

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي



FACULTÉ DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS

.....

Corrosion et protection des installations

.....

Master 2 génie pétrochimique
Réaliser par: Dr. BOUDIAF Moussa



Préface

La corrosion, un processus naturel mais fréquemment dévastateur, représente un enjeu significatif dans les domaines de l'ingénierie et de la gestion des matériaux. Dans un contexte où les infrastructures métalliques jouent un rôle prépondérant, que ce soit dans la construction de ponts, de bâtiments, de pipelines ou de véhicules, il est impératif de maîtriser les processus de corrosion et de connaître les moyens de prévention qui s'y rapportent. L'objectif de ce cours est de vous offrir une compréhension approfondie des principes essentiels de la corrosion, ainsi que des stratégies de prévention et de maîtrise mises en œuvre dans les domaines industriels et environnementaux.

Nous examinerons les différentes formes de corrosion, les facteurs qui influent sur leur initiation et leur progression, ainsi que les avancées technologiques actuelles permettant de prévenir la dégradation des matériaux. En analysant des exemples concrets et des applications pratiques, il est possible de comprendre comment les connaissances sur la corrosion sont appliquées dans le processus de conception, de maintenance et de gestion des infrastructures afin d'assurer leur conservation et leur fiabilité.

Ce cours s'adresse à toute personne travaillant ou s'intéressant aux secteurs de l'ingénierie, de la métallurgie, de la chimie industrielle ou de la gestion de la maintenance. Il fournira aux étudiants des compétences techniques ainsi qu'une compréhension approfondie des challenges économiques, environnementaux et sécuritaires associés à la corrosion dans le contexte contemporain.

Contenue

- **Chapitre 1 : Notion sur la corrosion**
- 1. Introduction
- 2. Aperçu général sur le processus de corrosion
- 2.1. Qu'est-ce que la corrosion ?
- 2.2. Importance socio-économique de la corrosion
- 2.3. Origine de la corrosion
- 2.4. La corrosion énergétiquement
- 3. Différents types de corrosion
- a. Classification environnementale
- a.1. La corrosion sèche (chimique)
- a.1.1 Corrosion par oxydation
- a.1.2. Règle de Pilling Bedworth
- **Chapitre 2 : Aspects thermodynamique de la corrosion**
- I. Aspect thermodynamique de la corrosion
- 1. Introduction
- 2. Définitions
- 3. Thermodynamique des réactions de corrosion
- 3.1. Potentiel d'équilibre d'une électrode (potentiel réversible)
- 3.1.1. Calcul du potentiel d'électrode à l'équilibre : Equation de Nernst
- 3.2. Prévision thermodynamique des réactions de corrosion
- 3.2.1. Prévision quantitative
- 3.2.2. Prévision qualitative
- **Chapitre 3 : Aspects cinétique de la corrosion**
- I. Aspects cinétique de la corrosion
- 1. Introduction
- 2. Cas de la corrosion humide
- 2.1. Notion de bases
- 2.1.1. Électrodes simples
- 2.1.2. Potentiel au repos
- 2.1.3. La surtension (η)
- A - Surtension ohmique
- B - Surtension de cristallisation
- C - Surtension de concentration
- D - Surtension d'activation
- 2.1.4. Electrode mixte
- 2.1.5. La polarisation
- 2.2. Les Courbes de polarisation
- 2.3. Diagramme d'Evans
- 2.3.1. Cas de métaux différents
- 2.4. Réalisations des courbes de polarisation
- **Chapitre 4 : Différents types de corrosion**
- 1. La corrosion localisée

- 1.1. Définition : La corrosion par piqûres
- 1.2. Origines de la corrosion par piqûres
- 1.3. Processus de corrosion par piqûres
- Paramètres qui contribuent à la corrosion par piqûres
- 2. La corrosion intergranulaire
 - 2.1. Définition : La corrosion intergranulaire
 - 2.2. Facteurs à l'origine de la corrosion intergranulaire
 - 2.3. Processus de la corrosion intergranulaire
 - 2.4. Moyens de protection
- 3. Corrosion sous contrainte
 - 3.1. Définition : La corrosion sous contrainte
 - 3.2. Facteurs à l'origine de la corrosion
- **Chapitre 5 : Moyens de lutte contre la corrosion**
 - 1. Cas de la corrosion sèche
 - 1.1. Utilisation des alliages
 - A. Aciers au carbone et aciers inoxydables
 - B. Alliage de nickel
 - 2. Cas de la corrosion humide
 - 2.1. Inhibiteurs de corrosion
 - 2.1.1. Définition
 - 2.2. Protection par revêtements
 - 2.2.1. Protection par revêtements non métalliques
 - a. Peinture
 - b. Matières plastiques
 - 2.3. Les moyens actifs

Chapitre 1 : Notion sur la corrosion

1. Introduction

Les défaillances de systèmes et les enquêtes sur les défaillances qui s'ensuivent sont devenues de plus en plus importantes dans les sociétés modernes. Outre les questions de responsabilité, une raison importante de mener une enquête sur les défaillances est d'identifier les mécanismes et les causes d'un problème afin d'éviter qu'il ne se reproduise.

La recommandation de mesures correctives est en effet un aspect important du processus d'analyse des défaillances. Négliger d'identifier les causes sous-jacentes des défaillances dues à la corrosion et de prendre des mesures correctives peut exposer une organisation à des litiges, à des responsabilités et à une perte de confiance de la part des clients et du public dans ses produits. De tels risques sont inacceptables dans l'environnement concurrentiel mondial des entreprises modernes.

La réalisation d'une analyse de défaillance n'est pas une tâche aisée ou simple.

La reconnaissance précoce de la corrosion en tant que facteur de défaillance est essentielle, car de nombreuses informations importantes sur la corrosion peuvent être perdues si le lieu de la défaillance est très petit, modifié ou changé avant que les observations et les tests appropriés ne soient effectués. Pour éviter ces pièges, certaines procédures systématiques ont été proposées pour guider l'enquêteur tout au long du processus d'analyse des défaillances.

Mais l'analyse des défaillances s'apprend finalement mieux par l'expérience, et un analyste des défaillances doit acquérir les qualifications appropriées en vivant des enquêtes réelles et en ayant résolu avec succès une variété de problèmes.

2. Aperçu général sur le processus de corrosion :

2. 1. Qu'est-ce que la corrosion ?

La corrosion désigne l'agression destructrice d'un métal, résultant d'une réaction chimique ou électrochimique à travers son milieu. L'érosion, le grippage ou l'usure sont des termes utilisés pour décrire la dégradation due à des facteurs physiques, et non la corrosion. Dans quelques situations, l'attaque chimique coïncide avec la dégradation physique, tel que le démontrent les expressions suivantes :

Corrosion - érosion, détérioration corrosive ou corrosion due au frottement. Cette définition de la corrosion n'inclut pas les non-métaux. Les plastiques sont capables de se dilater ou se craquer,

le bois peut se fendre ou se dégrader, le granit peut s'user et le ciment Portland est susceptible d'être érodé, cependant au sein de ce cours, on définit la corrosion comme l'agression chimique des métaux.

« Le mot « rouille » désigne la corrosion des matériaux ferreux ou des alliages de ce dernier, résultant en la formation de produits de corrosion composés principalement d'oxydes ferreux hydratés. » Les métaux qui ne contiennent pas de fer peuvent se corroder, mais ne développent pas de rouille.

2. 2. Importance socio-économique de la corrosion :

Nombreuses sont les personnes qui ont entendu parler de la corrosion sous diverses formes, notamment la rouille qui se forme sur une barrière en fer ou l'altération des supports en acier, des navires et de ces équipements. Un autre type important d'équipement confronté à la corrosion est la tuyauterie. Cela inclut notamment les canalisations d'eau dans les habitations, où la corrosion s'attaque principalement de l'intérieur, ainsi que les tuyaux souterrains d'eau, de gaz et de pétrole qui traversent notre pays.

Il est donc possible d'affirmer sans s'exagérer que quasiment la plupart du monde a le minimum une connaissance superficielle de la corrosion, qui est capable être définie globalement comme la détérioration d'un élément, habituellement un métal, ou de ses caractéristiques suite à une interaction avec son milieu environnant.

Cette interprétation précise que les matériaux et leurs caractéristiques peuvent se dégrader, et c'est effectivement le cas. Pour certains types de corrosion, on observe à peine une modification du poids ou une détérioration apparente, cependant, les caractéristiques évoluent et le matériau peut se rompre de façon imprévisible en raison de quelques altérations internes. Ces modifications peuvent rendre difficile l'évaluation visuelle classique ou les estimations concernant une variation de poids.

Dans le contexte commercial actuel, les sociétés économiques ne peuvent se permettre des pannes significatives dues à la corrosion, surtout celles qui provoquent des dommages, des pertes de vie, des interruptions inattendues et une pollution écologique. C'est pour cette raison que l'on met en place souvent des efforts importants pour maîtriser la corrosion dès la phase de fabrication et tout au long de cycle opérationnel. C'est spécialement évident pour les secteurs qui traitent fréquemment des substances chimiques corrosifs.

La corrosion peut provoquer des pannes dans les infrastructures et les équipements de l'usine, ce qui peut s'avérer onéreux en matière de réparation, de produits perdus ou contaminés, de dégâts environnementaux, et potentiellement sur le plan de la sécurité humaine. Les décisions

relatives à la pérennité future d'une structure ou de ses éléments reposent sur une estimation précise des conditions influençant sa corrosion et son allure. Des conditions qui influent sur sa corrosion et son rythme de dégradation.

2. 3. Origine de la corrosion

Contrairement aux métaux précieux tels que l'or (Au) et le platine (Pt), la plupart des autres métaux se trouvent à l'état naturel sous forme d'oxydes et de sulfures métalliques. Cette condition est d'une stabilité remarquable du point de vue thermodynamique. Toutefois, les métaux prélevés restent thermodynamiquement instables, car leur extraction des minerais requiert une grande quantité d'énergie. C'est la raison pour laquelle la plupart des métaux courants tendent à revenir à leur condition fondamentale en énergie par l'intermédiaire de leur environnement.

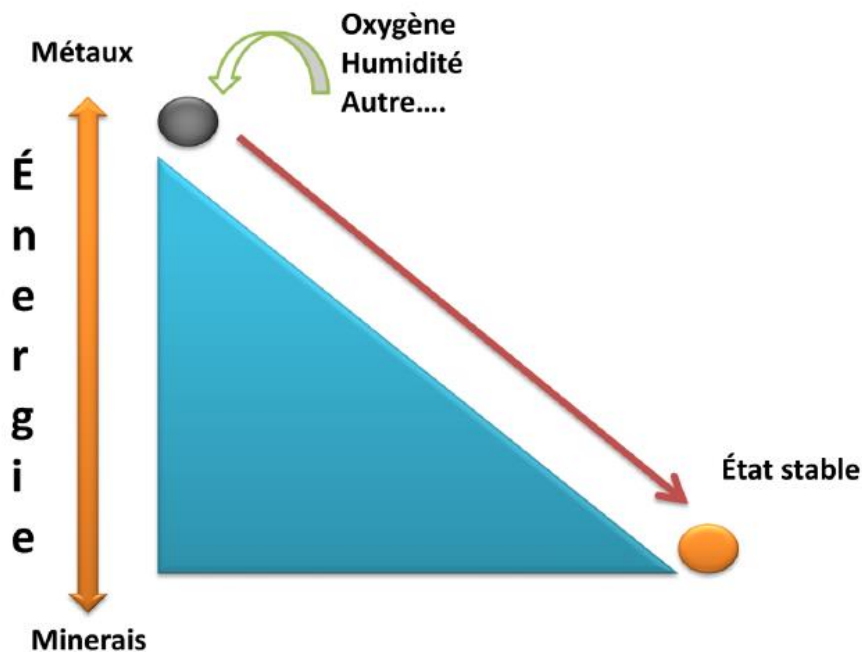
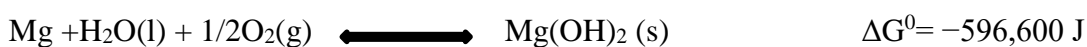


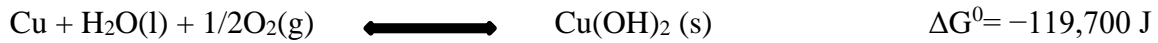
Figure 1 : Cause de la corrosion atmosphérique d'un métal.

2.4. La corrosion énergétiquement

L'évolution de chaque réaction chimique, notamment l'interaction d'un métal au sein de son milieu, est quantifiée par la variation de l'énergie libre de Gibbs, ΔG . Autant que ΔG est négatif, plus la réaction a une préférence à se réaliser. Prenons par exemple la réaction ci-dessous à une température de 25°C :



L'indication d'une forte tendance du magnésium à réagir avec l'eau et l'oxygène se manifeste par la grande valeur négative de ΔG° (réactifs et produits dans les états standards). Par ailleurs, nous disposons :



La préférence à la réaction est minime. On pourrait également affirmer que la tendance à la corrosion du cuivre dans l'eau aérée n'est pas aussi marquée que celle du magnésium. En conclusion du bilan, nous disposons :



Dans ce cas, l'énergie libre est positive, ce qui signifie que la réaction n'a aucune possibilité à se produire ; et donc, l'or ne se corrode pas dans les environnements aqueux pour créer $\text{Au}(\text{OH})_3$.

Il est important de noter que l'affinité à la corrosion ne reflète pas nécessairement la rapidité de la réaction. Un ΔG négatif pourrait parfois s'accompagner d'un fort taux de corrosion, mais lorsque ΔG est positif, on peut affirmer sans aucun doute que la réaction ne se produira pas complètement dans les circonstances spécifiques précisées. Si ΔG est négatif, la rapidité de la réaction est susceptible être soit rapide, soit lente, selon différents critères.

3. Différents types de corrosion

a. Classification environnementale

La corrosion se manifeste de plusieurs manières, facilement reconnaissables grâce à l'un des études les plus approfondis sur l'ingénierie de la corrosion. On classe ces différentes sortes de corrosion selon leur apparence visuelle.

Il est important de souligner que la corrosion se divise en deux grandes catégories : sèche (chimique) et humide (électrochimique).

a.1. La corrosion sèche (chimique)

Ce phénomène de corrosion résulte de l'agression directe d'un gaz présents dans l'atmosphère telle qu' O_2 , CO_2 , H_2S , SO_2 , halogènes, etc., sur les surfaces métalliques adjacentes.

On distingue trois types de corrosion sèche :

- i) Corrosion par oxydation
- ii) Corrosion par d'autres gaz
- iii) Corrosion des métaux liquides

a.1.1 Corrosion par oxydation :

Elle est déclenchée par l'intervention directe de l'oxygène sur la surface du métal lorsqu'il n'y a pas d'humidité présente. Bien que, les forces de van der Waals sont faibles, maintiennent les atomes d'oxygène de l'air près de la surface. Avec le temps, ces forces provoquent la création de liaisons faibles qui transforment le métal en son oxyde métallique correspondant. On désigne ce phénomène par le terme de chimisorption.

La corrosion par oxydation implique les réactions suivantes :

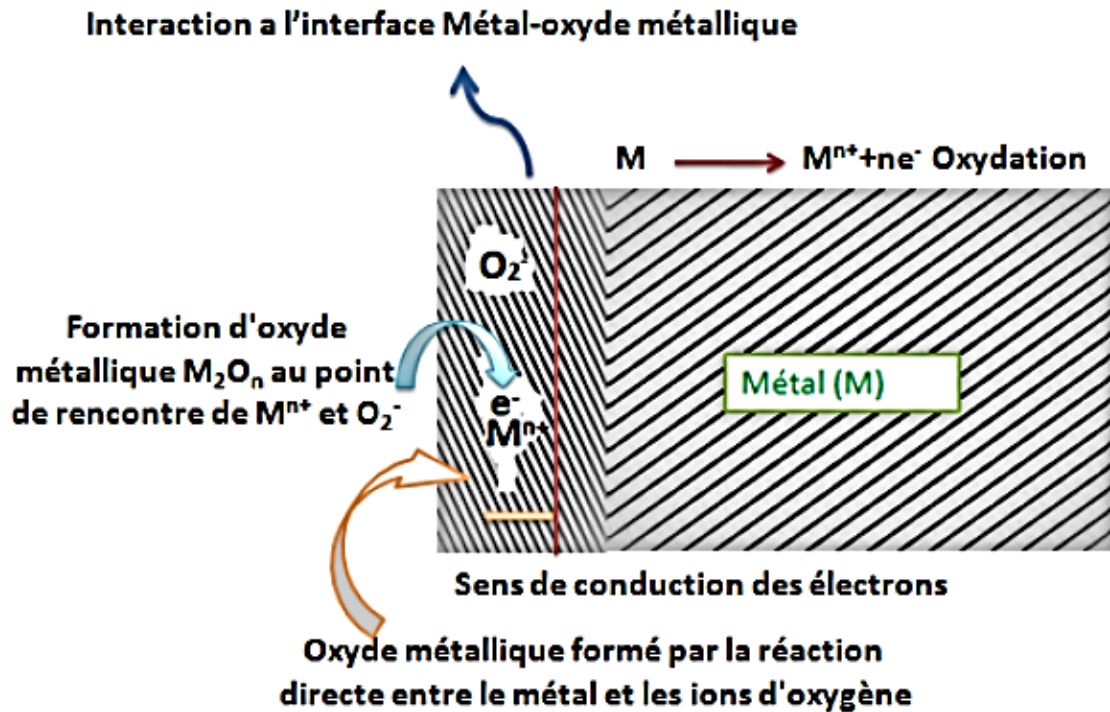
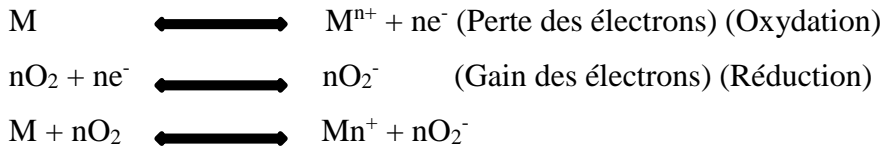


Figure 2 : Mécanisme d'oxydation d'un métal.

a.1.2. Règle de Pilling Bedworth :

D'après cette perspective, « un composé basé sur l'oxyde est considéré comme protégeant ou non imperméable si le volume d'oxyde est au moins équivalent au volume du métal dont il est constitué ». Toutefois, si la quantité d'oxyde produite est moindre par rapport au volume du métal, la revêtement d'oxyde reste poreuse et ne joue pas un rôle de protection. Par conséquent,

le rapport spécifique du volume (oxyde métallique / métal) est réduit, et la corrosion par oxydation s'intensifie.

Par exemple, les métaux alcalins et alcalino-terreux (Li, K, Na et Mg) créent des oxydes qui ont un volume moindre que celui des métaux. Alors qu'Al crée des oxydes qui ne sont pas poreux et qui ont un rôle de protection. Les rapports spécifiques de volumes pour le Nickel, le Chrome et le Tungstène sont respectivement de 1.6, 2.0 et 3.6. Ainsi, le taux d'oxydation du tungstène (W) reste le plus bas, même sous des températures hautes.

a.1.3. Corrosion due à d'autres gaz :

Ce genre de corrosion se manifeste en cause de l'affinité chimique entre le métal et des gaz comme le SO_2 , le CO_2 , le Cl_2 , le H_2S et le F_2 , entre autres. Le niveau d'agression est fonction de la présence ou non de films protecteurs ou non sur la paroi du métal. Par exemple, l'AgCl est utilisé pour la formation des couches protectrices. Le SnCl_4 génère un produit volatil, alors que la réaction du Fe avec le gaz H_2S crée un revêtement poreux de FeS .



Figure 3 : Exemple de corrosion par gaz

a.1.4. Corrosion due au métal liquide :

Ce genre de corrosion est causé par l'effet chimique d'un métal liquide en mouvement sur une seconde paroi métallique solide ou un alliage. On observe une semblable corrosion au sein des équipements employés pour l'énergie nucléaire. La corrosion se réfère soit à la dissolution d'un métal solide par un autre sous forme liquide, soit par l'infiltration de ce dernier dans le premier, ce qui a pour effet d'en diminuer sa solidité.

a.1.5. La corrosion bactérienne :

Cette forme de corrosion, souvent désignée comme bio-corrosion, englobe tous les phénomènes corrosifs dans lesquels les bactéries interviennent directement ou par le biais de leur métabolisme en exerçant un rôle crucial, que ce soit pour accélérer un mécanisme déjà existant

ou pour instaurer des conditions encourageantes à son développement (par exemple : génération de H_2SO_4 par certaines espèces de bactéries).

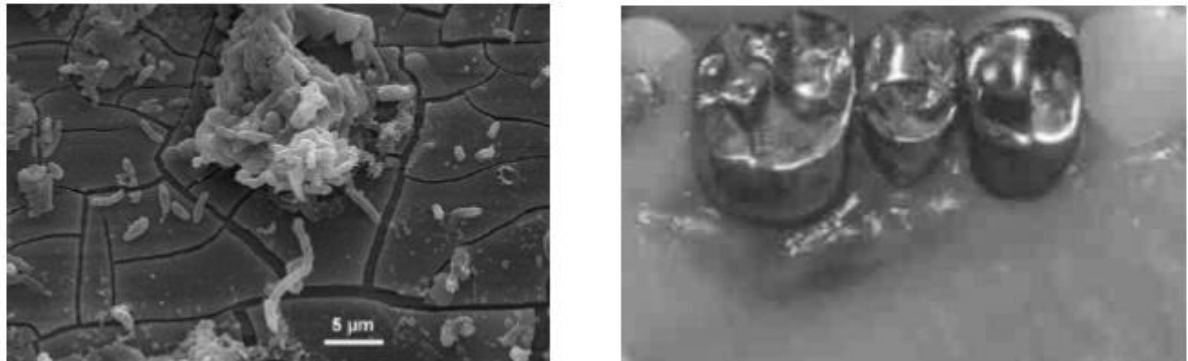


Figure 4 : Illustration de bactéries à l'origine de la corrosion bactérienne et de la corrosion dentaire.

a.2. La corrosion humide :

Ce genre de corrosion survient quand un liquide conducteur entre en interaction avec du métal, ou quand deux métaux ou alliages distincts sont complètement ou partiellement submergés dans une solution. C'est une formation de deux zones présentant des potentiels distincts en interaction avec un liquide conducteur. On parle de zone anodique pour désigner l'endroit où se produit la réaction d'oxydation, tandis que la région où se déroule la réduction est nommée zone cathodique. Dans la partie anodique, le métal est éliminé soit par dissolution, soit par l'apparition d'un état combiné comme les oxydes. Ainsi, la corrosion a constamment lieu dans les zones anodiques. Sur la cathode, les composants en solution acquièrent des électrons pour former des ions non métalliques. Les ions métalliques et non métalliques se déplacent l'un vers l'autre, créant un produit qui se situe quelque part entre l'anode et la cathode.

