_2 , NO_x , des ions Cl^- et des poussières.

De point de vue de la corrosion le dioxyde de soufre (SO_2) est le polluant le plus important, il provient essentiellement de la combustion de pétrole et du charbon. Quant aux chlorures Cl^- , ils aussi important cependant ils n'existe pratiquement que dans les atmosphères marines ou dans les sels de déverglaçage en hiver.

Les oxydes d'azote (NO_x), qui sont des gaz qui se forment lors d'une combustion à haute température, notamment dans les moteurs automobile, jouent un rôle moins important que le SO_2 et les chlorures (Cl^-).

En effet, la corrosivité de l'atmosphère dépend essentiellement de trois paramètres :

- l'humidité relative,
- la teneur en SO_2 ,
- la teneur en ions Cl^- .

2. 2. 1. Humidité relative

L'humidité relative, en %, représente le rapport entre la pression partielle de vapeur et la pression de saturation. Celle-ci étant égale à la pression de vapeur en équilibre avec de l'eau.

L'humidité relative fournit une indication importante pour les phénomènes de corrosion, car elle détermine la condensation.

L'expérience montre que la vitesse de corrosion de l'acier augmente d'une manière significative dès que l'humidité relative dépasse les 80%, figure 222.

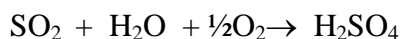
2. 2. 2. Teneur en SO₂

La teneur en SO₂ d'une atmosphère non polluée (rurale) est inférieure à 10 µg/m³. Dans une atmosphère moyennement polluée (urbaine) elle est de l'ordre de 10 à 100 µg/m³. Dans une atmosphère fortement polluée (atmosphère industrielle) elle peut dépasser 100 µg/m³.

Le dioxyde de soufre de l'atmosphère réagit avec l'eau en formant l'acide sulfureux :



En présence d'oxygène, il se forme de l'acide sulfurique :



Ces deux réactions sont responsables des pluies acides, dont le pH varie de 4 à 5.

L'expérience montre que la présence de SO₂ dans l'atmosphère augmente la vitesse de corrosion du fer. Cependant, une surface contaminée par des sulfates se corrode rapidement même si l'atmosphère ne contient pas de SO₂.

La figure 222 met en évidence l'importance de la pollution due au dioxyde de soufre. Elle montre que la corrosion augmente dans l'ordre :

Atmosphère rurale < atmosphère urbaine < atmosphère industrielle.

2. 2. 3. Teneur en Cl⁻

La corrosion due aux chlorures est largement rencontrée dans les atmosphères marines. Tout comme les sulfates, la présence des chlorures permet la formation d'un électrolyte sur la surface des métaux, elle peut ainsi accélérer le processus de corrosion. De plus une forte concentration en Cl⁻ empêche le phénomène de passivation ou de repassivation des surfaces métalliques.

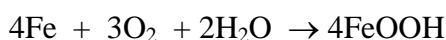
La corrosion des armatures dans le béton est l'exemple le plus fréquent de l'attaque par les chlorures notamment pour les structures en atmosphères marines.

La durée d'exposition ainsi que les conditions climatiques permettent de classer les atmosphères en cinq catégories selon leur corrosivité, Tableau 12.

2. 3. Corrosion atmosphérique de l'acier

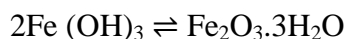
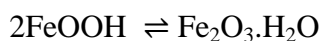
2. 3. 1. Produit de corrosion

La corrosion de l'acier dans l'atmosphère (en contact de l'air) peut être représentée par la réaction suivante :



La formule chimique FeOOH désigne globalement le produit de corrosion connu sous le nom de « Rouille »

Il s'agit d'une oxyde hydraté, d'une stœchiométrie intermédiaire entre l'oxyde ferrique Fe_2O_3 et l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



Suivant les conditions la réaction du fer avec l'oxygène et l'eau peut donner naissance à plusieurs oxydes et hydroxydes, Tableau 22.

Tableau V-2 : oxydes et hydroxydes

2. 3. 2. Constitution de la rouille

La rouille désigne un mélange complexe de phases, cristallines et amorphes, d'oxyde et d'hydroxyde du fer. Le fer est en majeure partie à l'état d'oxydation (III), mais on le trouve aussi à l'état d'oxydation (II).

Les trois principaux constituant de la rouille sont ;

- $\alpha\text{-FeOOH}$ (la goetite),
- $\gamma\text{-FeOOH}$ (la lepidocrocite),
- Fe_3O_4 (la magnétite)

2. 3. 3. Mécanismes réactionnels

A - cas d'une surfe de fer humide en contact avec l'oxygène

Lorsque l'on expose une surface d'acier, polie et humide, à l'atmosphère elle se couvre rapidement d'un film mince brunâtre composé de produits de corrosion. La réaction de formation de ce film est d'autant plus rapide que la surface est contaminée par des ions sulfates, chlorures, etc.