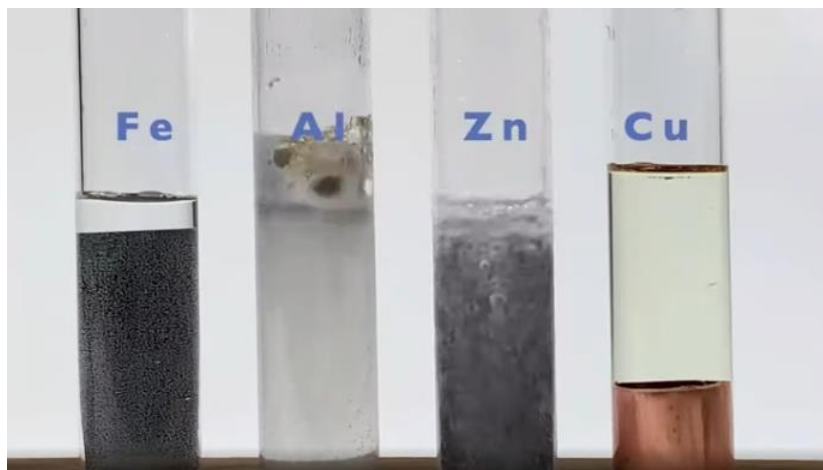


Figure 5 : Comportement de divers métaux en présence de HCl



Il convient de mentionner que l'oxydation électrochimique du métal requiert l'existence d'un oxydant qui agit en tant que collecteur des électrons libérés par le métal, conformément à la demi-réaction :



La réaction totale en existence d'un agent oxydant est alors :



Cette forme de corrosion connue sous le nom de corrosion humide, aussi appelée corrosion galvanique, représente la modalité de corrosion la plus courante (visible dans la vie journalière) et la plus onéreuse (en termes de dommages).

Il s'agit ainsi principalement de l'oxydation des métaux sous leur aspect ionique ou en oxyde.

Effectivement, la corrosion électrochimique est un phénomène bipartite qui englobe à la fois une réaction chimique et un transfert de charges (déplacement des électrons et des ions au cours du processus). Ainsi, cette corrosion nécessite un élément réducteur (H_2O , O_2 , H_2 , etc.), sans lequel la corrosion du métal ne se générerait pas. Les réactions redox associées à la corrosion électrochimique des matériaux comprennent :

- On parle également de réaction « anodique », qui se traduit par une perte d'électrons (oxydation des métaux).
- Absorption des électrons par l'agent oxydant (réaction de réduction), également appelée réaction « cathodique ».

Dans ce type de corrosion, les réactions anodique et cathodique ne peuvent être dissociées.

b. Classification morphologique de la corrosion

La première approche de la corrosion, souvent basée sur l'observation visuelle, classe la corrosion en deux principales catégories : la corrosion généralisée et la corrosion localisée, aussi appelée corrosion « zonale ».

b.1. Corrosion généralisée

La corrosion uniforme est un type de corrosion où la surface est pratiquement détruite de manière homogène.

Les processus partiels (comme la dissolution du métal et la réduction de l'oxygène) s'effectuent de manière statistiquement répartie sur la surface, entraînant une dissolution du métal qui peut être plus ou moins homogène, ainsi que la création uniforme de produits de corrosion (tels que la rouille rouge sur l'acier). On peut généralement évaluer correctement l'étendue de ce type de

corrosion en se basant sur des expériences passées. On exprime généralement le taux de corrosion en micromètres par an ($\mu\text{m/a}$). En se basant sur ces valeurs moyennes, on peut estimer la durabilité d'un composant et donc prolonger sa durée de vie en augmentant son épaisseur.

Par exemple, une corrosion uniforme peut se manifester sur l'acier au carbone non traité et l'acier galvanisé dans des environnements atmosphériques.



Figure 6 : Exemple de corrosion généralisée

b.2. Corrosion localisée (zonale)

La corrosion par piqûres est une forme localisée de corrosion par laquelle des cavités, ou « trous », se forment dans le matériau. La corrosion par piqûres est considérée comme plus dangereuse que la corrosion uniforme, car elle est plus difficile à détecter, à prévoir et à concevoir. Les produits de corrosion recouvrent souvent les piqûres. Une petite piqûre étroite avec une perte globale de métal minimale peut entraîner la défaillance d'un système technique entier. La corrosion par piqûres, qui, par exemple, est presque le dénominateur commun de tous les types d'attaque par corrosion localisée, peut prendre différentes formes, comme l'illustre la figure 6. La corrosion par piqûres peut produire des piqûres dont la bouche est ouverte (non couverte) ou recouverte d'une membrane semi-perméable de produits de corrosion. Les piqûres peuvent être hémisphériques ou en forme de coupe.

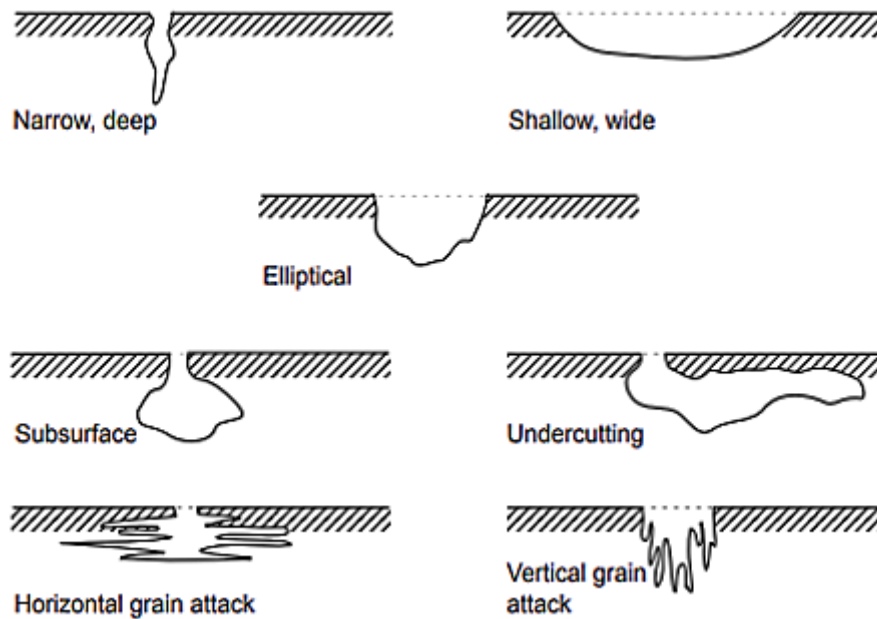


Figure 7. Variations typiques de la forme de la section transversale des cavités

Dans certains cas, ils sont à parois plates, révélant la structure cristalline du métal, ou ils peuvent avoir une forme complètement irrégulière.

La corrosion par piqûres se produit lorsque des zones discrètes d'un matériau subissent une attaque rapide alors que la plus grande partie de la surface adjacente reste pratiquement intacte. Cette localisation des processus de corrosion anodique et cathodique est caractérisée par le rapport des surfaces (S_a/S_c) pour ces deux processus, où S_a et S_c sont les surfaces supportant respectivement les réactions anodiques et cathodiques. Le rapport S_a/S_c , ou degré de localisation, peut être une force motrice importante de tous les problèmes de corrosion localisée, car une situation de corrosion correspond à des courants absolus anodiques et cathodiques égaux. Les micro-environnements corrosifs, qui tendent à être très différents de l'environnement global, jouent souvent un rôle dans l'initiation et la propagation des piqûres de corrosion.

Cela complique considérablement la tâche de prédiction. Outre la perte d'épaisseur localisée, les piqûres de corrosion peuvent également être dangereuses en agissant comme des générateurs de contraintes. La fatigue et la fissuration par corrosion sous contrainte peuvent apparaître à la base des piqûres de corrosion (figure 7).



Figure 8 : Exemple de corrosion par piqure

La Fig.8 illustre les étapes majeures de ce processus de corrosion affectant l'acier inoxydable. La corrosion par piqûres peut poser de graves problèmes. Tandis qu'une corrosion uniforme est manifestement visible à la surface, la corrosion par piqûres se manifeste souvent seulement par de petites perforations sur la surface. Le volume de substance éliminée sous les perforations est habituellement méconnu, car des vides dissimulés peuvent apparaître, ce qui complique la détection et l'anticipation de la corrosion par piqûres. Techniquement, il n'y a pas de méthode raisonnable pour maîtriser la corrosion par piqûres. On doit écarter dès le début cette forme de corrosion en adoptant des mesures de conception appropriées et en faisant appel au bon matériau.

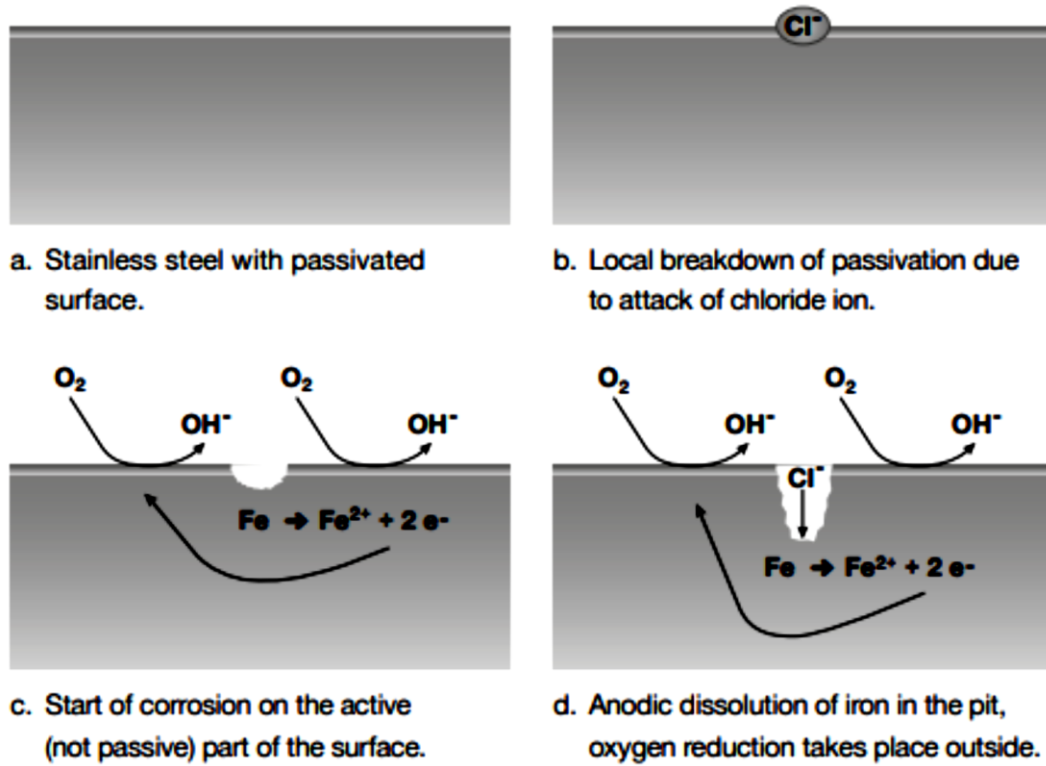


Figure 6 : Phases de corrosion par piqûres sur acier inoxydable.

Chapitre 2 : Aspects thermodynamique de la corrosion

I. Aspect thermodynamique de la corrosion

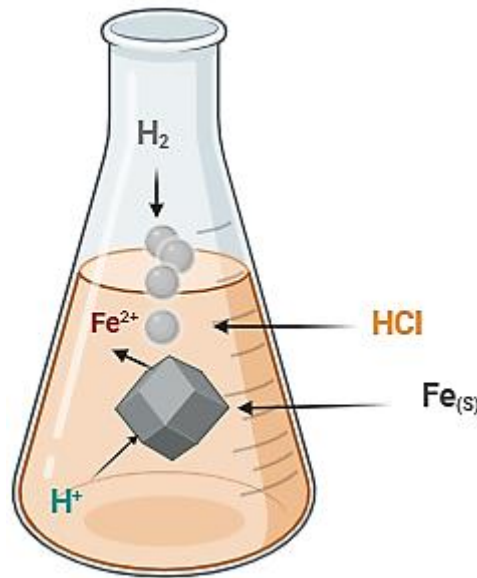
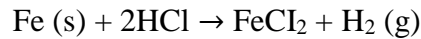
1. Introduction

La corrosion électrochimique (humide) est le type de corrosion le plus couramment rencontré. Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant présent dans l'atmosphère de cette réaction. Lorsqu'un métal est oxydé, l'agent oxydant diminue.



Exemple :

Le fer se corrodé dans l'acide chlorhydrique en raison de la réaction :



2. Définitions

Oxydation:

Il s'agit d'une perte d'électron : $F_e \rightarrow F_e^{2+} + 2e^-$

Réduction :

Cela représente un gain d'électron. : $F_e^{2+} + 2e^- \rightarrow F_e$

Oxydant (Ox) :

C'est un réactif qui peut entraîner une oxydation. Il s'agit donc d'une espèce (atome, ion ou molécule) qui peut consommer des e⁻.

En état de corrosion Il s'agit d'une perte d'électron à l'interface humide, les deux principaux oxydants rencontrés dans le domaine professionnel sont :

- Les protons solvates.

- L'oxygène dissous.

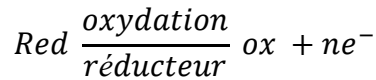
Les métaux peuvent également être corrodés par d'autres oxydants, comme :

- 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 qui peut entraîner une réduction. Il s'agit donc d'une espèce qui peut donner des e^- .

Réaction d'oxydoréduction (Redox) :



Dans lequel le couple « Ox/Red » est composé de l'espèce réducteur et de l'espèce oxydant.

- ✓ Ox : représente l'espèce oxydée au sein de la paire Ox/Red,
- ✓ Red : représente l'espèce réduite au sein de la paire Ox/Red,

Les réactions REDOX impliquent le transfert d'électrons ; on parle alors de réactions électrochimiques.

Nombre d'oxydation (n.o.) :

Le nombre d'oxydation (n.o.), également connu sous le nom d'état d'oxydation, correspond à la charge électrique que porterait l'élément dans une combinaison si tous les électrons de liaison étaient affectés aux atomes les plus électronégatifs.

Il s'agit d'un nombre algébrique, positif ou négatif, exprimé en chiffres romains. Il désigne l'état d'oxydation d'un composé.

Exemple :

Dans l'espèce NiO : n. o. (Ni) = II, n.o. (O) = -II. Et on écrit : $\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}^{-\text{II}}$

Dans l'espèce AgCl: n. o. (Ag) = I, n.o. (Cl) = -I. Et on écrit : $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Cl}^{-\text{I}}$

NB :

- L'atome isolé (« non-lié ») a un n.o. égale zéro comme : Fe, Cu, Cl, etc.
- Le corps simple possède un n.o aussi égale à zero comme : I_2 , Br_2 , O_2 , S_8 , etc.
- La charge d'un ion simple est égale à sa valance comme : Fe^{+3} (III), Br^{-} (-I), etc.
- la somme des n.o. d'une molécule neutre est nulle, ZnCl_2 : $\text{Zn}(\text{II}) + 2 \text{Cl}(-\text{I}) = 0$
- La charge d'un ion polyatomique est égale à la somme des nombres d'ions constituant comme,
 OH^- : $\text{O}(-\text{II}) + \text{H}(\text{I}) = -\text{I}$

Réactions partielles :

Il existe deux réactions partielles dans toute réaction redox :

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

Exemple :



Cette réaction globale est l'oxydation d'un atome de fer par réduction de deux protons.

Loi de faraday :

Lorsque des moles (n_i) d'un métal sont oxydées lors d'une réaction électrochimique, une charge électrique proportionnelle (q) traverse l'interface entre le métal (électrode) et l'électrolyte.

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

On définit F la constante de faraday qui vaut (96 485 C/mol).

Avec le coefficient stoechiométrique des e⁻ est représenté par le nombre de charge adimensionnel (n) dans l'équation de la réaction anodique.

Exemple : pour la réaction : Fe²⁺ + 2 e⁻ n = 2

L'équation précédente peut être dérivée par rapport au temps, ce qui donne l'expression classique de la loi de Faraday de l'intensité du courant électrique.

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

Où la vitesse de réaction est exprimée en mol/sec par le rapport (dn_i/dt).

Selon la loi de Faraday, la vitesse d'une réaction d'électrode est inversement proportionnelle à l'intensité du courant électrique traversant l'interface électrode/électrolyte.

3. Thermodynamique des réactions de corrosion

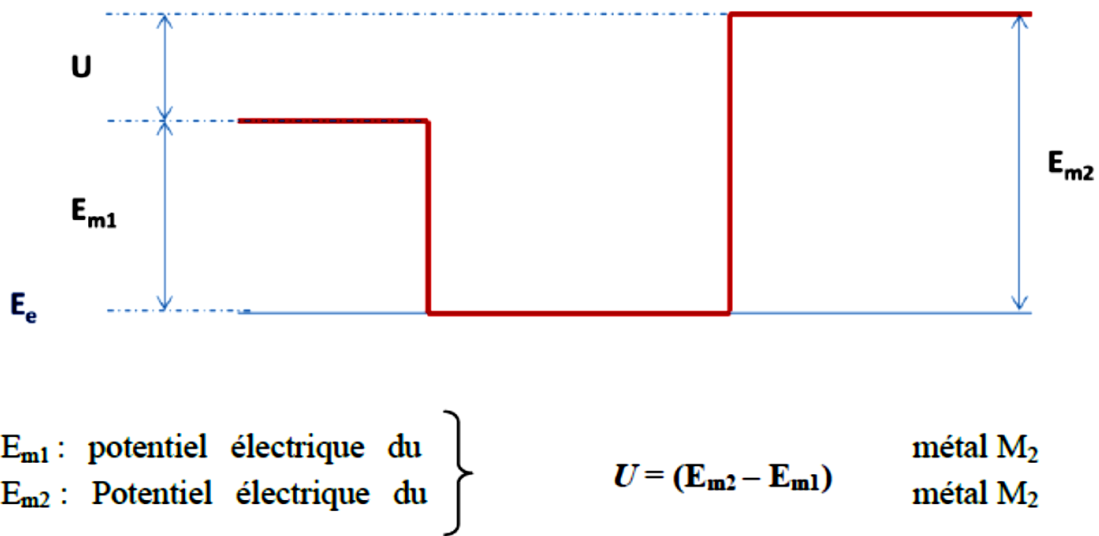
La problématique est donc : dans quelles conditions thermodynamiques un métal spécifique peut-il être corrodé ?

Pour y répondre, il est essentiel d'analyser les équilibres chimiques et électrochimiques afin de comprendre et d'évaluer les phénomènes de corrosion :

3.1. Potentiel d'équilibre d'une électrode (potentiel réversible)

Le potentiel d'équilibre (E_{eq}) désigne le rapport entre un métal ou une électrode et la solution de l'un de ses sels. Aussi connu sous le nom de potentiels réversibles (E_{rev}), il représente l'écart de potentiel électrique entre le métal et la solution ($\phi_M - \phi_S$).

On ne peut pas quantifier le potentiel d'électrode dans son état absolu, étant donné qu'on ne mesure qu'un écart énergétique entre deux électrodes constituant une pile électrochimique :



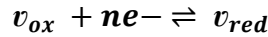
La tension mesurée à la borne de la pile constituée des deux métaux est indiquée par U . Ce type de mesure n'offre pas la possibilité de déterminer les variations de potentiels aux interfaces $M_1|S$ et $M_2|S$.

L'équation de Nernst, fondée sur la thermodynamique électrochimique des réactions corrosives, permet de déterminer le potentiel d'équilibre d'une électrode.

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

Cette formule est applicable à une réaction d'électrode qui se déroule en équilibre. Elle est utilisée pour déterminer son potentiel réversible en se basant sur le potentiel standard, par rapport aux processus chimiques et la température.

Considérons l'équilibre redox suivant :



Quand cette réaction se produit spontanément, son enthalpie libre décroît :

On a pour équilibre chimique :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln$$

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

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

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

Concernant l'équilibre électrochimique, nous avons :

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

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

En utilisant les équations (1), (2) et (3), on obtient :

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

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

On obtient à la fin la formule globale de Nernst pour un système redox en équilibre avec :

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

E^0 : potentiel standard lié en (V)

R : constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

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 : $a = 1$).

Habituellement, l'équation de Nernst se présente sous la forme numérique ci-dessous :

En ce qui concerne les espèces ioniques, avec T de 298.15 K, R de $8.314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $\ln=2.3 \log$:

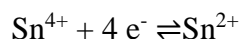
$$E_{rev} = E^0 + \frac{0.059}{n} \ln \frac{[ox]_{ox}^{v_{ox}}}{[red]_{red}^{v_{red}}}$$

Remarque :

- ✓ L'équilibre de ce système redox est observé, correspondant à une valeur déterminée du rapport $[ox] / [red]$, indiquant à une valeur d'Erev.
- ✓ Quand ce rapport dépasse la valeur d'équilibre, le système progresse dans une direction directe (réduction d'Ox).
- ✓ Quand ce rapport est inférieur à la valeur d'équilibre, le système se déplace naturellement dans le sens contraire (oxydation de Red),
- ✓ L'évolution du système ne se base pas uniquement sur la quantité des réactifs et des produits, on peut également affecter le potentiel.

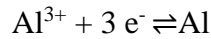
A – Quelques exemples expression du potentiel e potentiel réversible :

1- Prenons le cas du couple composé de deux espèces ioniques basiques, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$:



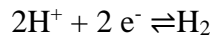
$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

2- L'union d'un métal et de ses ions, Al^{3+} et Al :



$$E_{Al^{3+}/Al} = E_{Al^{3+}/Al}^0 + \frac{0.059}{2} \log[Al^{3+}]$$

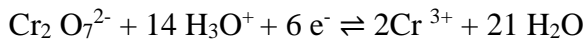
3- Ensemble constitué d'un gaz et d'une espèce ionique, H^{+}/H_2 :



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

4- Si des ions H_3O^{+} ou OH^{-} sont impliqués dans la demi-réaction, leur concentration joue un rôle dans la détermination du potentiel.

Exemple du couple $Cr_2 O_7^{2-}/Cr^{3+}$:

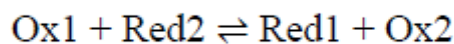


$$E_{Cr_2 O_7^{2-}/Cr^{3+}} = E_{Cr_2 O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 + \frac{0.059}{6} \ln \frac{[Cr_2 O_7^{2-}][H_3O^{+}]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

3. 2. Prévision thermodynamique des réactions de corrosion

3. 2. 1. Prévision quantitative

Soit l'équilibre suivant :



L'échange d'électrons entre le système accepteur (oxydant Ox1) et le système donneur (réducteur Red2), qui correspond à la progression spontanée du système en sens direct, nécessite que son potentiel d'équilibre dépasse celui de ce dernier :

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

Les potentiels réversibles $E_{Ox1/Red1}$ et $E_{Ox2/Red2}$ peuvent être calculés en utilisant l'équation de Nernst. Toutefois, dans de nombreux cas, le terme logarithmique est inférieur au potentiel standard. Par conséquent, on ne peut se concentrer que sur la comparaison des potentiels standards des deux couples. La condition thermodynamique pour l'évolution spontanée du système mentionné précédemment sera :

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

Donc :

À mesure que le potentiel standard du couple Ox/Red augmente, la force oxydante de la forme Ox augmente tandis que celle de la forme Red diminue et vice versa. On dit que cette prévision est : Prévision quantitative.