Le mécanisme réactionnel est le suivant :



Par la suite, les ions ferreux réagissent avec l'oxygène et on aura la précipitation de la lepidocrocite $\gamma\text{-FeOOH}$ suivant la réaction :

3. La corrosion à haute température (Corrosion sèche)

3. 1. Définition

La corrosion sèche est la dégradation d'un matériau dans un environnement chimiquement réactif sous l'effet d'une haute température, et éventuellement de contraintes mécaniques.

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, etc, 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.

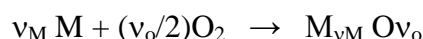
Il faut noté que, mise à part les métaux nobles, tous les métaux industriels obtenus par les procédés métallurgiques à partir du minerai, ont tendance à retrouvés cet état de minerai qui pourra être soit des oxydes, des sulfures ou des halogénures qui sont dans un état thermodynamique stable. Le retour 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)

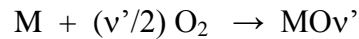
Elle désigne la réaction du métal avec l'oxygène à une température qui dépasse les 300 à 400°C. Elle conduit à la formation d'un oxyde dont les propriétés déterminent la cinétique de réaction.

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

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

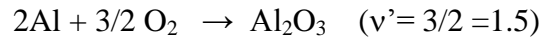


- on se référant à la formation d'une mole du métal :

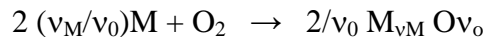


Il faut noter que le coefficient stœchiométrique $v' = v_o/v_M$ ne correspond pas toujours à un nombre entier.

Ex :



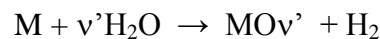
- on se référant à la formation d'une mole d'oxygène :



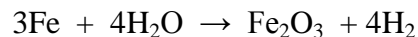
Cette réaction permet de calculer les diagrammes d'Ellingham.

2. 2. Réaction avec la vapeur d'eau

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



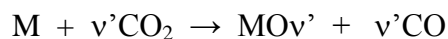
La corrosion du fer au contact de la vapeur d'eau à une température $< 600^\circ\text{C}$ est décrite par la réaction de Schikorr :



Cette réaction forme une couche compacte de magnétite (Fe_3O_4) dont la vitesse de croissance limite la cinétique de la réaction.

2. 3. Réaction avec le gaz carbonique

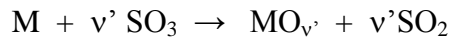
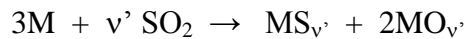
Le gaz carbonique contenu dans les gaz de combustion peut oxyder les métaux d'après la réaction :



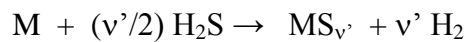
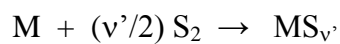
Cet équilibre dépend du rapport P_{CO} / P_{CO_2} . Les gaz de combustion contiennent généralement peu de CO, ce qui favorise la réaction du métal avec le gaz carbonique (CO_2). Au contraire dans les hauts fourneaux, qui contiennent de l'oxyde de fer et du coke, la pression partielle de CO est élevée,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



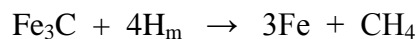
En raison de leur température de fusion assez basse, les sulfates et les sulfures situés à la surface des métaux sont souvent à l'état liquide ils provoquent la déstabilisation des oxydes et provoquent la corrosion accélérée.

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.

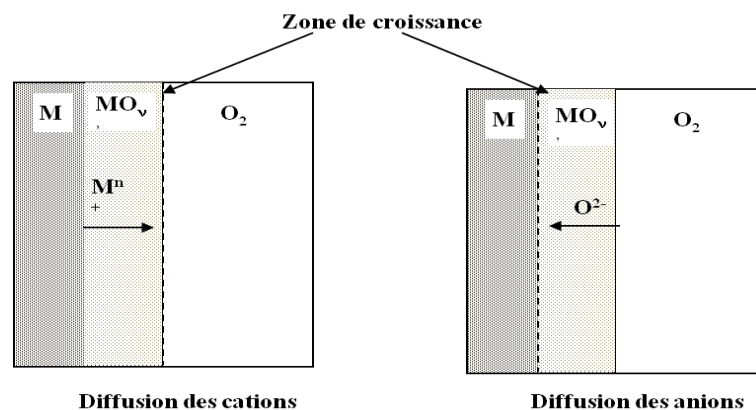


Figure V-1 : Croissance d'une couche d'oxyde par diffusion des cations ou des anions.

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.

Références Bibliographiques

- [1] Dieter LANDOLT, *Corrosion et chimie de surfaces des matériaux*, Presse polytechniques et universitaires Romandes, première édition (1993).
- [2] François COEURET, Alain STORCK, *Elément de Génie Electrochimique*, Technique & Documentation-LAVOISIER, (1993).
- [3] Christian VARGEL, *Corrosion de l'Aluminium*, Edition Dunod.
- [4] François ROPITAL, *Corrosion et Dégradation des Matériaux Métalliques*, Yves CHAUVIN, Edition Technip, (2009).
- [5] André RAHARINAIVO, *La Corrosion et la Protection des Aciers dans le Béton*, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- [6] Paul ARNAUD, *Chimie Physique, Cours et Applications*, 5° Edition, Dunod, Paris, (2001).
- [7] Fabien MIOMANDRE, *Electrochimie, Des Concepts aux Applications*, Edition Dunod, Paris, (2005).
- [8] John CHRISTOPHER SCULLY, *Corrosion Protection, Principes Fondamentaux*, MASSON, Paris, Milan, Barcelone, (1995).
- [9] Jean.P MERCIER, Gérald ZAMBELLI, Wilfried KURZ, *Traité des Matériaux, Introduction à la Science des Matériaux*, 3° Edition, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (2002).
- [10] Christine LEFROU, Pierre FABRY, Jean-Claude POIGNET, *L'Electrochimie, Fondamentaux aux Exercices Corrigés*, EDP Science, France, (2009).
- [11] Jean BESSON, *Précis de Thermodynamique & Cinétique Electrochimiques*, Ellipses, Edition (1984).
- [12] Peter Wiliam ATKINS, *Eléments de Chimie Physique*, DeBook Université, Paris, Bruxelles, (1998).
- [13] J. MESPLED, *Précis de chimie : cours et exercice résolus*, Edition Beral.
- [14] Elisabeth BARDEZ, *Mini manuel de chimie générale : chimie des solutions*, Edition Duno (2008) Paris.
- [15] Jean BARALIS, *Précis de Métallurgie : Elaboration, structures-propriétés, normalisation*, Edistion Nathan (1997) Paris.
- [16] I. LAKHTINE, *Métallographie et traitements thermique des métaux*, Troisième édition, Edition MIR, Moscou.
- [17] G. BERANGER et F. DABOSI, *Corrosion et protection des métaux*, Editions du CNRS, Toulouse, 1982.
- [18] G. BERANGER, J.C. COLSON et F. DABOSI, *Corrosion des matériaux à haute température*, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1987.
- [19] S. AUDISIO, M. CAILLET, A. GALERIE et H. MAZILLE, *Traitement de surface et protection contre la corrosion*, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1989.
- [20] D. DESJARDINS et R. OLTRA, *Corrosion sous contrainte – Phénoménologie et mécanismes*, , Les Editions de Physique, Les Ulis, 1992.
- [21] F. DABOSI, G. BERANGER et B. BAROUX, *Corrosion localisée*, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1994.
- [22] C. LEMAITRE, N. PEBERE et D. FESTY, *Biodétérioration des matériaux*, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1998.

- [23] S. AUDISIO, M. CAILLET, A. GALERIE et H. MAZILLE, *Revêtements et traitements de surface – Fonctionnalités, durabilité, procédés*, Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1999.
- [24] Y.I. KUZNETSOV, J. G. N. THOMAS, *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*, Plenum Press, New York and London, 1996.
- [25] J. R. DAVIS, *Corrosion: Understanding the Basics*, ASM International, 2000.
- [26] E.E. STANSBURY, R.A. BUCHANAN, *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, ASM International, Ohio, 2000.
- [27] D. LANDOLT, *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*, EPFL Press, Lausanne, 2007.
- [28] H. KAESCHÉ, *Corrosion of Metals: Physicochemical Principles and Current Problems*, Springer Science & Business Media, 2003.
- [29] Joseph R. Davis, *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys*, ASM International, 1999
- [30] David E.J. Talbot, James D.R. Talbot, *Corrosion Science and Technology Materials Science & Technology*, CRC Press, 2010.
- [31] George Y. Lai, *High-Temperature Corrosion and Materials Applications*, ASM International, 2007.
- [32] Jon Basso, *Corrosion*, DarkFuse, 2013.
- [33] A. Philip, P.E. Schweitzer, *Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals*, CRC Press, 2006.
- [34] Neal Steven Berke, Victor Chaker, David Whiting, *Corrosion Rates of Steel in Concrete*, ASTM International, 1990.
- [35] D. Bruce Craig, S. Anderson David, *Handbook of Corrosion Data*, ASM International, 1994.
- [36] Sohan L. Chawla, *Materials Selection for Corrosion Control*, ASM International, 1993.
- [37] D. A. Shifler, *Corrosion and Corrosion Control in Saltwater Environments: Proceedings of the International Symposium*, The Electrochemical Society, 2000.
- [38] W. W. Kirk, *Atmospheric Corrosion*, Atmospheric Corrosion.
- [39] Jean-Louis CROLET, Gérard BÉRANGER, *Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages*, Techniques de l'Ingénieur Référence M150, 1998.
- [40] Valérie PARRY, *Corrosion sèche des métaux - Méthodes d'étude*, Techniques de l'Ingénieur Référence M4220, 2015.
- [41] Hakim BENSABRA, *Etude et protection contre la corrosion des aciers d'armature dans le béton en atmosphère marine : Corrélation caractéristiques physicochimiques du béton - taux de chlorures à l'interface métal-béton*. Thèse de Doctorat en Science (2013) université de Jijel.
- [42] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion>
- [43] <http://www.corrosion-doctors.org/>