Pour une meilleure comparaison entre les différents couples redox, on les classe en fonction de leurs potentiels standards. Cette catégorisation est appelée : *série des potentiels standards*, tableau suivant :

Tableau 1 : Exemple d'une série de potentiel standards (T= 298.15K).

| Oxydant | Réducteur | E° (V) |
|--|---|--------|
| F ₂ | F ⁻ | 2,87 |
| S ₂ O ₈ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ | 2,01 |
| H ₂ O ₂ | H ₂ O | 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 ₂ O ₇ ²⁻ | Cr ³⁺ | 1,33 |
| MnO ₂ | Mn ²⁺ | 1,23 |
| O ₂ (g) | H ₂ O | 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 ₂ O ₂ | 0,68 |
| I ₂ (aq) | I ⁻ | 0,62 |
| Cu ²⁺ | Cu | 0,34 |
| CH ₃ CHO | C ₂ H ₅ OH | 0,19 |
| SO ₄ ²⁻ | SO ₂ (aq) | 0,17 |
| S ₄ O ₆ ²⁻ | S ₂ O ₃ ²⁻ | 0,09 |
| H ⁺ | H ₂ (g) | 0,00 |
| CH ₃ COOH | CH ₃ CHO | -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 |

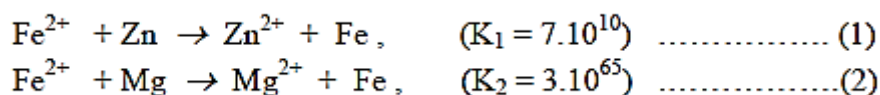
3. 2. 2. Prévision qualitative

On peut prévoir en se référant au calcul de la constante d'équilibre du système redox en question :

A l'équilibre :

$$E_{Ox1/Red1} = E_{Ox2/Red2} \rightarrow K = 10^{\frac{n \cdot (E_{Ox1/red1}^0 - E_{Ox2/red2}^0)}{0.059}}$$

Exemple :



Il est observé que K2 dépasse K1, ce qui signifie que la réaction (1) se situe légèrement en dessous de celle (2).

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

On l'appelle aussi potentiel de dissolution ou d'abondance, il représente le potentiel qu'une électrode (métal) assumé dans une solution quelconque. Cette mesure ne fait pas partie du métal, mais elle est influencée par les conditions de test, notamment la concentration, la température, l'état de surface, etc.

Dans ce contexte, la réaction électrochimique n'est plus réversible, car le type d'interface M/S varie au fil du temps. Néanmoins, le potentiel tend vers une valeur fixe. La figure ci-dessous illustre les diverses formes de progression du potentiel de corrosion au fil du temps :

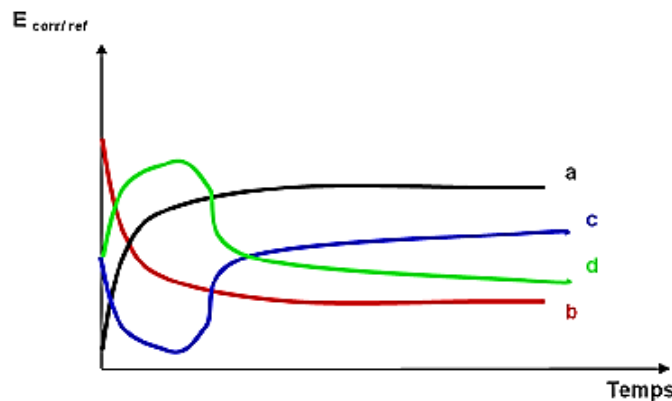


Figure I : Différentes allures de potentiel de dissolution d'une électrode.

a – Au fil du temps, le potentiel de l'électrode gagne en noblesse (cathodique), provoquant une passivation de la surface.

b – Le potentiel devient de plus en plus anodique (moins noble), ce qui provoque une attaque appelée dissolution.

c – La passivation du métal survient suite à une attaque permanente de ce dernier.

d – Il s'agit d'un film de protection qui existait précédemment l'immersion et qui disparaît par la suite.

On peut également classer les métaux en fonction du potentiel de dissolution dans une solution quelconque. Cette catégorisation permet de déterminer la propension d'un métal à se dissoudre. Cette tendance est nettement supérieure au potentiel de corrosion qui est moins défavorable. On appelle « métaux nobles » les métaux qui ont des potentiels plus positifs.

Le tableau ci-dessous présente une typologie de classification pour une solution de NaCl à 3% et à température ambiante.

Tableau II : 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 |

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

Le potentiel réversible de plusieurs réactions, en particulier celle impliquant des oxydes, est conditionné par le pH, tout comme il peut être influencé par la présence de réactions de précipitation ou de complexation.

Les diagrammes potentiel-pH, également connus sous le nom de diagrammes de Pourbaix, illustrent le potentiel réversible déterminé par l'équation de Nernst en se basant sur le pH du milieu électrolytique. Ces diagrammes d'équilibre servent à déterminer les espèces stables, leurs domaines de stabilité et la signification des réactions potentielles. Toutefois, ils ne permettent en aucune manière d'anticiper la rapidité de corrosion possible.

Un diagramme de pourboix illustre trois équilibres distincts :

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

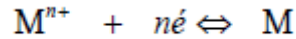
Les schémas de pourboix comprennent divers domaines pour les trois états potentiels suivants :

- Zone de corrosion : dans laquelle se trouve une espèce stable sous forme dissoute du métal.
- Domaine de passivation : dans ce domaine, l'espèce stable est un oxyde ou un hydroxyde du métal en question.
- Domaine d'immunité : ou le métal est inactif.

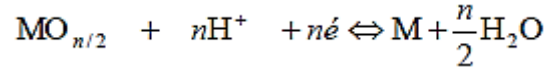
Les graphiques de pourboix sont réalisés dans un liquide parfait, une eau chimiquement pure à une température de 25°C, afin d'obtenir un métal aussi pur que possible, et jamais un alliage.

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

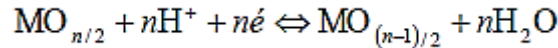
Équilibre électrochimique entre un métal et ses ions :



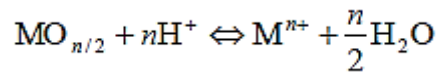
Équilibre électrochimique d'un métal avec son oxyde :



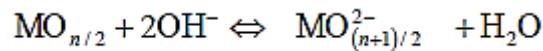
Équation électrochimique entre deux oxydes de degrés d'oxydation différents :



Équilibre chimique des ions solvatés et un oxyde en milieu acide :



Équilibre chimique dans un environnement alcalin entre un oxyde et des ions solvatés :



3. 4. 1. Domaines de prédominance (DP) ou d'existence (DE)

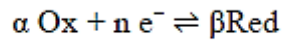
Avant de procéder au traçage de diagramme de Pourbaix, il faut d'abord déterminer ou définir les domaines de prédominance ou d'existence des espèces considérées.

- 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.
- La présence de cette phase entre un soluté et une phase condensée (solide) est conditionnelle : elle est présente ou non, en fonction de l'atteinte du produit de solubilité. L'écart droit marque donc un espace d'existence de l'espèce condensée.

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



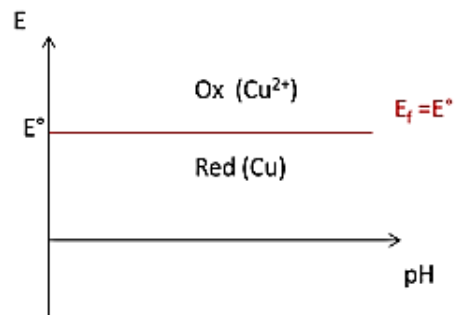
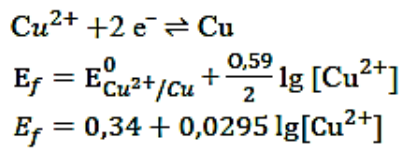
Le potentiel sur la droite frontière est défini comme suit pour cet équilibre :

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

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

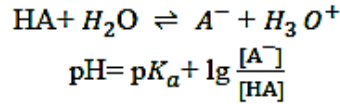
On peut représenter ce genre d'équation par une famille de droites parallèles à l'axe du pH.

Exemple : couple Cu^{2+}/Cu

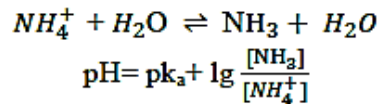


- Sur la droite frontière : $[Ox] = [Red]$, $E_f = E^\circ \Rightarrow Ox$ et Red sont en équilibre.
- $[Ox] > [Red]$, $E_f > E^\circ \Rightarrow$ domaine de prédominance de Ox ,
- $[Ox] < [Red]$, $E_f < E^\circ \Rightarrow$ domaine de prédominance de Red .

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

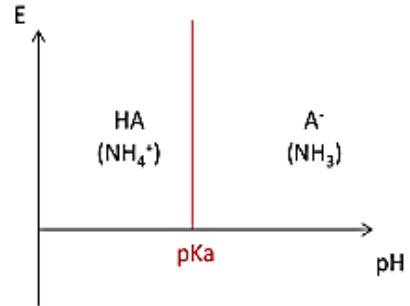


Exemple : couple NH_4^+ / NH_3

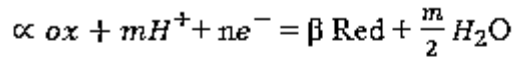


Ce type d'équilibre est représenté par une famille de droites parallèles à l'axe de E.

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



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



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

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

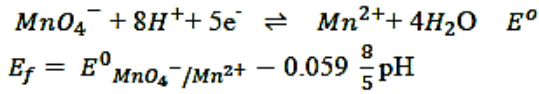
Sur la droite frontière $[Ox] = [Red]$:

$$E_f = E^\circ_{Ox/Red} - 0,059 \frac{m}{n} pH$$

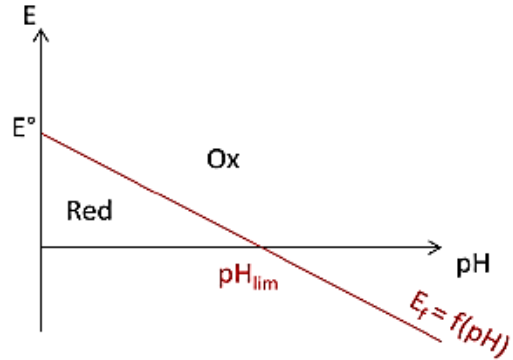
On peut observer ce genre d'équilibre en observant des familles de droites avec des pentes égales à $0,059 \frac{m}{n} pH$:

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

Nous avons :



- 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.



La détermination des domaines de stabilité respectifs d'un élément et de ses composés peut être réalisée de cette façon. Cependant, il est nécessaire de commencer par élaborer les conventions arbitraires du tracé et de connaître les potentiels standards des couples redox.

5. 4. 2. Convention du tracé des diagrammes E- pH

Convention 1 :

La quantité totale d'espèces dissoutes est constante et équivalente à « C₀ », également connue sous le nom de concentration de travail « C_{tr} ».

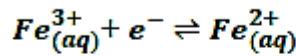
Convention 2 :

La pression de tous les gaz est supposée être de 1 bar (P_{tr} = 1bar).

Convention 3 :

Sur la droite frontière (DF), à la limite entre deux espèces solubles (dissoutes), la concentration des deux espèces est égale. En cas d'égalité des coefficients stoechiométriques, elle vaut C_{tr}/2.

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

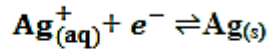


Dans le domaine de prédominance (DP) : $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = \text{C}_{\text{tr}}$

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

En revanche, sur le DF, à la limite entre une espèce soluble et un solide, la concentration de l'espèce soluble est égale à C_{tr}.

Exemple : couple Ag^+/Ag



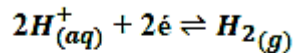
$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \lg [Ag^+]$$

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

Convention 5 :

De plus, à la limite entre une espèce soluble et un gaz, sur la DF, la concentration de l'espèce soluble est égale à C_{tr} et la pression du gaz est égale à P_{tr} .

Exemple 1 : couple H^+/H_2

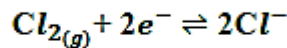


$$E = E_{H^+/H}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

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

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

Exemple 2 : couple Cl_2/Cl^-



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

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

3. 4. 3. Prédiction des réactions par lecture d'un diagramme E-pH

Le diagramme E-pH est utilisé en se basant sur le critère suivant : *Tous les couples redox présents dans un système à l'équilibre thermodynamique ont le même potentiel.*

Supposons une solution aqueuse contenant des éléments Ox_1, Ox_2, Red_1, Red_2 . Le diagramme E-pH représente les droites frontières $E_{1f} = f(\text{pH})$ et $E_{2f} = f(\text{pH})$.

a) Supposons que la solution ait un pH fixé par un mélange tampon à pH_1 inférieur à pH_0 .

Dans l'état initial, le potentiel E peut avoir deux valeurs différentes, ce qui correspond à un état de stabilité. Il est donc nécessaire de réduire le potentiel du couple 2 tandis que celui du couple 1 augmente, ce qui entraîne un potentiel à l'équilibre dans le domaine d' Ox_1 et de Red_2 , qui sont les seules espèces compatibles entre elles.

b) Lorsqu'un pH est supérieur à pH_0 , un raisonnement similaire aboutit à la conclusion suivante : Ox_1 et Red_2 disparaissent au profit d' Ox_2 et Red_1 qui sont compatibles.

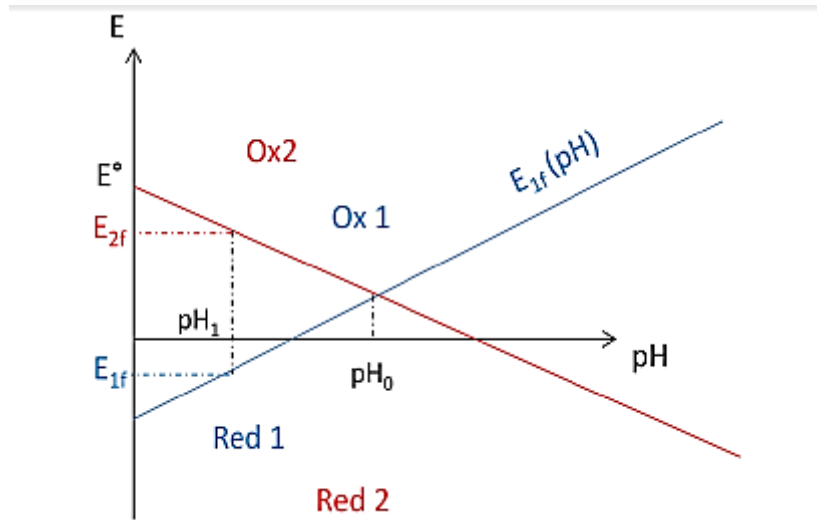


Figure II : Exemple de diagramme pour prévision des réactions électrochimiques.

Ainsi, lorsqu'il y a une présence de deux espèces dont les DP sont séparés à un point donné, il y a une réaction favorisant leur disparition. Il n'y a de compatibilité entre deux espèces que si leurs domaines DP ou DE sont adjacents.

3. 4. 4. Tracé du diagramme E – pH

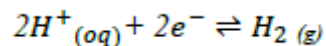
A. Diagramme potentiel-pH de l'eau :

Les domaines de stabilité d'un élément et de ses composés sont limités par les équilibres de dégradation du solvant. On utilise principalement de l'eau comme solvant.

La composition de l'eau est constituée de trois composés : H_2O , H_3O^+ et OH^- . Il s'agit d'un amphotère redox qui oxyde par un couple simultanément et réduit par l'autre couple.

Couple (1) H_2O/H_2 .

C'est l'eau qui oxyde le couple H_2O/H_2 , c'est-à-dire $H(+I)/H(0)$. Dans un environnement acide, ce couple est similaire au couple : H_3O^+/H_2 ou H^+/H_2



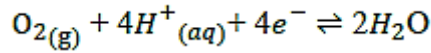
En suivant la convention du tracé, on obtient :

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

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

Couple (2) O_2/H_2O

Le couple O_2/H_2O est réduit par l'eau, c'est-à-dire $O(0)/O(-II)$.



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

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

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

L'équation (1) et l'équation (2) sont représentées par deux droites :

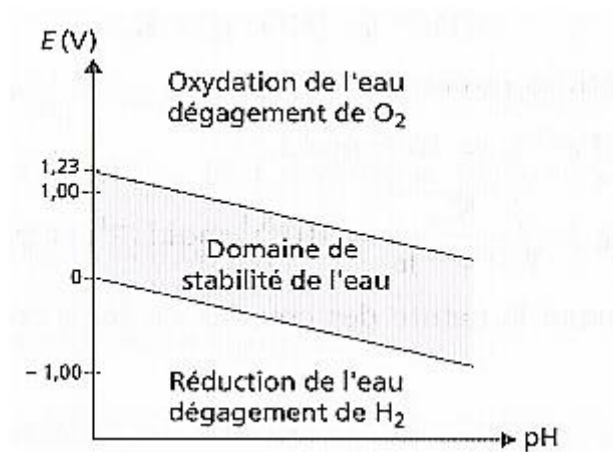


Figure III : Diagramme E-pH de l'eau ($T=25^\circ C$).

B. Diagramme potentiel-pH du fer :

On accorde une grande importance au comportement à la corrosion du fer. Le diagramme potentiel-pH du fer est illustré dans la figure IV en utilisant deux oxydes : le Fe_2O_3 hydraté et le Fe_3O_4 (magnétite). La quantité d'espèces dissoutes est de 10^{-6} mol/l.

Il est observé que le fer a la capacité de réagir avec les protons dans des milieux acides et neutres, en provoquant une émission d'hydrogène. Dans un environnement alcalin, en revanche, il est résistant à la corrosion, car les oxydes produits ne se dissocient pas facilement par interaction avec les ions hydratés. Ce comportement est en accord avec les observations pratiques : l'acier non protégé se corrode facilement dans des milieux acides et neutres, tandis qu'en milieu alcalin, comme le béton, il est très résistant.

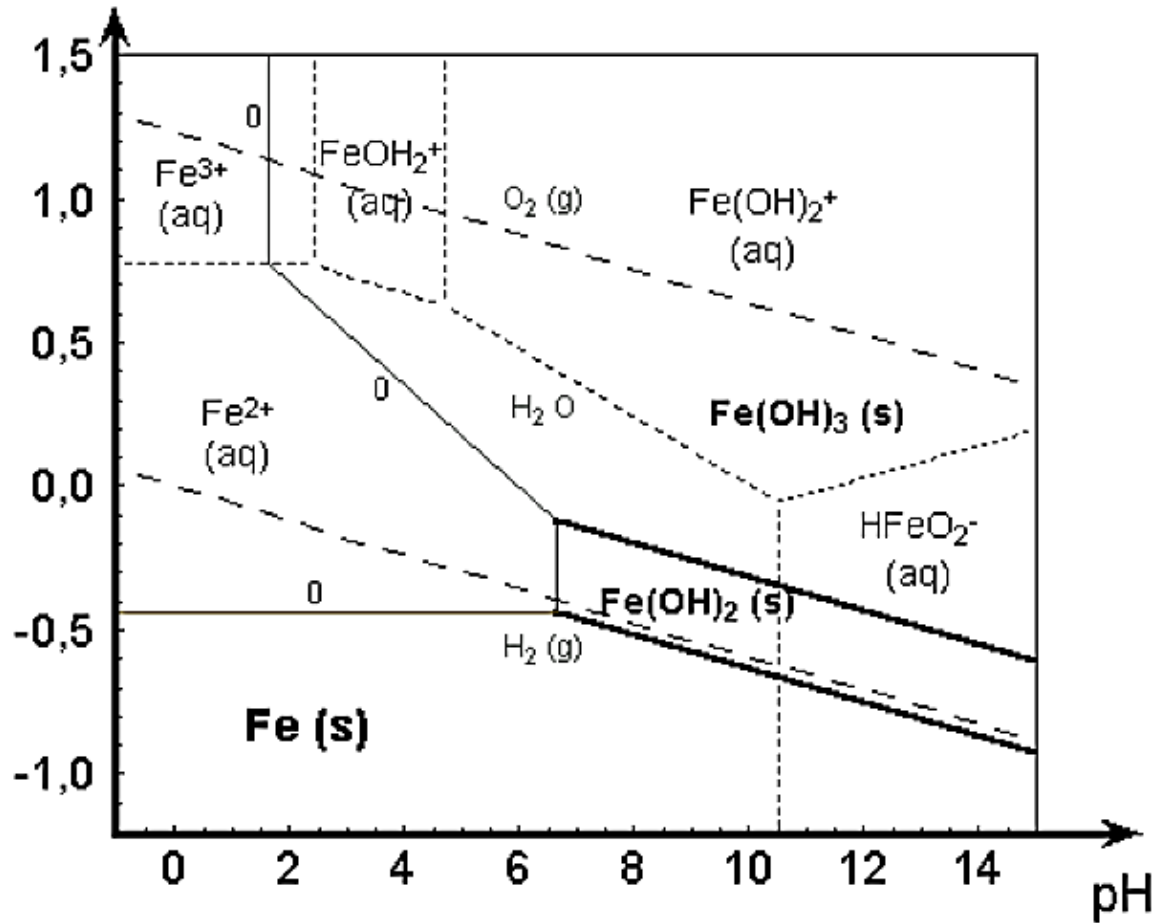


Figure IV : Diagramme E-pH du fer ($T=25^{\circ}\text{C}$).

Chapitre 3 : Aspects cinétique de la corrosion

I. Aspects cinétique de la corrosion

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 corrosion.

La question qui se pose donc est la suivante :

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

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

2. Cas de la corrosion humide

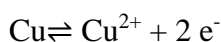
2.1. Notion de bases

2.1.1. Électrodes 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.



2.1.2. 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

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

2.1.3. La surtension (η)

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

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

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

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

✓ Si la surtension est négative on dit qu'elle est cathodique : $\mathbf{E_{(I \neq 0)} - E_{rev} < 0 \rightarrow \eta_c}$, 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

Il 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 (électrodéposition), 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

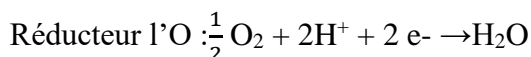
Cette théorie permet de déterminer la vitesse d'un processus dans le cas d'un transfert de charge qui règle seul la vitesse du processus global. Un tel régime cinétique est dit régime de transfert électronique ou régime d'activation.

2.1.4. 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

2.1.5. La polarisation

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

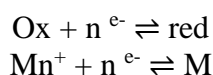
$$\zeta = E_{(I \neq 0)} - E_{\text{corr}}$$

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

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

2.2. 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 :

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

Avec :

I_a : courant anodique.

I_c : courant cathodique.

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

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

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

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

➤ 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 :

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

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

2.3. 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})

2.3.1. 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.

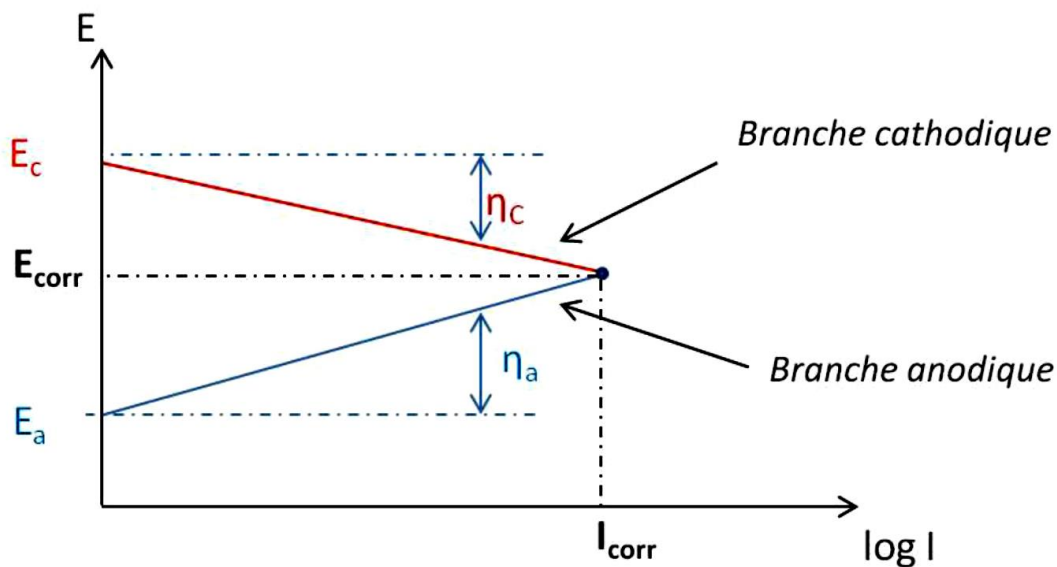


Figure 1 : Diagramme d'Evans pour un couple galvanique.

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 droites se croisent au point M :

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

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

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

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

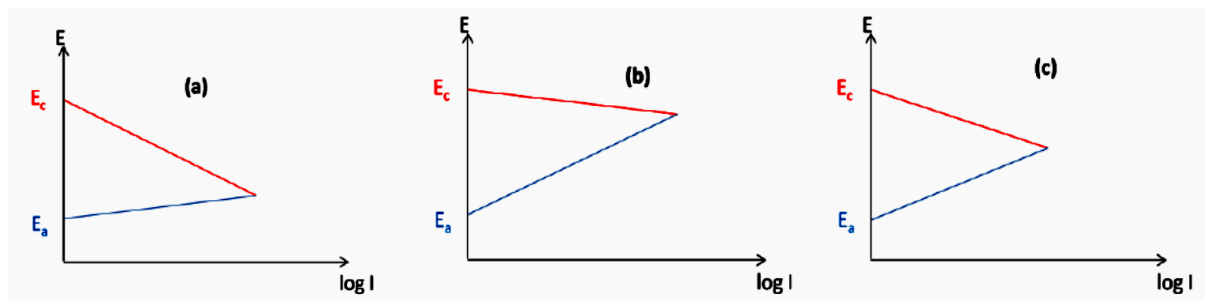


Figure 2 : Diagramme d'Evans : influence de la pente des branches de polarisation.

- 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,
- La pente de la branche anodique est plus grande que celle de la branche cathodique, le processus de corrosion est sous contrôle anodique,
- 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

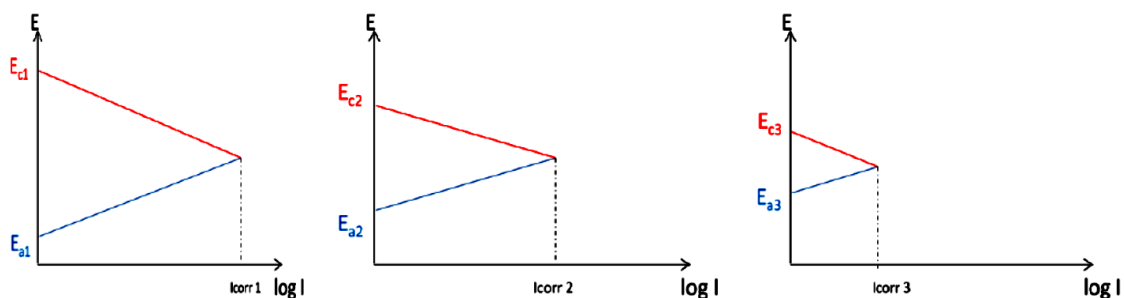


Figure 3 : Diagramme d'Evans : influence de la différence entre les potentiels E_c et E_a .

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.

2.4. 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 (potentiostatgalvanostat + la cellule électrochimique) est généralement connu sous le nom de *chaîne électrochimique*.

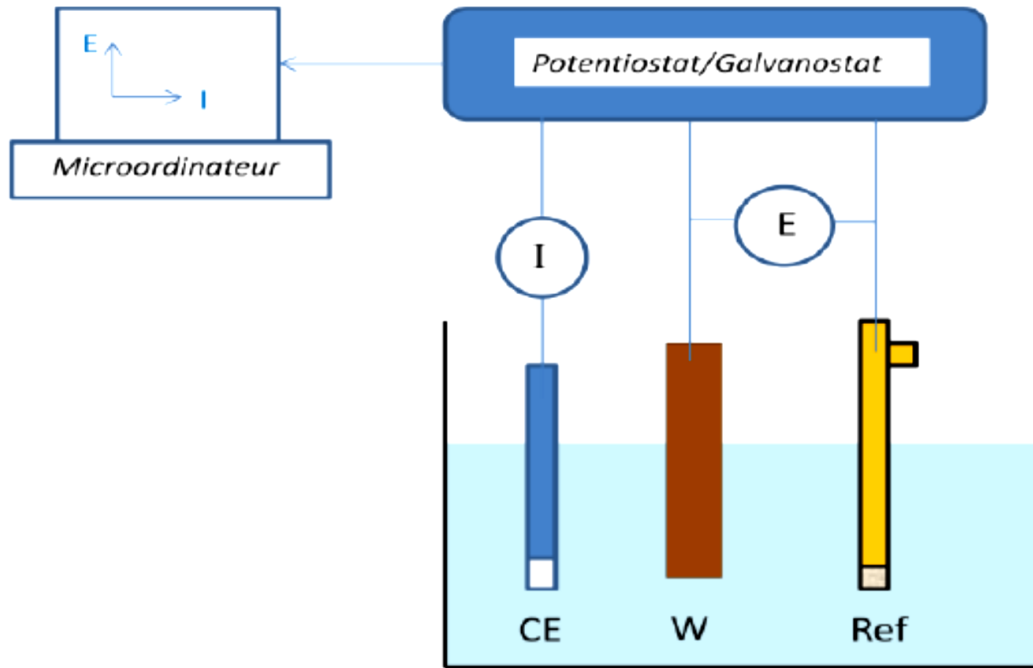
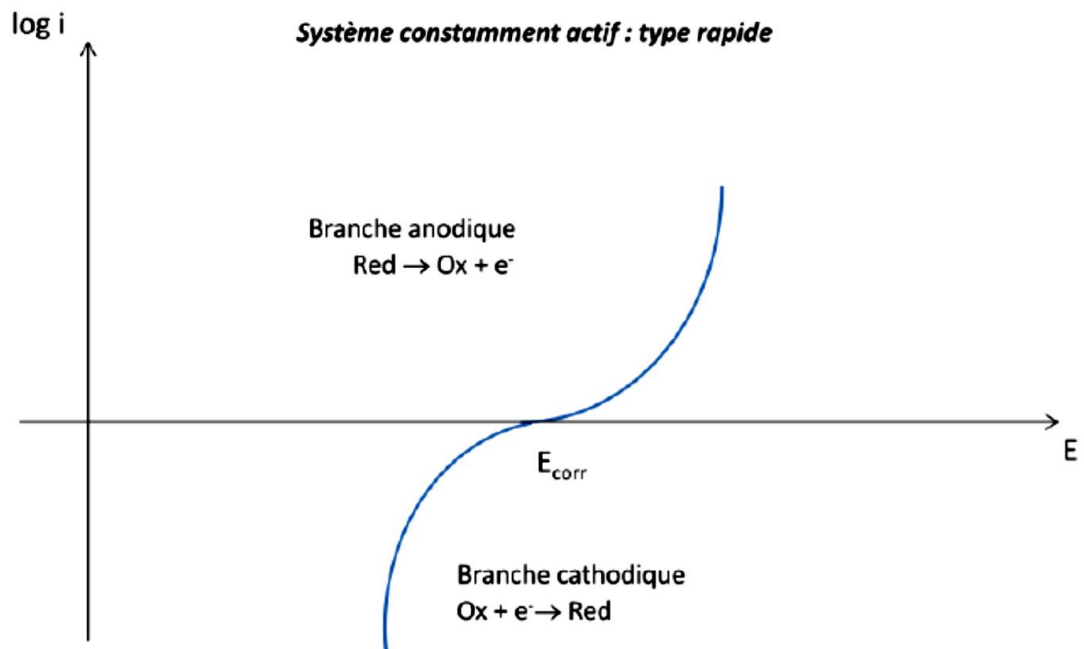
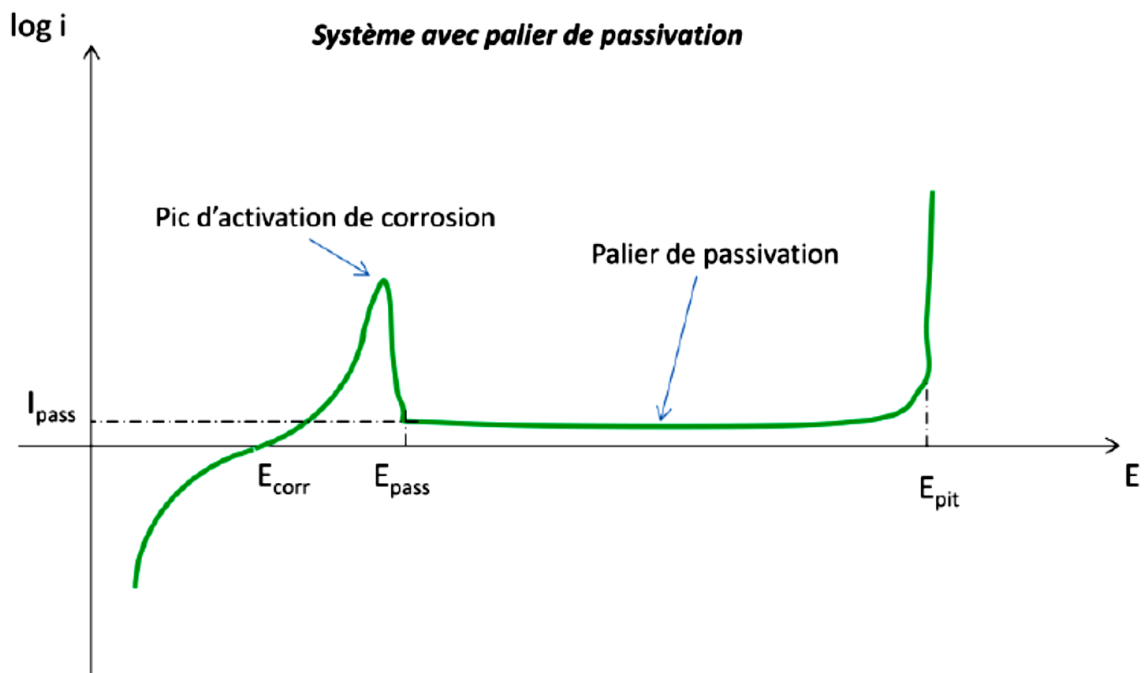
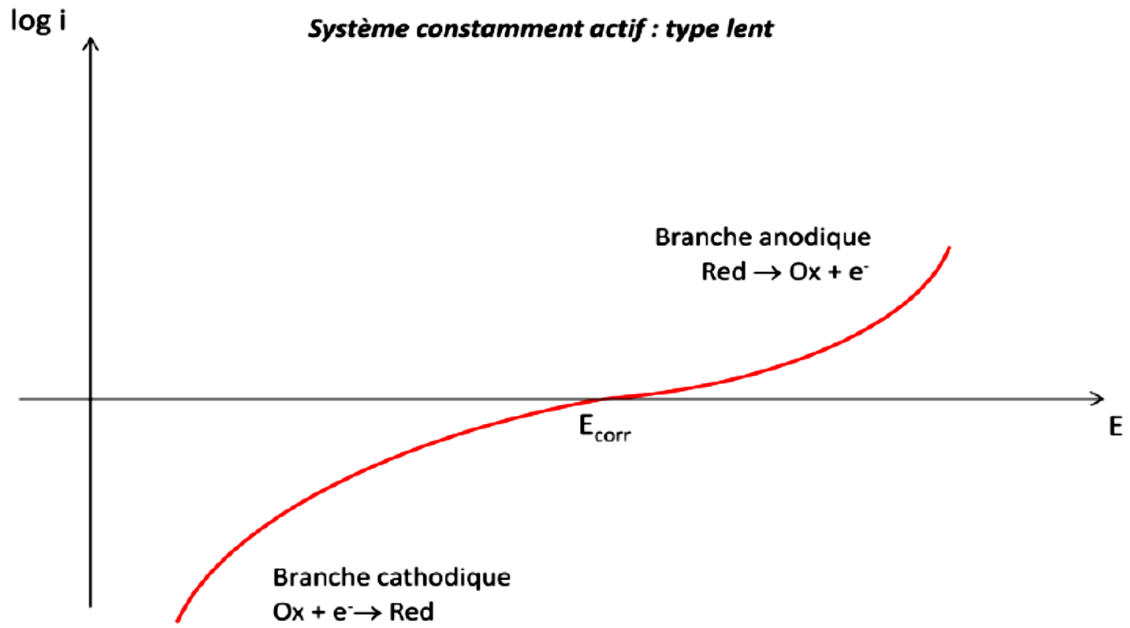


Figure 4 : Schéma de principe pour une chaîne électrochimique.

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





I_{pass} : courant de passivation, E_{pass} : potentiel de

E_{pit} : pénétration de fissuration, E_{corr}: potentiel de corrosion

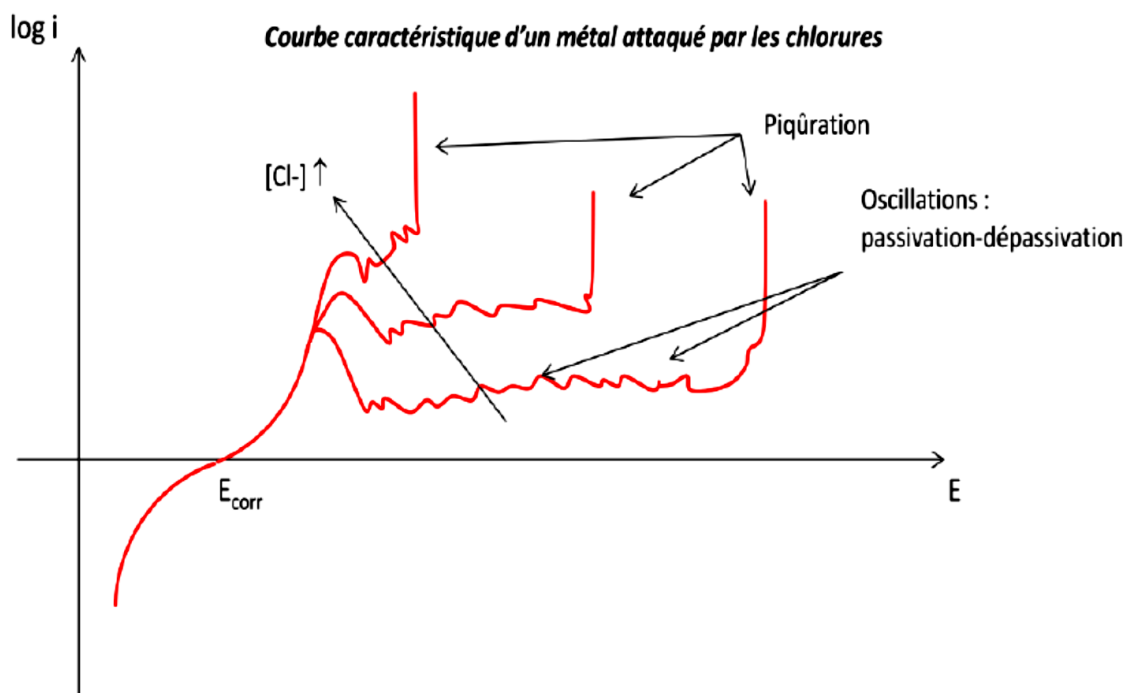


Figure 5 : Exemple de courbes de polarisation linéaires.

2.5. Etapes limitantes 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*.

2.5.1. 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 contiguë à l'interface, dans laquelle la concentration des produits ou des réactifs diffère de celle au sein de l'électrolyte. Son épaisseur varie de 1 à 100 μm , elle dépend des conditions de convection.

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

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

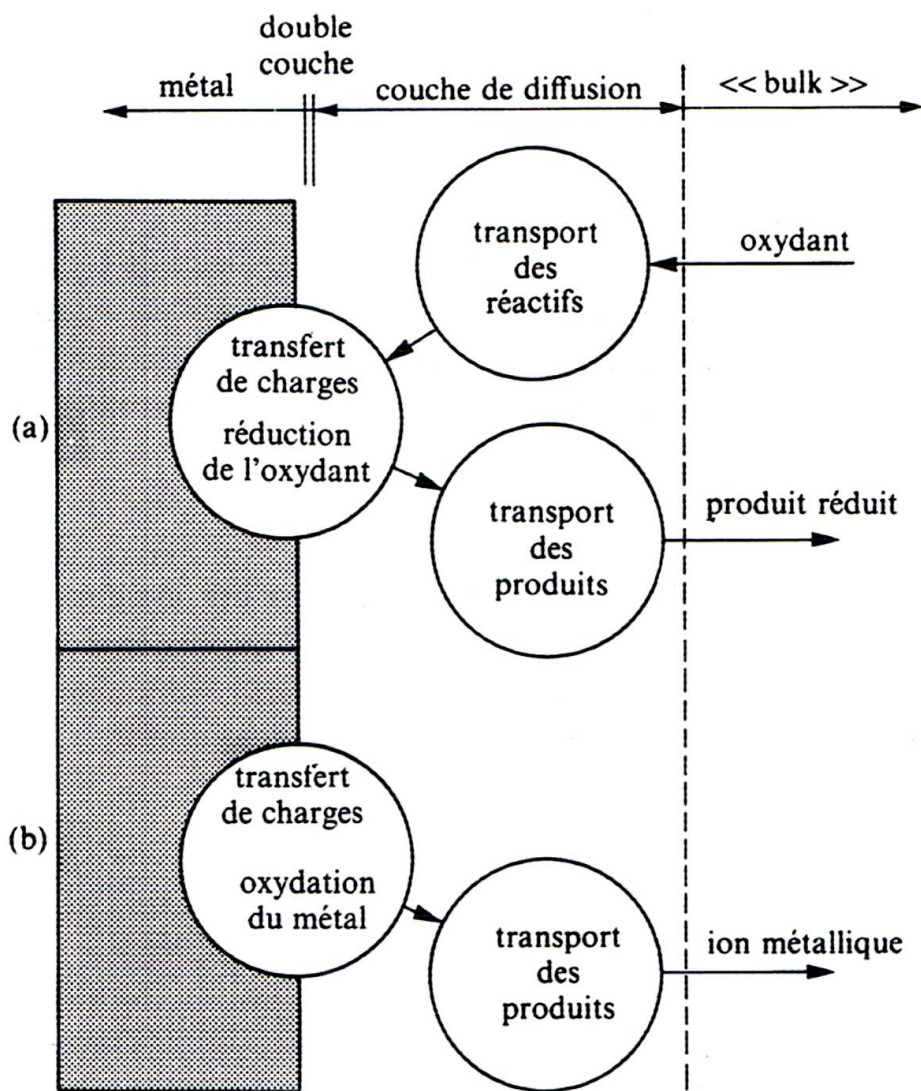


Figure 6 : Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu aqueux.

(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.

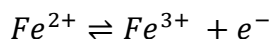
2.6. Réaction limitée par le transfert de charges : (surtension d'activation)

2.6.1. 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 :

$$i = n F V$$

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 $n=1$:

$$I = F.V = F (V_a - V_c)$$

V_a et V_c suivent la loi d'Arrhenius :

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

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

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 libre peuvent être exprimées comme suite :

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

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

$\Delta G_{a.ch.}^*$ 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_c'' et k_a''

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

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

Avec les équations précédentes on a:

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

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

$$E = \Delta\phi + C^{ste}$$

D'après les deux dernières équations on a :

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

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

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

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

$$i = i_a + i_c$$

Par convention :

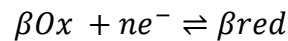
- la densité du courant anodique est positive : $i_a > 0$
- la densité du courant cathodique est négative : $i_c < 0$

Tenant compte des relations précédentes, l'équation de BV pour la réaction d'électrode

$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$ est la suivante :

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

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



Par analogie :

$$i = i_a + i_c = Fk_a c_{red,S} \exp\left[\frac{\alpha FE}{RT}\right] - Fk_c c_{ox,S} \exp\left[\frac{-(1-\alpha)FE}{RT}\right]$$

NB :

La dernière équation 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.

2.6.1.1. Densité du courant d'échange

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

$$éq \rightarrow E = E_{rev} \rightarrow i = i_a + i_c = 0$$

Par conséquent :

$$i_{a,rev} = -i_{c,rev} = i_0$$

La dernière équation 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 Box et $Bred$ est la même à la surface de l'électrode (indice 's') qu'à l'intérieur de la solution (indice 'b').

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

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

Les cinq dernières équations donnent :

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

Donc :

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

2.6.1.2. Coefficients de Tafel

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

Anodique :

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

Cathodique :

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

Ce qui donne :

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

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 devient :

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

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».

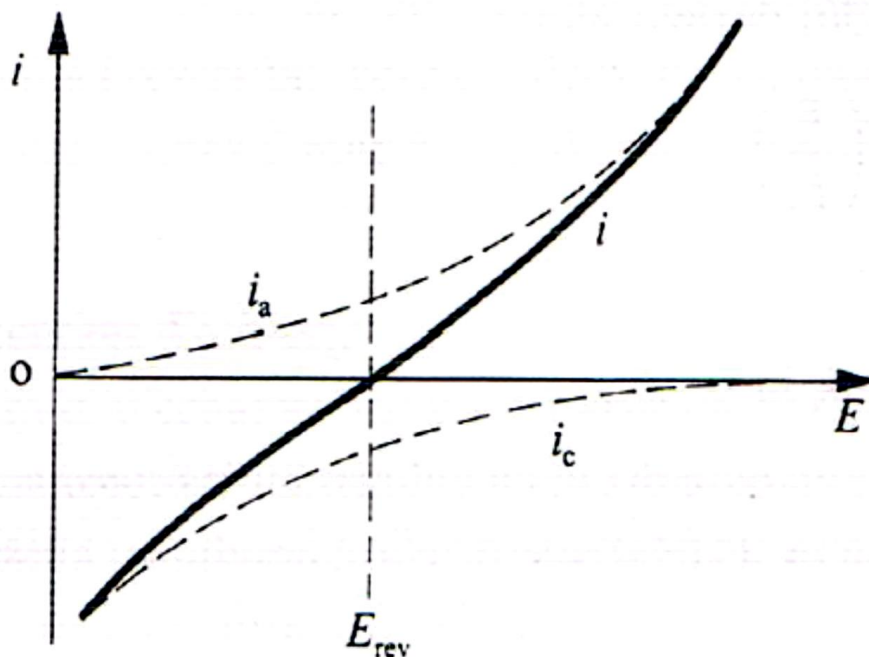


Figure 7 : Densités de courant partiel anodique et cathodique d'une réaction d'électrode.

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

$$\beta_a = \frac{dE}{d \ln i_a}, \beta_c = \frac{-dE}{d \ln |i_c|}$$

2.6.1.3. Droite de Tafel

L'équation de Butler-Volmer, numéro 25, décrit la cinétique de transfert de charge globale, indépendamment du mécanisme, faisant 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 de B.V. devient :

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

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 :

$$\eta = a_a + b_a \lg i$$

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.

→ La dernière équation 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 :

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

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

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

$$\eta = a_c + b_c \lg i$$

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 $\eta = a_c + b_c \lg i$ est appelée l'équation cathodique 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, β_c
- ✓ β_a, β_c caractérisent le domaine de linéarité entre le courant et le potentiel.

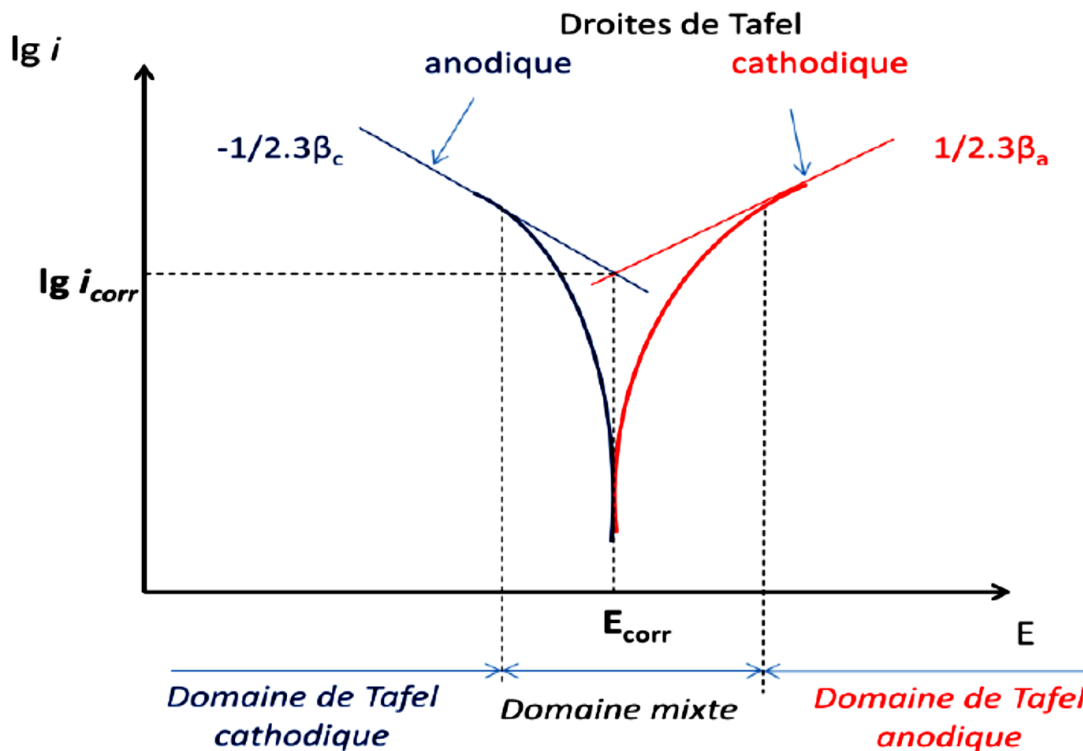
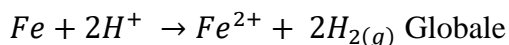
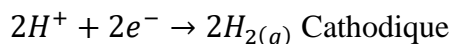
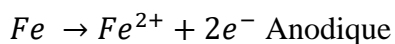


Figure 8 : Courbes de polarisation logarithmiques indiquant les domaines et les droites de Tafel anodique et cathodiques

2.6.2. 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 :

$$i = i_{Fe} + i_H = i_{a,Fe} + i_{c,Fe} + i_{a,H} + i_{c,H}$$

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 ($i_{c,Fe} = i_{a,H} = 0$)

La dernière équation devient alors :

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

$$i = i_{a,Fe} + i_{c,H}$$

$$i = i_{a,Fe} + i_{c,H} = 0$$

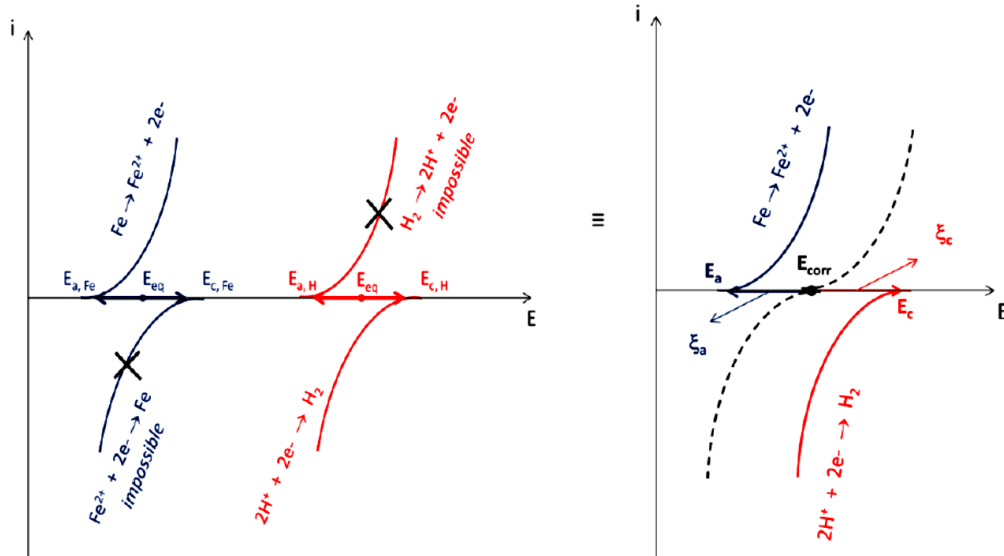


Figure 9 : Courbes de polarisation linéaires pour une électrode mixte

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 :

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

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

Dans ces équations :

$$\eta_H = E - E_{rev, H}$$

$$\eta_{Fe} = E - E_{rev, Fe}$$

la combinaison des dernières formules donnent:

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

Cette équation 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.

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

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

$$V_{corr} = \frac{i_{a,Fe}}{2F} = \frac{i_{corr}}{2F}$$

Pour développer l'équation de B.V. pour une électrode mixte Fer-Hydrogène, on remplace la surtension dans les équations précédentes par la polarisation ξ

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

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

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

Puis :

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

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.

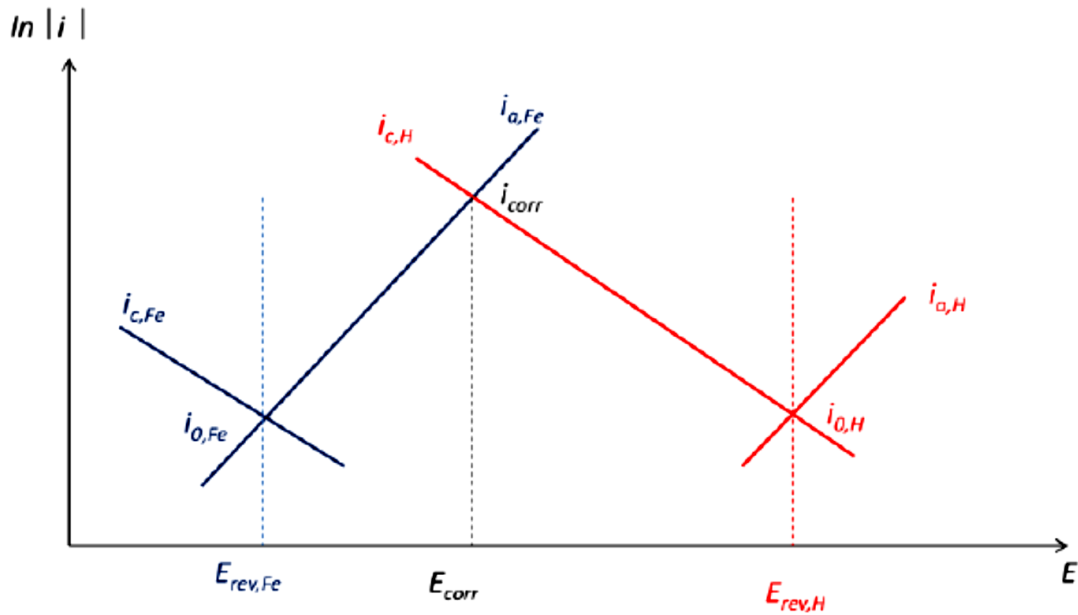


Figure 10: diagramme d'Evans de l'électrode mixte fer/hydrogène

3. Cas de la corrosion sèche :

3.1.Aspects expérimentaux

La corrosion sèche, un phénomène qui endommage principalement certains secteurs industriels. Bien que la corrosion soit généralement responsable de 20 % des pertes annuelles de la production d'acier, seule une petite partie de ces dommages est causée par des températures élevées. La corrosion sèche concerne des technologies avancées, où les défaillances peuvent avoir des conséquences graves sur le plan financier, environnemental ou humain.

Les domaines où la corrosion sèche et ses solutions sont particulièrement importantes incluent :

1. Les machines thermiques, telles que les moteurs à explosion, turboréacteurs, et turbines.
2. L'industrie chimique, qu'elle soit organique, minérale ou métallurgique.
3. L'incinération des déchets.
4. Les systèmes de chauffage électrique.
5. Le secteur nucléaire.

En plus de ces aspects environnementaux, la corrosion sèche joue un rôle dans certains procédés industriels où elle permet de modifier les propriétés des matériaux, comme dans la fabrication de transistors MOS ou le traitement de l'acier inoxydable. Elle intervient également dans des procédés thermochimiques de traitement de surface, comme la nitruration ou la carburation.

3.1.1. Matériaux constitutifs

Les réacteurs utilisés pour étudier la corrosion sèche en laboratoire sont généralement des tubes cylindriques, horizontaux ou verticaux, selon le type de mesure cinétique. Différents matériaux sont utilisés pour ces réacteurs : le verre Pyrex résiste jusqu'à 450 °C, la silice vitreuse jusqu'à 1 050 °C, et ces matériaux sont appréciés pour leur transparence et leur facilité de manipulation à la flamme. Pour des températures plus élevées, des matériaux céramiques comme la mullite ou l'alumine sont nécessaires.

L'utilisation de réacteurs métalliques doit être soigneusement étudiée, car ces matériaux peuvent interagir avec certaines atmosphères réactives. Cette option est réservée à des cas spécifiques, comme des atmosphères sous haute pression (autoclaves) ou celles contenant du fluor ou du chlore qui peuvent réagir avec la silice ou les oxydes céramiques, y compris l'alumine.

3.1.2. Chauffage

Les fours tubulaires à résistance métallique sont utilisés jusqu'à 1 250 °C dans l'air. Au-delà, pour éviter l'oxydation de l'élément chauffant, il est nécessaire de les maintenir sous vide. Des matériaux comme le tungstène ou le molybdène, qui résistent jusqu'à 2 500 °C, sont alors choisis. Une alternative consiste à utiliser des résistors en carbure de silicium (SiC) ou en disiliciure de molybdène (MoSi₂), qui supportent l'oxydation jusqu'à environ 1 500 °C.

Le repérage de la température est crucial, car il influence la cinétique des réactions. Le choix du thermocouple dépend de la température de travail : un couple NiCr-NiAl (type K) est utilisé jusqu'à 900-1 000 °C, tandis qu'un couple Pt-10% Rh-Pt (type S) convient jusqu'à 1 700 °C. Pour des températures très élevées sous vide, un thermocouple tungstène-tungstène rhodié est préférable. Si l'atmosphère est corrosive, des thermocouples gainés en inox peuvent être utilisés. Lorsque le thermocouple est externe au réacteur, un étalonnage est nécessaire pour cartographier les gradients thermiques. Un bon calfeutrage des extrémités du four est également essentiel, notamment dans les fours verticaux, pour éviter les courants de convection perturbant l'équilibre thermique.

3.1.3. Atmosphères

L'atmosphère de travail dans un réacteur peut être soit statique, soit dynamique. Une atmosphère statique est introduite une fois le vide effectué, puis le réacteur est fermé. Elle est caractérisée uniquement par sa pression. En revanche, une atmosphère dynamique circule en continu dans le réacteur, qui reste ouvert, et elle est caractérisée par sa pression et son débit.

L'utilisation d'atmosphères statiques est uniquement pertinente lorsqu'il y a un excès important de l'espèce gazeuse réactive, et lorsqu'il n'y a pas de dégagement gazeux de la réaction. Dans d'autres cas, des atmosphères dynamiques doivent être utilisées, avec un débit qui garantit des vitesses de gaz entre 0,1 mm/s et 1 cm/s, afin de maintenir constantes les pressions partielles des réactifs et des produits. L'expérimentateur doit calculer soigneusement le débit de matière réactive introduite et s'assurer qu'elle n'est pas limitante, surtout lorsque l'espèce réactive est diluée dans un gaz inerte et que la réaction est rapide.

3.2. Rôle des défauts

3.2.1. Défauts ponctuels

Pour décrire un cristal réel, il est essentiel de tenir compte des défauts ponctuels dans sa structure. Cela nécessite l'utilisation d'une notation symbolique qui permet de décrire non seulement les sites cristallographiques normaux, mais aussi ces défauts, tels que les lacunes, les interstitiels, les défauts substitutionnels, et autres éléments de structure. Cette notation permet ainsi de représenter tous les composants qui affectent la configuration et les propriétés du cristal.

3.2.1.1. Les lacunes

Une lacune (vacancy en anglais), c'est l'absence d'un atome

Certains cristaux sont composés d'ions, c'est à dire que les briques ont une charge électrique positive (cations) ou négative (anions). Dans le cristal parfait, les charges s'équilibrent, il y a autant de charges + que de charges -, il y a une neutralité électrique. Si il manque un cation (charge +), il y a localement plus d'anions (charge -), on a donc localement une charge négative ; une lacune cationique a donc une charge négative, et de même, une lacune anionique a une charge positive.

Il peut sembler curieux de parler de la charge d'un "trou", mais ce n'est qu'une manière pratique de décrire la répartition des charges dans l'espace - et qui plus est, cette manière de voir permet d'expliquer bien et simplement de nombreux phénomènes.

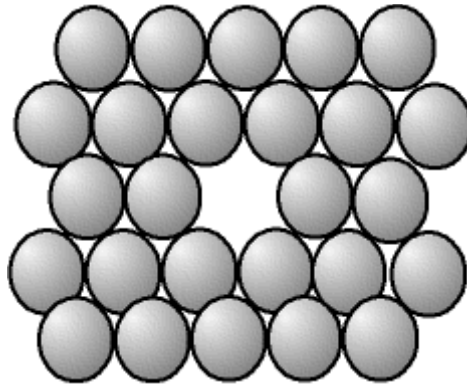


Figure 11 : Lacune : absence d'un atome

3.2.1.2. Atomes étrangers

Un atome ne faisant pas partie de la composition chimique du cristal parfait peut s'y insérer ; il s'agit d'impuretés ou bien d'éléments d'alliage. Il peut prendre la place d'un atome "normal", on dit alors qu'il est en "substitution". Mais, les atomes étant des boules, il reste de la place entre elles (au minimum 36 % de vide), un petit atome peut donc se glisser dans les interstices ; l'atome est alors dit "en insertion" ou en "position interstitielle".

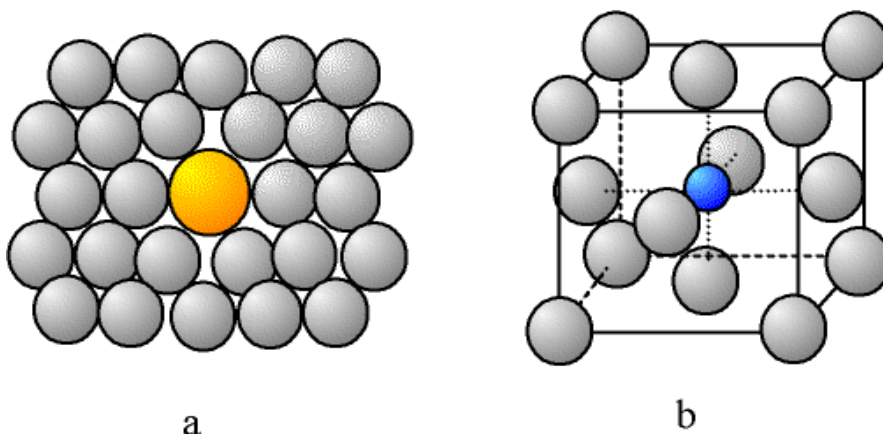


Figure 12 : Atomes étrangers : a - atome en substitution ; b - atome en insertion

3.2.1.3. Cristaux ordonnés

Si un cristal est composé de deux (ou plus) types d'atomes différents et que leur disposition est ordonnée (sels, oxydes...), on peut avoir un atome à la mauvaise position. On parle de défaut d'«antiphase» ou d'«antisite».

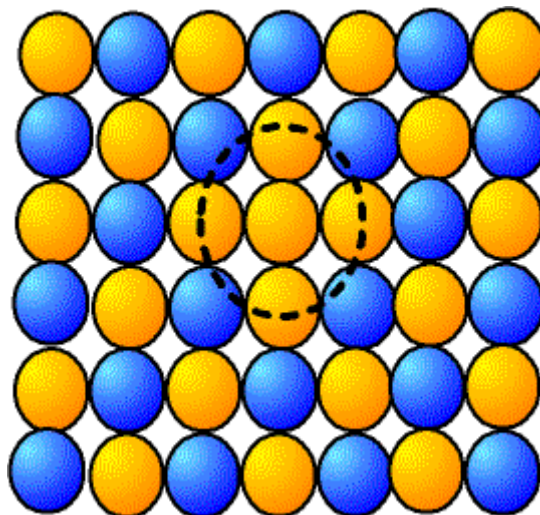


Figure 13 : Cristaux ordonnés : défaut d'antiphase

Si l'alliage est ordonné, c'est qu'une alternance d'atomes ou d'ions différents a une énergie moins élevée que si les espèces de même nature étaient ensemble ; ceci est évident dans le cas d'un cristal ionique, où les charges opposées se neutralisent. L'existence d'un défaut d'antiphase est donc souvent très peu probable, il faut fournir une très grande énergie pour en créer un (par exemple irradiation, ou bien chauffage à haute température).

Notez qu'il existe aussi des alliages désordonnés (les différents types d'atomes n'occupent pas de place privilégiée), dans lesquels le défaut d'antiphase n'existe évidemment pas.

3.3. Structure des couches formées

3.3.1. Introduction

La corrosion peut se manifester par plusieurs couches ayant des compositions ou morphologies différentes, certaines étant poreuses, et d'autres non. Pour comprendre comment ces couches se forment, il est important de savoir si elles sont créées dans la même séquence réactionnelle ou dans des séquences distinctes.

Une séquence réactionnelle désigne un ensemble de processus élémentaires responsables du transport et des transferts d'un des deux éléments (métal ou oxygène). Il existe deux scénarios :

1. **Toutes les couches se forment dans la même séquence réactionnelle**, avec un régime cinétique mixte.
2. **Les couches sont formées par des séquences réactionnelles parallèles**, où certaines couches se forment par un transport cationique et d'autres par un transport anionique.

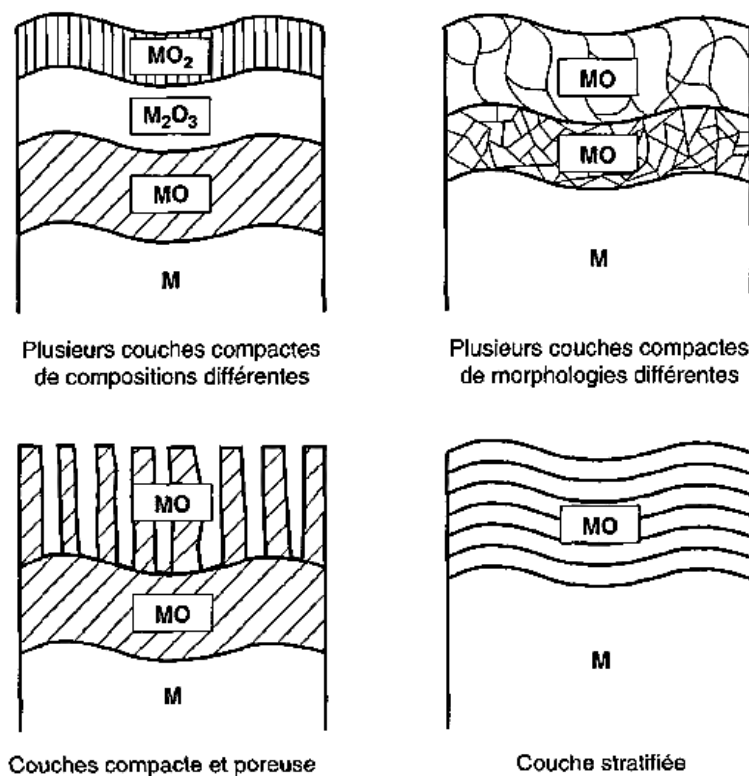


Figure 14 : Les divers modèles de formation de multiples couches d'oxydes par corrosion sèche.

4. Formation de plusieurs couches compactes

4.1. Présentation du système

Considérons un métal M qui produit, par le biais de l'oxydation, deux oxydes M_2O et MO, se manifestant sous la forme d'une corrosion en duplex. On suppose que les deux oxydes sont de type P aux lacunes cationiques. Pour des raisons de simplification, les défauts ponctuels neutres seront classés comme prédominants. La figure suivante met en évidence les divers courants de particules qui participent, dans cette situation, à l'expansion de la couche.

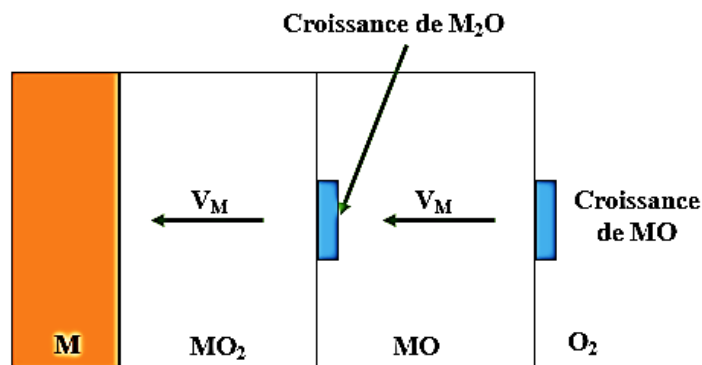
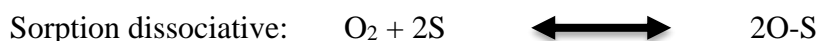


Figure 15 : Représentation des flux de particules lors de l'accroissement de deux couches denses type P à défauts cationiques au sein d'une même séquence réactionnelle.

4.2. Réactions

On dénombre désormais quatre types de réactions d'interfaces. Trois d'entre elles peuvent être directement appliquées à partir du modèle à une unique couche compacte.



La plus complexe c'est la quatrième qui a lieu à l'interface intermédiaire MO-M₂O et représente, en réalité, deux processus qui s'y déroulent simultanément :

- le passage des défauts métalliques de M₂O à MO, via la transition d'un ion M⁺ en M²⁺, sans mouvement de l'interface :



- la conversion de MO en M₂O, avec un avancement vers l'extérieur de l'interface correspondante :



On peut exprimer cette réaction intermédiaire de manière générale :



5. Aspect cinétique

Nous nous concentrons sur le cas de l'expansion de la couche duplexe dans un régime combiné de diffusion-diffusion.

Nous supposons que, à n'importe quelle température, le potentiel chimique de l'oxygène atteint son état d'équilibre à chaque interface, déterminant ainsi la déviation par rapport 'à la stœchiométrie pour chacun des oxydes à ces interfaces. Le schéma de la figure 16 illustre la situation, où l'on suppose que les lacunes sont principalement neutres.

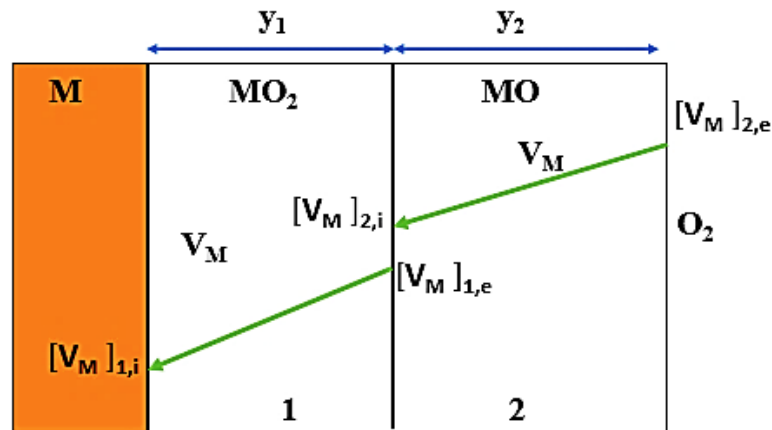


Figure 16 : Représentation schématique de l'expansion d'une couche duplexe, lorsqu'il s'agit d'un régime mixte de diffusion-diffusion.

Modèle :

Une approche très basique est de considérer que la croissance de chacune des deux couches se fait de manière indépendante l'une de l'autre :

$$* \frac{2}{\Omega_1} \frac{dy_1}{dt} = D_1 \frac{\Delta C_1}{y_1} \text{ d'où}$$

$$y_1^2 = k_{p1}t \text{ avec } k_{p1} = \Omega_1 D_1 \Delta C_1$$

$$* \frac{1}{\Omega_2} \frac{dy_2}{dt} = D_2 \frac{\Delta C_2}{y_2} \text{ d'où}$$

$$y_2^2 = k_{p2}t \text{ avec } k_{p2} = 2\Omega_2 D_2 \Delta C_2$$

En désignant 1,2 comme les couches de M₂O et MO respectivement, nous faisons référence à AC comme étant la différence de concentration volumique entre les deux interfaces de chaque oxyde, en lien avec le défaut ponctuel dominant et Ω₁ et Ω₂ se réfèrent aux volumes molaires des oxydes M₂O et MO.

En posant y = y₁ + y₂ on aura :

$$y^2 = k'_p t, \text{ avec } k'^{1/2}_p = k'^{1/2}_{p1} + k'^{1/2}_{p2}$$

La loi cinétique se présente alors sous une forme parabolique, où la température et la pression exercent des influences complexes sur k_p . Dans ce contexte, le rapport des épaisseurs des deux couches est précisément identique à la racine carrée du rapport de leurs deux constantes paraboliques d'oxydation respectives, c'est-à-dire :

$$\left(\frac{y_2}{y_1}\right) = \sqrt{\frac{k_{p2}}{k_{p1}}}$$

6. Mécanisme d'oxydation :

6.1. Les différentes lois d'oxydation

On ne peut se limiter, pour comprendre les processus de l'oxydation, à appliquer seulement les lois de la thermodynamique. En effet, lorsqu'un oxyde se forme à la surface d'un métal, il isole de plus en plus celui-ci de l'oxygène ; aussi, la vitesse de croissance de la couche d'oxyde n'est pas contrôlée par la réaction chimique (1) mais par la diffusion soit du métal, soit de l'oxygène à travers le film solide : c'est un processus physique.

Au cours de l'oxydation d'un métal, il est important de considérer le rapport Δ du volume équivalent de l'oxyde formé à celui du métal attaqué (coefficient d'expansion) :

$$(2) \quad \Delta = M' \rho / M \rho',$$

Cette formule dans laquelle M' et M sont les masses par équivalent-gramme et ρ' et ρ , les masses volumiques de l'oxyde et du métal. Si Δ est inférieur à 1, l'oxyde ne recouvre pas toute la surface et n'est donc pas protecteur : c'est le cas pour les métaux alcalins et alcalino-terreux. Si Δ est supérieur à 1, l'oxyde est protecteur : c'est le cas pour les métaux usuels tels que le fer, le nickel et le cuivre.

En fait, les processus de l'oxydation sont relativement complexes, et leur interprétation nécessite de faire appel à différentes disciplines scientifiques. Les aspects structuraux et mécaniques, en particulier, revêtent une importance parfois prédominante.

Pour un métal donné, la vitesse d'attaque dépend de la température. Mais, en dehors de ce facteur important, d'autres paramètres interviennent directement sur le déroulement de la réaction : la pression partielle et la composition du gaz, la pureté du métal ainsi que sa structure et son état de surface.

6.1.1. Structure et défauts des oxydes. Diffusion

Pour que la réaction puisse se poursuivre, il est nécessaire que le métal et l'oxygène puissent venir au contact l'un de l'autre, c'est-à-dire qu'ils puissent diffuser à travers l'oxyde. Donc, suivant les cas, la réaction d'oxydation se produira : à l'interface métal-oxyde s'il s'agit d'une diffusion préférentielle d'oxygène (c'est le cas de Ti/TiO₂, Zr/ZrO₂ et U/UO₂), à l'interface oxyde-oxygène s'il s'agit d'une diffusion préférentielle des ions métalliques (Fe/FeO et Ni/NiO).

Les oxydes sont des édifices cristallins dans lesquels l'oxygène et le métal sous forme ionique occupent des sites bien déterminés. Mais ces cristaux présentent des défauts ponctuels de deux types principaux : un cation interstitiel et une lacune de cation (défauts de Frenkel), comme pour AgBr ; une lacune d'anion et une lacune de cation (défauts de Schottky).

6.1.2. Mécanismes d'oxydation :

Dans certains cas, l'oxyde est volatil (cas par exemple du PtO₂), ou bien est fragile, poreux, n'adhère pas au substrat. Dans ce cas, le mécanisme de dégradation est évident, le dioxygène réagit avec le métal pour former de l'oxyde et cet oxyde s'évapore ou s'écaille. Dans le cas d'un oxyde adhérent et compact, le mécanisme d'oxydation se fait en cinq étapes :

1. adsorption et dissociation du dioxygène sur la surface du métal ;
2. réaction entre les atomes d'oxygène adsorbés et le métal pour former des germes
3. croissance latérale des germes jusqu'à la jonction, formation d'un film continu ;
4. croissance du film d'oxyde en épaisseur par diffusion dans le film ;
5. rupture du film d'oxyde par les contraintes induites par sa croissance et les défauts.

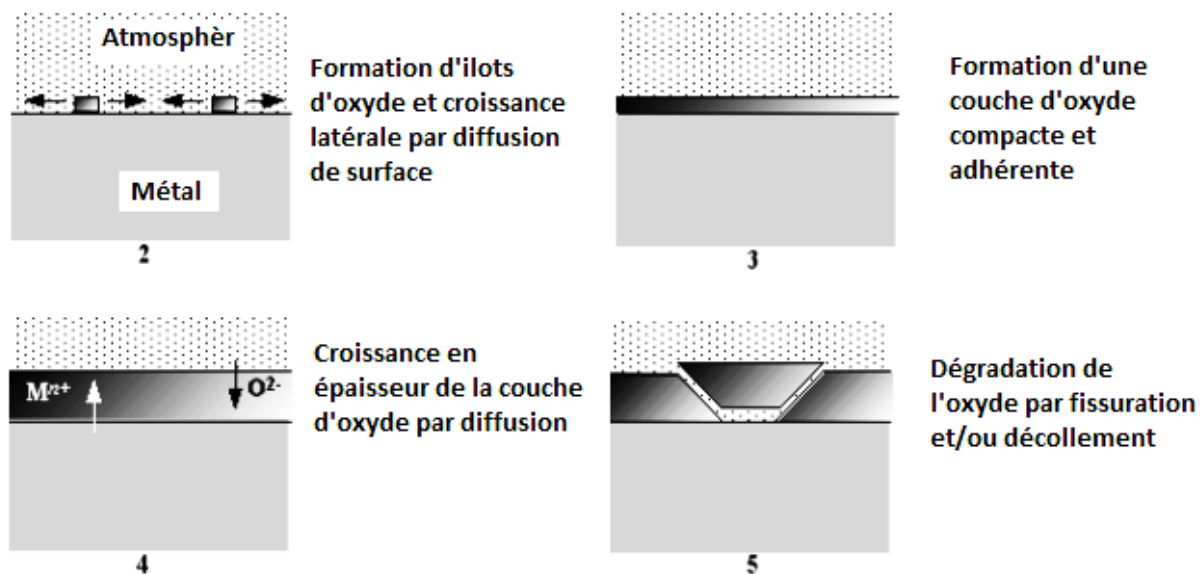
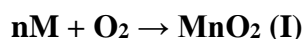


Figure.6.1. : Oxydation sèche : mécanisme de dégradation d'une couche d'oxyde adhérente et compacte.

6.1.3. Équilibre thermodynamique : l'oxyde, la forme stable du métal

l'oxyde, la forme stable du métal : Notons M l'atome de métal, quelle que soit sa nature (Fe, Ni, Al, Cr, Zr...), et notons MnO_2 l'oxyde correspondant ; les coefficients ont été choisis pour simplifier l'écriture en considérant la réaction avec une molécule de dioxygène entière, cela peut être Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 ($n = 4/3$), Fe_3O_4 ($n = 3/2$), FeO , NiO ($n = 2$), ZrO_2 ($n = 1$)... L'enthalpie molaire partielle (l'énergie libre de Gibbs) ΔG_{MnO_2} de la réaction d'oxydation :



S'écrit :

$$\Delta G_{MnO_2} = \Delta G^0_{MnO_2} + RT \ln P_{O_2} \text{ (II)}$$

Où P_{O_2} est la pression partielle de dioxygène exprimée en atmosphères, R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue exprimée en kelvin (K). L'enthalpie est représentée dans le diagramme d'Ellingham-Richardson, où l'on trace $\Delta G^0(T)$.

Le diagramme (Fig 6.2) est bâti en supposant l'équilibre thermodynamique, des phases solides pures (activités égales à un), la fugacité du dioxygène égale à sa pression partielle, et que ΔG^0 dépend linéairement de la température ; les ΔG se réfèrent à la réaction pour une mole de O_2 .

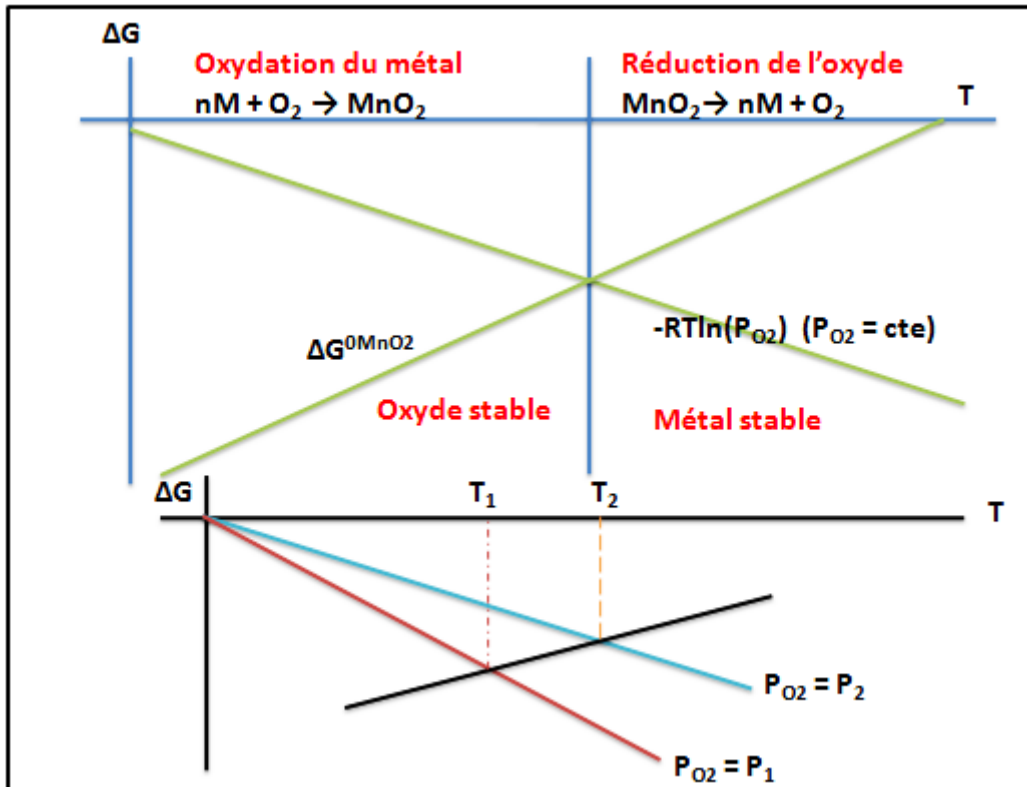


Figure 6.2. Diagramme d'Ellingham-Richardson

L'oxydation ne peut avoir lieu que

Si $\Delta G_{MnO_2} < 0$ soit

Si l'on définit l'enthalpie libre du dioxygène

$$\Delta G_{O_2} = RT \cdot \ln P_{O_2}$$

Et que l'on trace $-\Delta G_{O_2}(T)$ dans ce diagramme, on obtient une droite passant par 0 ; l'intersection de cette droite et de la droite représentant ΔG_{MnO_2} définit la zone de températures où l'oxyde est thermodynamiquement stable pour la pression partielle de dioxygène donnée. Pour les conditions habituelles, la forme stable des métaux est la forme oxydée.

Note : en toute rigueur, il faudrait noter « $-RT \cdot \ln (P_{O_2}/P_0)$ » où P_0 est la pression servant à définir ΔG^0 (ou « pression normale »), en l'occurrence 1 atm.

a. Adsorption du dioxygène et formation des îlots d'oxyde

La molécule de dioxygène O_2 se lie au métal puis se dissocie en deux atomes d'oxygène séparés. Les atomes d'oxygène occupent des sites d'adsorption préférentiels, en général les sites ayant le plus grand nombre d'atomes de métal voisins. La répartition de ces sites dépend de la structure cristallographique de la surface, donc notamment de l'orientation du cristallite (ou grain).

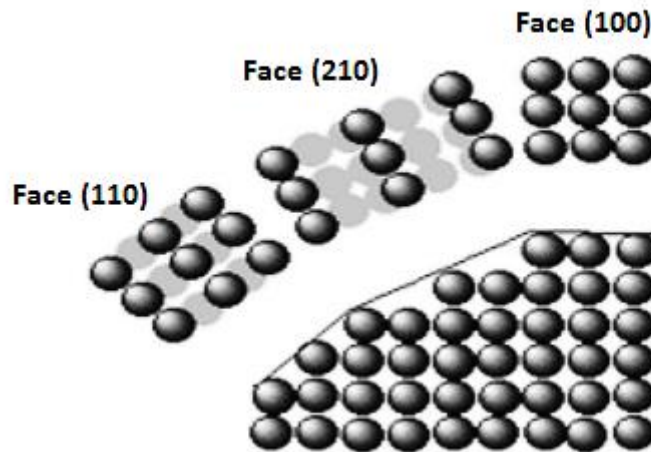


Figure 6.3. Densité de surface d'atomes du cristal en fonction de l'orientation de la facette.

Certains auteurs suggèrent que dans le cas d'alliages, les atomes se placent préférentiellement au voisinage des atomes les moins nobles, par exemple le fer dans le cas d'un alliage Fe-Al. Ceci a trois conséquences :

- La structure du germe d'oxyde naissant s'adapte à la structure du substrat et notamment à l'orientation du cristal métallique (épitaxie) ;
- Selon leur orientation, certains germes d'oxyde croissent plus vite que d'autres, le film d'oxyde risque donc de présenter une texture (orientation préférentielle des cristallites)
- Il peut y avoir un réarrangement des atomes de métal par diffusion de surface (le cristallite change de forme), pour réduire l'énergie d'interface, ce qui peut conduire à la formation de facettes ou de stries.

Une partie de l'oxygène adsorbé se dissout dans le métal et diffuse (c'est-à-dire que les atomes d'oxygène se glissent entre les atomes du métal et progressent vers l'intérieur de la pièce), ce qui dans certains cas peut conduire à une oxydation interne.

b. Croissance latérale des îlots d'oxyde

Les îlots d'oxyde, très minces, croissent latéralement jusqu'à se joindre. Cette croissance se fait par diffusion de surface ; la vitesse de diffusion dépend donc de la densité atomique de la surface. Ainsi, selon l'orientation cristalline du substrat, certains germes d'oxyde croissent plus vite que d'autres. Le film d'oxyde initial peut donc présenter une texture (orientation cristallographique préférentielle).

c. Croissance du film d'oxyde en épaisseur

Lorsque la couche est adhérente et compacte, l'oxyde isole maintenant le métal de l'atmosphère. Les atomes de dioxygène s'adsorbent donc sur l'oxyde. Lorsque l'oxyde est compact et adhérent, on peut envisager deux mécanismes de croissance :

- l'oxygène adsorbé sur l'oxyde se dissocie, passe en solution dans l'oxyde, diffuse vers l'interface métal/oxyde, et se combine à cette interface avec les atomes de métal ; la création d'oxyde se fait donc à l'interface métal/oxyde, on parle de « croissance vers l'intérieur » ;
- le métal à l'interface métal/oxyde passe en solution dans l'oxyde, diffuse vers l'interface oxyde/gaz, et se combine à cette interface avec l'oxygène adsorbé ; la création d'oxyde se fait donc à l'interface oxyde/gaz, on parle de « croissance vers l'extérieur ».

On peut aussi avoir une combinaison des deux, avec l'oxyde qui se forme au milieu de la couche d'oxyde. On considère couramment que l'oxyde MnO_2 est un composé ionique $\text{O}^{2-}/\text{M}^{m+}$, m respectant la neutralité des charges ($m \times n = 4$) ; la liaison oxyde est en fait plus complexe, mais cette approximation simplifie les calculs de diffusion. La diffusion des espèces se fait donc également sous forme ionique, essentiellement sous forme interstitielle ou lacunaire ; la présence de défauts d'antisites O_M^{m+n} et M_O^{m+n} dans l'oxyde n'est pas envisagée du fait de l'énergie qu'il faudrait pour les créer (on utilise la notation de Kröger et Vink, recommandée par l'Iupac).

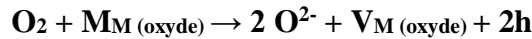
c.1. Croissance vers l'extérieur

Dans le cas d'une diffusion vers l'extérieur, les ions métalliques partant laissent derrière eux des lacunes. On a donc une contraction de la couche superficielle du métal qui crée des contraintes. Lorsque la concentration en lacune est suffisante, elles se condensent pour former des pores (principe similaire à la précipitation). On constate donc fréquemment des pores à

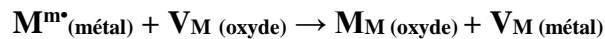
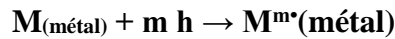
l'interface métal/oxyde. Cette formation de pores provoque une relaxation des contraintes, mais donne lieu à des concentrations de contraintes.

La croissance vers l'extérieur peut se faire de deux manières :

- le gaz réagit avec l'oxyde (le dioxygène est réduit), il capte des atomes métalliques de l'oxyde, laissant des lacunes ainsi que des trous d'électron



Les lacunes et les trous d'électron diffusent vers l'intérieur, et à l'interface métal/oxyde, des atomes du métal s'oxydent (captent les trous d'électron) pour devenir un ion M^{m+} et passe dans l'oxyde, laissant une lacune



En quelque sorte, la réduction du dioxygène crée un déficit d'ion métallique dans la couche, qui « aspire » les atomes du métal ; un atome du métal passe en insertion dans la couche d'oxyde, diffuse vers l'extérieur et réagit avec le dioxygène en surface de l'oxyde.

c.2. Croissance vers l'intérieur :

Dans le cas d'une diffusion vers l'intérieur, les ions d'oxygène s'« incrustent » dans le métal et créent donc une dilatation, qui génère des contraintes.

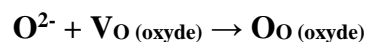
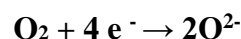
La croissance vers l'extérieur peut se fait de la manière suivante :

1. à l'interface métal/oxyde, les atomes du métal réagissent avec les ions O^{2-} de l'oxyde (le métal s'oxyde), laissant des lacunes ainsi que des électrons libres



En quelque sorte, les ions oxygène de l'oxyde O jouent le rôle de catalyseur ;

2. les lacunes et les électrons diffusent vers l'extérieur, et à l'interface oxyde/gaz, des molécules du gaz se réduisent (captent les électrons) pour devenir des ions O^{2-} et passent dans l'oxyde :



En quelque sorte, l'oxydation du métal crée un déficit d'ion oxyde dans la couche, qui « aspire » les atomes du gaz. L'autre situation (diffusion d'un atome ou d'un ion d'oxygène en interstitiel) est peu probable, l'oxygène étant un « gros » atome.

6.2. Oxydation du cuivre :

Dans des conditions stables (températures et de pressions d'oxygène) où les températures ne dépassant pas 900 - 1 000 °C, à les pressions sont proches de celles de l'atmosphère, le Cu_2O (cuprite) et le CuO (ténorite) créent une épaisse couche duplexe sur le cuivre métallique.

La loi cinétique globale, représentée par une parabole en termes de variation de masse, est indépendante de la pression d'oxygène, à l'opposé de ce que l'on constate en l'absence de CuO . Cette autonomie face à la pression pourrait être liée à l'extrême minceur de CuO formé (surtout aux températures élevées) qui permettrait d'envisager que l'augmentation du gain de masse est attribuable uniquement à la croissance de Cu_2O sous une pression d'oxygène déterminée par l'équilibre univariant $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$, et ce, indépendamment de la pression externe.

L'examen des épaisseurs respectives des deux parois indique que la proportion de CuO décroît avec l'augmentation de la température (Fig. 17). Cela concorde avec l'idée que l'énergie d'activation du coefficient d'autodiffusion du cuivre y est sans doute inférieure à celle de la Cu_2O .

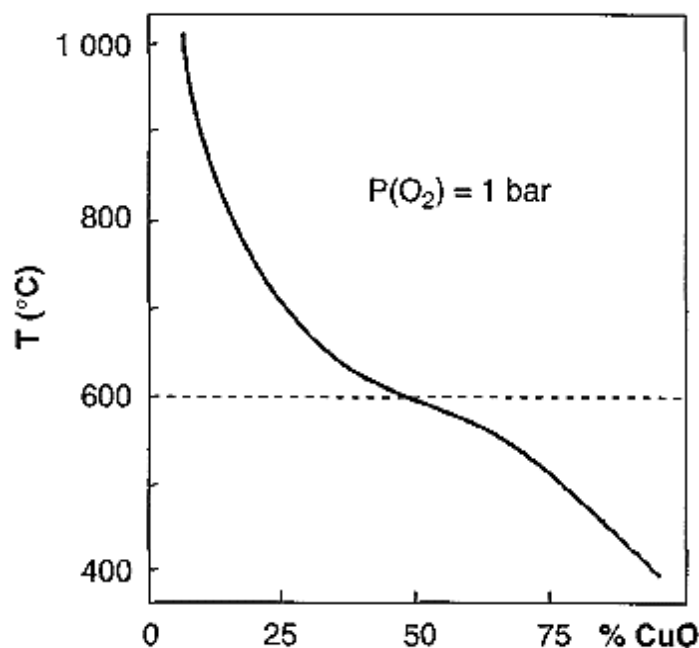


Figure 17 : L'évolution du taux de CuO dans la couche duplexe $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$ générée par l'oxydation du cuivre en fonction de la température.

6.3. Oxydation du fer :

L'oxydation du fer dans l'air ou l'oxygène pur, à une température dépassant 600°C, sous pression atmosphérique ou proche de celle-ci, produit trois oxydes : le Fe_{1-x}O (wüstite), le $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (magnétite) et le $\text{Fe}_2\text{O}_{3-x}$ (hématite). Ces trois oxydes se superposent en trois couches distinctes dont les épaisseurs relatives sont approximativement observables à 1000°C :

- wüstite : 95 %
- magnétite : 4 %
- hématite : 1 %

La figure 18 illustre les mouvements des défauts ponctuels qui entraînent l'expansion de la couche, en tenant compte du type de défaut ponctuel prédominant dans chacun de ces composés (défaut de lacune métallique pour les deux premiers et défaut de lacune d'oxygène pour le dernier, si $T < 1000^\circ\text{C}$).

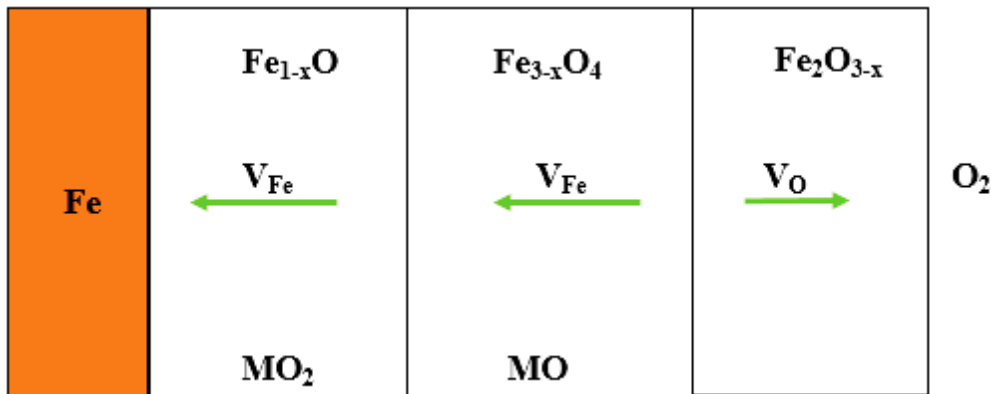
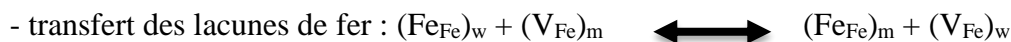


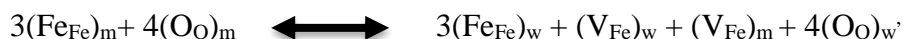
Figure 18 : Représentation des flux de particules lors de la croissance des trois couches d'oxydes de fer.

On peut alors écrire les réactions interfaciales en supposant que les défauts ponctuels neutres sont prédominants, tout en désignant par w, m et h les réseaux cristallins de chaque oxyde :

- Sorption dissociative: $\text{O}_2 + 2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{O-S}$.
- Réaction externe : $\text{O-S} + (\text{V}_\text{O})_\text{h} \rightleftharpoons (\text{O}_\text{O})_\text{h} + \text{S}$
- Réactions hématite-magnétite :
 - croissance de l'hématite : $2(\text{FeFe})_\text{m} \rightleftharpoons 2(\text{VFe})_\text{m} + 2(\text{FeFe})_\text{h} + 3(\text{VO})_\text{h}'$
 - croissance de la magnétite : $4(\text{O}_\text{O})_\text{h} \rightleftharpoons 4(\text{VO})_\text{h} + 3(\text{VFe})_\text{m} + 4(\text{O}_\text{O})_\text{m}$
- Réactions magnétite-wüstite :



- croissance de la wüstite aux dépens de la magnétite :



- Réaction interne :



Ce modèle indique que la wüstite s'augmente à son interface avec la magnétite, par réduction de cette dernière au fil de l'épaississement de la couche et de la diminution du potentiel chimique de l'oxygène. La magnétite se développe à son point de contact avec l'hématite, un endroit où cette dernière est également formée, sans qu'il soit besoin d'évoquer ici la croissance d'une couche aux dépens de l'autre, étant donné la nature opposée des flux de matière.

En termes de cinétique, en simplifiant, le processus d'oxydation suit une loi parabolique. Tous les équilibres aux interfaces sont réalisés et la contrainte est exclusivement diffusionnelle. On constate que le modèle élaboré précédemment est applicable et que l'épaisseur des couches reflète l'ordre des valeurs du coefficient d'autodiffusion des espèces diffusantes dominantes dans chaque couche (Fig. 19).

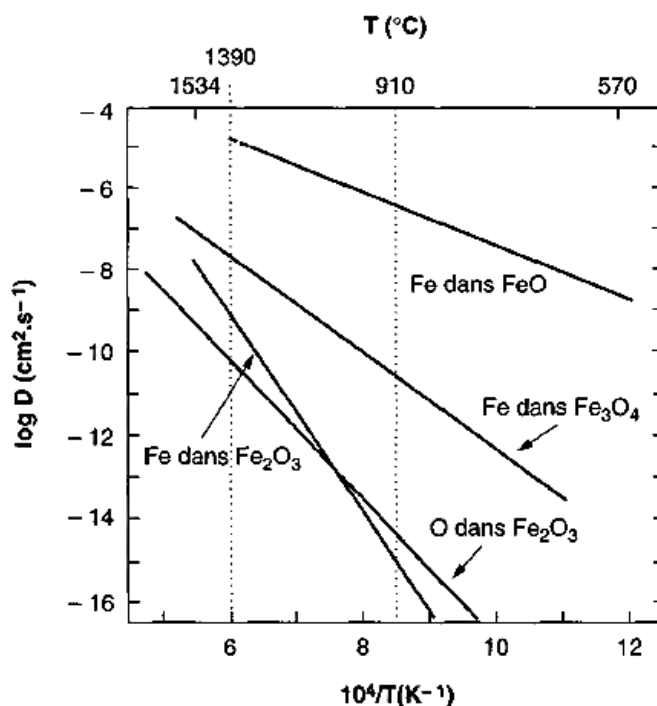


Figure 19 : coefficients d'auto-diffusion du fer et de l'oxygène dans divers oxydes de fer.

Chapitre 4 : Différents types de corrosion

1. La corrosion localisée

La corrosion localisée fait référence à une forme de corrosion qui se manifeste de façon concentrée sur une petite partie d'un matériau, le plus souvent un métal. À l'opposé de la corrosion uniforme qui touche toute la surface, la corrosion localisée se présente par des pitting, des fissures ou des fentes, généralement à cause de conditions particulières (telles qu'un milieu chimique localisé ou des contraintes internes).

1.1. Définition :

La corrosion par piqûres représente une variété de corrosion localisée qui se traduit par des petites dépressions ou des perforations sur la surface d'un métal. Il est souvent ardu de repérer ce genre de corrosion, étant donné que les régions affectées sont minimales et ne deviennent visibles qu'une fois les dégâts suffisamment sérieux. Toutefois, cette corrosion peut entraîner de graves défaillances structurelles malgré une apparence extérieure presque préservée.



Figure 1 : exemple de corrosion par piqûre

1.2. Origines de la corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres se produit traditionnellement quand le métal est soumis à un milieu chimique corrosif, principalement en présence d'eau, de chlorures (comme le milieu marin ou des solutions salines), ou d'autres ions. Les éléments essentiels qui encouragent la corrosion par piqûres comprennent :

Présence des ions chlorure : Les ions chlorures (Cl^-), similaires à ceux présents au sein de l'eau de mer ou certaines solutions utilisées dans l'industrie, ont le potentiel de détruire la couche protectrice d'oxyde qui enveloppe certains métaux, notamment l'acier inoxydable. Ceci augmente la susceptibilité de la surface du métal à la corrosion.

Milieu acide ou basique : Un pH extrêmement faible (acide) ou très haut (basique) peut également menacer la couche de protection et déclencher la corrosion par piqûres.

Degré d'humidité : Les états d'humidité, combinées à des éléments tels que l'accumulation d'eau, peuvent favoriser l'apparition de piqûres, en particulier dans des espaces mal aérés.

Micro-organismes : Certains organismes microscopiques, tels que les bactéries, sont capables de stimuler la corrosion par piqûres en générant des acides ou en altérant le milieu adjacent à la surface du métal.

1.3.Processus de corrosion par piqûres :

L'apparition de la corrosion par piqûres a habituellement lieu à un point spécifique où la couche de passivation est altérée. Ci-dessous une illustration du procédé :

- a. Altération de la couche protectrice : à titre d'exemple, sur un acier inoxydable, le revêtement d'oxyde de chrome qui préserve le métal contre la corrosion est attaquée par des ions chlorure. Ce problème s'apparaît généralement au sein d'une zone limitée, entraînant l'apparition d'une piqûre ou d'une perforation.
- b. Stimulation de la réaction : Dès qu'une piqûre s'établit, le processus de corrosion évolue encore plus concentré et s'accélère à cet endroit. Ceci est attribuable à la présence d'ions agressifs au sein de l'eau (solution électrolytique) dans la piqûre, facilitant ainsi l'établissement d'un couple électrochimique. La région cœur de la piqûre se transforme en anode (site où la corrosion a lieu), alors que l'extérieur de la piqûre se transforme en cathode (endroit où se produisent des réactions de réduction, tel que la réduction de l'oxygène).
- c. Augmentation de la dimension de la piqûre : Au fil du temps, la corrosion au sein de la piqûre s'intensifie, conduisant à l'apparition de cavités profondes. La corrosion s'intensifie de plus en plus sur la piqûre elle-même, tandis que le métal qui l'entoure est préservé.

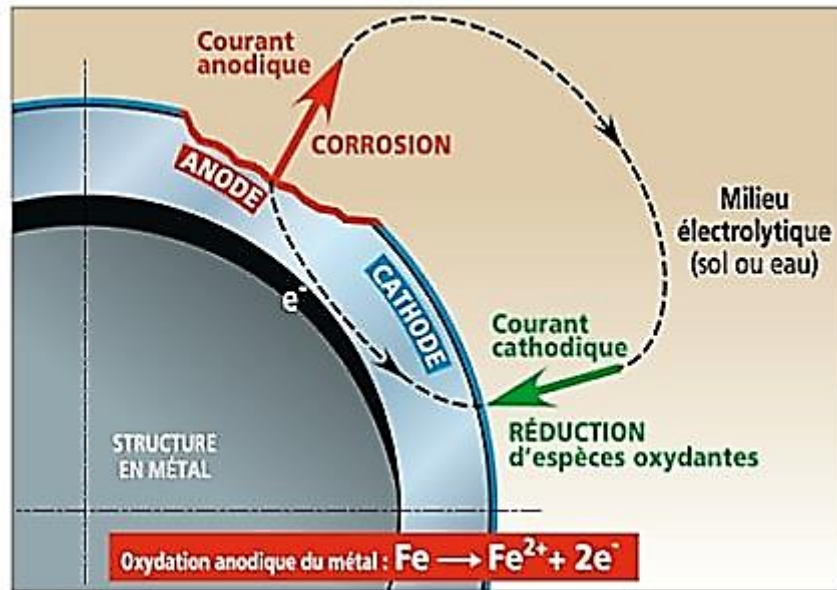


Figure 2 : Mécanisme de la corrosion par piqûre

Paramètres qui contribuent à la corrosion par piqûres :

Qualité de la surface du métal : Si le métal présente une surface non uniforme ou si cette dernière a été endommagée mécaniquement, des zones favorables à l'apparition de la corrosion peuvent se former.

Durée d'exposition : Autant qu'un métal est longtemps en contact avec un milieu agressif, autant il risque de subir une corrosion par piqûres.

Vitesse de flux de l'eau : L'eau statique a souvent pour effet d'augmenter la corrosion par piqûres, alors que l'eau en circulation peut parfois contribuer à l'élimination des ions corrosifs.

Ce genre de corrosion se manifeste généralement sur des matériaux courants tels que :

Acier inoxydable (surtout les qualités moins robustes comme le 304, qui est vulnérable aux chlorures).

Aluminium : Même si l'aluminium génère une couche de protection à base d'oxyde, celle-ci est susceptible d'être altérée dans des milieux acides ou chargés en chlorures.

Cuivre : Malgré sa résistance générale à la corrosion, il peut être sujet à une corrosion par piqûres dans des milieux marins.

2. La corrosion intergranulaire :

2.1. Définition :

La corrosion intergranulaire se produit lorsque des agressions corrosives visent spécifiquement les bords des grains d'un matériau métallique, au lieu de se diffuser uniformément dans le métal. Les grains représentent les petites régions cristallines qui constituent le métal, tandis que les joints de grains correspondent aux interfaces autour de ces grains.

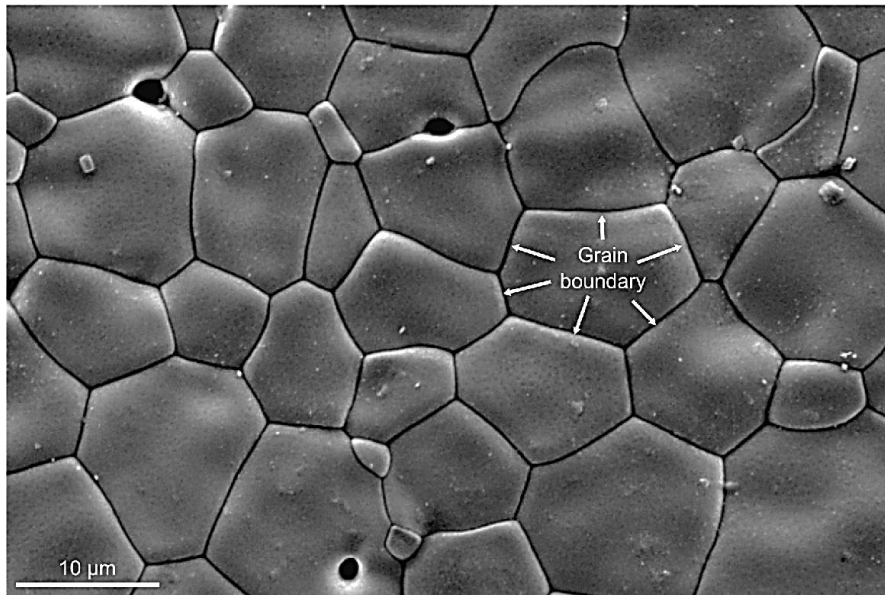


Figure 3 : Grains et joint de grains dans un composite

2.2. Facteurs à l'origine de la corrosion intergranulaire :

Elle résulte généralement d'une combinaison de facteurs chimiques et physiques :

Précipitation de phases sensibles : Dans divers alliages, tels que les aciers inoxydables, des phases précipitées tel que le carbure de chrome (Cr_23C_6) qui pourraient apparaître sur les joints de grains à des températures élevées. Ces précipitations diminuent la concentration en chrome dans la zone adjacente, rendant cette dernière plus exposée à la corrosion.

Perte de passivation : Les métaux tels que les aciers inoxydables, possèdent une couche passive défensive qui se crée spontanément sur leur paroi (comme un mince film d'oxyde de chrome). Toutefois, ce film peut être altéré aux joints de grains en raison de la génération de précipités ou d'interactions électrochimiques locales, favorisant ainsi la corrosion dans ces secteurs.

Conditions environnementales : Ce mécanisme peut être accéléré par un contact à des environnements corrosifs, tels que les acides ou les solutions chlorées. Les régions pauvre en chrome (ou d'autres éléments protecteurs) se révèlent susceptibles à l'attaque.

Déséquilibre de tension interne : Les tensions internes présentes dans le métal, généralement générées lors des procédés de soudage ou d'élaboration thermique, sont capables engendrer une vulnérabilité plus grande à la corrosion au niveau des joints de grains.

2.3. Processus de la corrosion intergranulaire :

La dégradation du film passivant autour des joints de grains est souvent le point de départ du phénomène de corrosion intergranulaire. Cette situation transforme ces zones plus sensibles et plus encourageantes à l'assaut de substances corrosives. Par exemple, dans le cas des aciers inoxydables, l'appauvrissement en chrome au niveau des joints de grains freine la création du film protecteur passif, rendant possible une pénétration plus aisée pour les ions corrosifs (comme le Cl^-).

Le métal corrodé se dégrade progressivement au niveau des joints de grains, entraînant une dégradation locale du matériau qui pourrait entraîner l'apparition de fissures ou des ruptures structurelles.

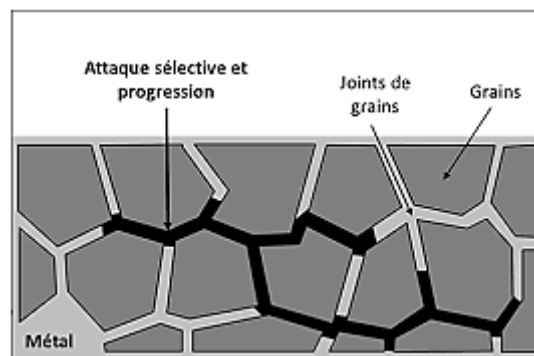


Figure 4 : Mécanisme de la corrosion intergranulaire

Quelques exemples de matériaux sensibles à la corrosion intergranulaire :
Certaines matières sont plus sujettes à la corrosion intergranulaire que d'autres, notamment :

Acier inoxydable austénitique : Un exemple fréquent de corrosion intergranulaire est l'acier inoxydable 304, surtout suite à un réchauffement dans une fourchette de températures favorisant à la formation des carbures de chrome.

Alliages d'aluminium : Les alliages d'aluminium, tels que l'aluminium 2024, qui renferment du cuivre, peuvent être sujets à une corrosion intergranulaire si les interfaces entre les grains sont affectées par les conditions environnementales.

2.4. Moyens de protection :

Plusieurs stratégies sont mises en œuvre pour la prévention ou la protection contre la corrosion intergranulaire :

Sélection des matériaux adéquats : Il est préférable d'employer des alliages résistants à la corrosion intergranulaire, tels que les aciers inoxydables avec une faible teneur en carbone (par exemple, l'acier inoxydable 316L, qui présente une prédisposition moindre à précipiter du carbure de chrome).

Surveillance des paramètres de processus thermique : Des procédés thermiques adaptés, comme le recuit stabilisateur ou le traitement par solution, peuvent réduire la précipitation des phases fragiles.

Passivation : Un processus de passivation qui rétablit le film protecteur des matériaux, tel que l'immersion dans l'acide nitrique, peut préserver les joints de grains face à la corrosion.

Protection par revêtements : L'usage de films protecteurs, tels que les peintures ou les revêtements métalliques (comme la galvanisation), peut aussi bloquer l'accès aux agents corrosifs sur la surface du matériau.

3. Corrosion sous contrainte

3.1. Définition :

La corrosion sous contrainte (CSC) est un processus au cours duquel un matériau, typiquement métallique, subit une fragilisation due à l'interaction entre un milieu corrosif et une contrainte mécanique. Ce phénomène de corrosion peut provoquer une détérioration rapide et localisée des matériaux, parfois de façon imprévisible, ce qui constitue une menace significative pour les structures et les pièces métalliques.

3.2. Facteurs à l'origine de la corrosion

La corrosion sous contrainte survient quand trois conditions sont simultanément remplies :

Les contraintes mécaniques : peuvent être des contraintes internes ou externes exercées sur le matériau, telles que celles résultant de la tension, de la flexion ou de défauts géométriques tels que les soudures.

Un environnement corrosif : se caractérise par la présence d'un fluide ou d'un gaz corrosif tel que l'eau, l'air, des sels ou des acides, favorisant ainsi la corrosion des métaux.

Caractéristiques du matériau : Certains matériaux, notamment les alliages métalliques tels que l'acier inoxydable ou les alliages de titane, présentent une plus grande sensibilité à la corrosion sous contrainte.



Figure 5 : Fissuration par corrosion sous contrainte

3.3. Processus de la corrosion sous contrainte :

La corrosion sous contrainte peut se présenter de différentes manières :

La corrosion par fissuration sous contrainte, également connue sous le nom de Stress Corrosion Cracking (SCC), engendre la création de fissures dans le matériau, lesquelles se propagent progressivement en raison de l'interaction entre les contraintes mécaniques et l'agressivité du milieu corrosif. Ces fissures, bien qu'initialement invisibles, ont la capacité de s'étendre de manière imprévisible, posant en risque l'intégrité structurelle du matériau. La corrosion de fatigue sous contrainte (SCF) se produit lorsque le matériau est soumis à des rotations continus de contraintes (fatigue) tout en étant exposé à un milieu corrosif, ce qui peut entraîner la formation et la propagation de fissures, encourageant ainsi le processus de dégradation du matériau.

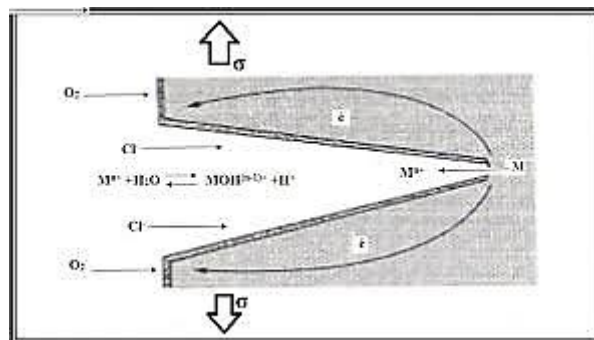


Figure 6 : Imagé à redessiné

Les paramètres qui provoquent le phénomène de corrosion sous contrainte sont les suivants :

Certains types de métaux tels que l'acier inoxydable, l'aluminium, le cuivre et les alliages à base de nickel sont particulièrement sujets à la corrosion sous contrainte dans des environnements spécifiques.

La température exerce une influence significative sur le taux de corrosion. En règle générale, une augmentation de la température favorise la cinétique des réactions chimiques, ce qui signifie que la constante de vitesse de réaction peut augmenter à des températures élevées. L'environnement chimique, caractérisé par la présence de chlorures (comme ceux présents dans l'eau de mer), d'acides ou d'autres substances corrosives, accroît la sensibilité à la corrosion sous contrainte. Les acides tels que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique offrent des conditions propices à ce processus. La présence de contraintes résiduelles, engendrées lors du processus de fabrication ou dues aux conditions d'exploitation, peut également contribuer à la corrosion sous contrainte. Par exemple, les matériaux assemblés par soudage peuvent présenter des contraintes internes susceptibles d'accroître le risque de fissuration.

3.4. Moyens de protection :

Diverses approches peuvent être mises en œuvre afin de limiter ou prévenir la corrosion sous contrainte :

La gestion des contraintes consiste à réduire ou supprimer les contraintes mécaniques présentes dans le matériau, notamment en changeant les procédés de productions ou en recourant à des traitements thermiques afin de diminuer les contraintes internes.

Choix des matériaux : Sélectionner des matériaux présentant une moindre sensibilité à la corrosion sous contrainte dans un contexte environnemental spécifique.

Prévention de la corrosion : L'utilisation de revêtements de protection tels que des peintures ou des couches anodisées est recommandée pour prévenir toute interaction directe au sein des milieux corrosifs.

Surveillance des paramètres environnementaux : Minimiser l'impact des milieux corrosifs sur les matériaux, notamment en prévenant l'humidité et l'action des sels agressifs.

4. Corrosion par fragilisation par les métaux liquides

4.1. Définition

La fragilisation par les métaux liquides est un processus de corrosion au cours duquel certains métaux voient leur ductilité diminuer ou disparaître lorsqu'ils entrent en interaction conjointement à un métal liquide. Ceci peut conduire à une détérioration anticipée du matériau, en particulier par fissuration ou rupture due à des contraintes. Ce processus impacte principalement les matériaux tels que les alliages métalliques comme l'acier, l'aluminium et d'autres métaux, lorsqu'ils se trouvent en contact avec des métaux liquides tels que le plomb, le zinc, le mercure ou des alliages de sodium.

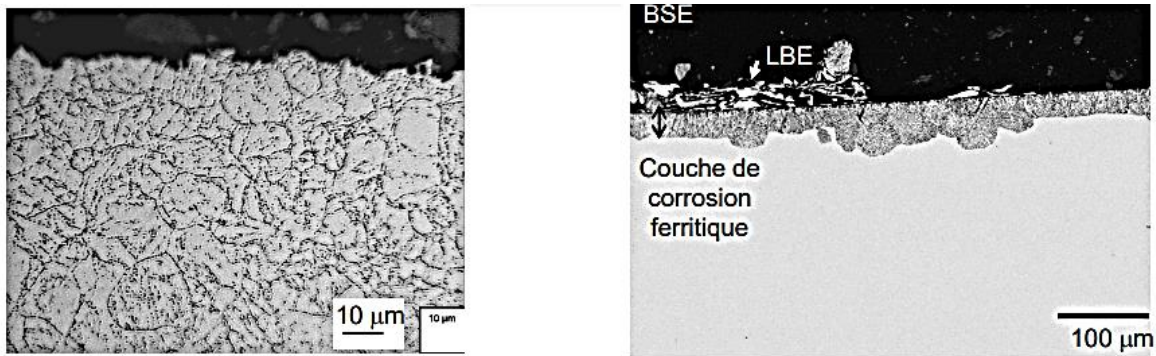


Figure 6 : Dissolution préférentielle du Ni et du Cr et formation d'une couche de corrosion ferritique dans Pb-Bi, $T = 470^{\circ}$

4.2. Facteurs à l'origine de la corrosion par fragilisation

a. Température : La fragilisation par les métaux liquides survient généralement à des températures élevées, car l'augmentation de la température encourage la propagation des atomes du métal liquide dans le métal solide.

b. Type de métal liquide : Certains métaux liquides tels que le plomb, le zinc et le mercure sont réputés pour leur capacité à causer la fragilisation. Par exemple, le mercure est un élément de fragilisation extrêmement efficace en raison de sa capacité à s'infiltrer aisément dans la composition de métaux tels que l'aluminium ou l'acier inoxydable.

c. Caractéristiques du métal : Certains métaux présentent une plus grande sensibilité à la fragilisation par les métaux liquides que d'autres. Par exemple, l'aluminium et ses alliages sont spécialement sensibles à l'exposition au mercure, alors que l'acier pourrait offrir une résistance supérieure, bien qu'il reste susceptible dans certaines conditions.

4.3. Processus de la corrosion par fragilisation par les métaux liquides

4.3.1. Diffusion des atomes d'un métal liquide : Lorsqu'un métal liquide se trouve en interaction avec un solide, il peut se produire une diffusion des atomes du métal liquide à l'intérieur du solide. La diffusion provoquée modifie la structure cristalline du matériau solide, ce qui risque de déstabiliser la cohésion intergranulaire. Ceci entraîne une dégradation locale ou la création de fissures.

4.3.2. Détérioration de l'intégrité structurale du matériau : Les métaux liquides ont la capacité de changer les caractéristiques mécaniques d'un métal solide en pénétrant dans ses joints de grains. Ceci peut entraîner une réduction de la résistance à la traction et accroître la

susceptibilité à la fissuration sous contrainte, en particulier dans des situations de contrainte mécanique.

4.3.3. Impact de la fragilisation : La fragilisation, entraînant une diminution de la ductilité, peut survenir à cause des interactions entre le métal liquide et la structure du métal solide. Ceci se caractérise par une rupture plus rapide ou plus aisée lorsqu'elle est soumise à une faible charge ou à une contrainte modérée.

4.4. Moyens de protection :

1. Il est recommandé d'opter pour l'utilisation d'alliages ou de matériaux intrinsèquement résistants à la fragilisation, tels que certains aciers inoxydables ou alliages spécifiques.
2. Il est possible d'améliorer la résistance à la corrosion des matériaux en appliquant des revêtements protecteurs tels que le nickel ou le cobalt, ou en ayant recours à des traitements thermiques.
3. Il est conseillé de limiter l'exposition aux métaux liquides et diminuer les températures de fonctionnement.
4. L'inspection régulière implique l'utilisation de techniques telles que les ultrasons et la radiographie afin de repérer les fissures et les défaillances.
5. Améliorer la conception des composants par l'élaboration des composants afin de réduire les interactions avec les métaux à l'état liquide.
6. L'inhibition chimique consiste à appliquer des inhibiteurs afin d'établir une protection chimique sur la surface exposée.
7. Opter pour des métaux liquides présentant une réactivité moindre à la fragilisation.

5. Corrosion par les courants vagabonds

5.1. Définition

La corrosion par les courants vagabonds fait référence à un acte dans lequel un courant électrique défavorable passe à travers un matériau métallique ou une conception métallique, entraînant sa détérioration par des phénomènes électrochimiques. Ces courants peuvent être qualifiés de "vagabonds" en raison de leur caractère non linéaire et de leur capacité à se propager

de manière aléatoire, notamment au sein des réseaux électriques, des infrastructures de transport d'énergie et à proximité des réseaux de distribution d'eau.

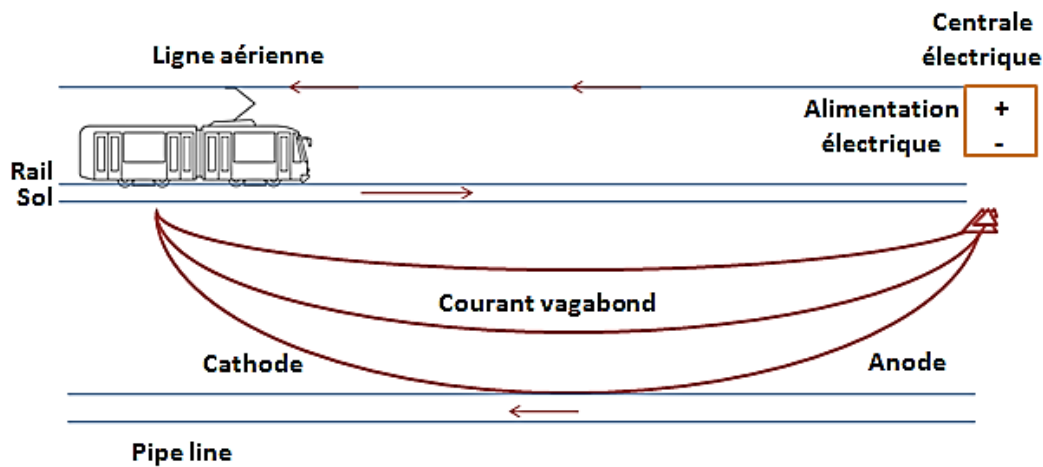


Figure 7 : Corrosion par courant vagabond due au courant continu à retour unique Chemin de fer.

5.2. Origine de la corrosion par les courants vagabonds

Un courant vagabond est généralement engendré par :

1. Les réseaux de distribution électrique peuvent parfois être sujets à des pertes de courant provenant de câbles électriques présentant des défauts d'isolation ou de transformateurs défectueux. Ces fuites ont la capacité de se propager à travers des dispositifs métalliques comme des conduites, des réseaux d'évacuation ou des fondations en béton armé.
2. Des imperfections dans le dispositif d'incorporation à la terre peuvent entraîner la génération de courants parasites circulant à travers des dispositifs métalliques non protégés.
3. La propagation de courants parasites au sein des infrastructures industrielles, comme les machines de soudage ou les réseaux de télécommunication, peut également impacter les structures métalliques environnantes.

5.3. Processus de la corrosion par courants vagabonds

Lorsqu'un courant électrique non désiré traverse un matériau métallique, un processus électrochimique se déclenche à la surface de ce matériau. Cette réaction conduit à l'oxydation du métal, ce qui provoque la génération de rouille (dans le cas du fer) ou d'autres composés de corrosion, en fonction de la nature du métal. Ci-dessous sont résumés les mécanismes impliqués :

5.3.1. Création d'un circuit électrochimique :

1. Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte tel que l'eau ou l'humidité de l'air, il se transforme en une électrode.
2. Lorsque des courants électriques indésirables, également appelés courants vagabonds, circulent à parcouru ce matériau métallique, cela perturbe l'équilibre du potentiel électrochimique du métal.
3. Ce déséquilibre encourage la création de zones anodiques et cathodiques, entraînant ainsi une corrosion intense.

5.3.2. Impact sur les matériaux en métal :

Les courants vagabonds amplifient l'intensité des réactions d'oxydation se produisant au niveau des régions anodiques, où les électrons sont libérés par le métal.

De plus, des zones cathodiques s'engendrent sur d'autres parties de la structure, où les électrons pénètrent dans le métal, ce qui augmente la dissolution du métal à l'anode.

5.3.3. Effets sur les alliages métalliques :

La corrosion des alliages par courants indésirables peut présenter une complexité accrue, du fait que les divers composants de l'alliage peuvent subir une corrosion à des vitesses variables. Des phénomènes tels que la fissuration sous contrainte peuvent également se manifester.

5.4. Moyens de protection :

Diverses solutions peuvent être envisagées pour réduire la corrosion induite par les courants vagabonds.

1. Renforcer l'isolation des câbles et des dispositifs électriques afin de prévenir les pertes de courant.

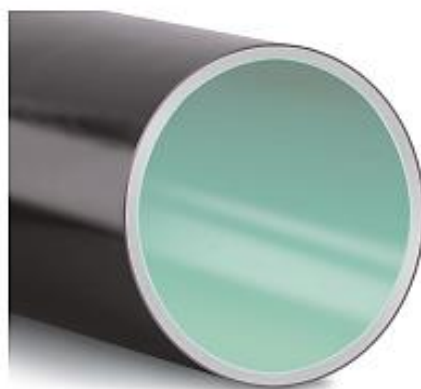


Figure 8 : Tuyau à emboîture automatique double-chambre DN 80 à 700

2. Il est essentiel d'employer des procédés de mise à la terre performants et convenablement entretenus afin de canaliser de manière adéquate les courants électriques indésirables.
3. La mise en œuvre de protections galvaniques consiste, par exemple, à recourir à des anodes sacrificielles en zinc ou en magnésium afin de préserver les structures métalliques de la corrosion.
4. La mise en place de barrières diélectriques sur les structures métalliques vise à les isoler du sol ou d'autres matériaux conducteurs.

Chapitre 5 : Moyens de lutte contre la corrosion

Moyens de lutte contre la corrosion

La protection contre la corrosion a pour but de garantir une certaine durée de vie à un matériau pour un coût minimal. Les méthodes essentielles de protection de prévention contre la corrosion dépendent de la nature des équipements utilisés et bien sur l'environnement.

1. Cas de la corrosion sèche

La corrosion étant le résultat de l'action entre deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, et l'environnement (réactif), d'autre part. Il sera impossible de lutter contre ce phénomène, en agissant sur l'un ou l'autre des deux partenaires. En ce qui concerne la solution, il est, la plus part du temps, impossible de modifier sa nature. Généralement, il est plus facile d'agir sur la nature du métal, par exemple, en utilisant un métal noble ou un alliage inerte chimiquement ou passif dans le milieu considéré.

1.1.Utilisation des alliages

A. Aciers au carbone et aciers inoxydables :

Généralement les aciers au carbone rouillent au contact de l'air humide et doivent être protégés par revêtement. Les aciers inoxydables résistent bien à la corrosion grâce à l'emploi du chrome surtout comme élément d'alliage, car le chrome est normalement passif et résiste bien à la corrosion. Pur, il ne sert que sous forme de revêtement car sa fragilité le rend inapte à un emploi massif. Quand la teneur en chrome dépasse 12 à 13 %, les aciers deviennent inoxydables. Au contact de l'air humide, un film passif protecteur se forme spontanément et empêche l'acier de rouiller. Ils peuvent contenir 49 d'autres éléments en faibles quantités notamment du Cu, Mn, W, Ti, Nb, Ta, P, Si, N, plus le % Cr croît, plus la résistance croît car cet élément stabilise le film passif.

B. Alliage de nickel :

A l'instar du chrome, le nickel pur sert surtout comme revêtement. Le nickel résiste bien aux solutions neutres et alcalines, ainsi qu'à la corrosion atmosphérique, Il ne résiste toutefois pas bien aux acides oxydants.

De nombreux alliages de nickel, notamment ceux à base de Cu, de Cr ou de Fe possèdent à la fois de bonnes propriétés mécaniques et une résistance à la corrosion élevée. En raison de leurs prix très élevés, leur utilisation est limitée.

Les différents types d'alliages de nickel sont désignés sur le tableau ci-dessous.

| Famille | Désig. | Ni | Cr | Fe | Mo | W | Cu | Autres |
|-------------|--------|-------|------|-------|-----|-----|--------|---------|
| Ni | 200 | 99,2 | | < 0,4 | | | | |
| Ni-Cu | 400 | Cd 67 | | 1,25 | | | 31,5 | 1 Si |
| Ni-Mo | B | | < 1 | 5 | 26 | | | |
| Ni-Cr-Fe | 600 | Cd 76 | 16 | 8 | | | < 0,5 | 1,35 Al |
| | 800 | 32,5 | 21 | 44 | | | < 0,75 | 1 Si |
| Ni-CR-Fe-Mo | 825 | 42 | 21,5 | 29 | 3 | < 1 | 2 | 1 Ti |
| | G | 43 | 22 | 19,5 | 6,5 | < 1 | 2 | 2 Nb |
| Ni-Cr-Mo-W | C-270 | 57 | 15,5 | 5,5 | 16 | 4 | | |
| | C-22 | 56 | 22 | < 3 | 13 | 3 | | |

2. Cas de la corrosion humide

2.1. Inhibiteurs de corrosion

2.1.1. Définition

Un inhibiteur est une substance chimique qui, ajoutée en faible concentration à un environnement, diminue efficacement le taux de corrosion. Il existe plusieurs classes d'inhibiteurs, commodément désignées comme suit :

- (1) les passivateurs (inhibiteurs inorganiques),
- (2) les inhibiteurs organiques, y compris les composés de bouillie et les inhibiteurs de décapage.
- (3) les inhibiteurs en phase vapeur.

Les passivateurs sont généralement des substances oxydantes inorganiques (telles que les chromates, les nitrites et les molybdates) qui passivent le métal et déplacent le potentiel de corrosion de plusieurs dixièmes de volts dans la direction noble. Les inhibiteurs non passivants, tels que les inhibiteurs de décapage, sont généralement des substances organiques qui n'ont qu'un léger effet sur le potentiel de corrosion, le modifiant soit dans le sens noble, soit dans le sens actif, généralement de quelques millivolts ou centivolts maximum. En général, les inhibiteurs de type passivant réduisent les taux de corrosion à des valeurs très faibles, étant plus efficaces à cet égard que la plupart des types non passivant. Ils représentent donc les meilleurs inhibiteurs disponibles pour certaines combinaisons métal-environnement.

La pratique de l'inhibition de la corrosion est fortement influencée par les nouvelles réglementations élaborées en raison de la toxicité et des effets environnementaux résultant des

effluents industriels. Par exemple, il existe une tendance à remplacer certains inhibiteurs largement utilisés, en particulier ceux qui contiennent du chrome hexavalent, Cr^{6+} , un cancérigène connu, dans des applications où la toxicité, les dommages environnementaux et la pollution provoqués par ces produits chimiques sont des considérations importantes.

2.2. Protection par revêtements

Plusieurs types de revêtements sont utilisés et nécessitent tous une préparation de la surface du métal de base, de façon à ce que le revêtement soit adhérent. La mise à nu ou décapage des métaux ferreux est particulièrement importante. Décapage des métaux ferreux : En général toutes les surfaces des pièces sont recouvertes soit de : - Corps gras destinés à éviter la corrosion pendant leur stockage. - Rouille. - Oxydes de fer qui se sont formés à haute température pendant les opérations de traitement thermique ou de traitements mécaniques. Le décapage peut être effectué par voie mécanique, brossage, sablage, grenailage ou par voie chimique. L'élimination des corps gras est faite par des solvants chlorés et des détergents alcalins. La rouille est, le plus souvent, éliminée par les acides, en ce qui concerne les oxydes formés à haute température (calamine), leur composition dépend de la température à laquelle la pièce a été portée. $T < 570^\circ\text{C}$: magnétite Fe_3O_4 au contact du métal et de ses oxydes Fe_2O_3 à la partie supérieure de la pellicule. $T > 570^\circ\text{C}$: Protoxyde de fer FeO qui se forme au contact du métal, puis Fe_3O_4 et enfin Fe_2O_3 , (figure 1).

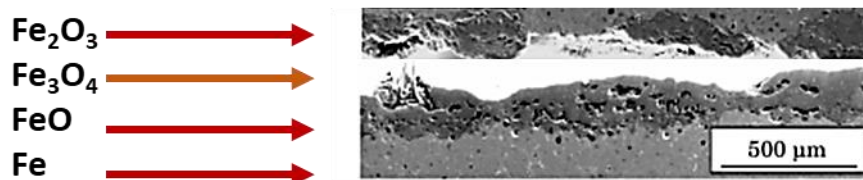


Figure 1 : coupe d'une pellicule d'oxydation formé sur du fer à 700 °C

2.2.1. Protection par revêtements non métalliques

Ce sont surtout des peintures et des matériaux plastiques. Il est nécessaire qu'elles présentent plusieurs caractéristiques telles que leur imperméabilité à l'eau et aux gaz, leur adhérence élevée, leur stabilité chimique, leur élasticité élevée et leur résistance à l'usure.

a. Peinture :

En ce qui concerne les peintures, plus l'adhérence est importante, plus ces critères sont satisfaits. Les peintures ont une importance économique bien supérieure à celle des autres moyens de protection contre la corrosion. La majorité des métaux sont recouverts de peinture. Il est essentiel de mettre en place deux ou plusieurs couches. Des pigments

présents dans certaines peintures jouent le rôle de primaire anti-corrosion. Les éléments essentiels d'une peinture sont :

- **Le liant** : Il joue un rôle crucial dans une peinture en garantissant la solidité du film et son adhérence au substrat (PVA, PVC, époxydes, etc.).
- **Le solvant** : Les peintures peuvent être appliquées sous forme liquide (huile de lin, solvants organiques). Une fois la peinture appliquée, l'eau s'évapore et le liant, généralement un polymère, se solidifie pour former un revêtement dense.
- **Pigment** : est un composé ajouté à la peinture pour lui donner de la couleur ; parmi ces derniers on peut citer Pb_3O_4 et $ZnCrO_4$ qui présentent une toxicité élevée.

b. Matières plastiques :

L'utilisation de revêtements plastiques sur les métaux convient pour la protection contre la corrosion. Elle présente de nombreux avantages par rapport à la peinture, comme l'épaisseur du film (100 à 500 μm), et en même temps, elle joue également le rôle d'isolant. Les inconvénients des plastiques sont leur résistance aux basses températures et leur instabilité dans certains solvants organiques.

Les plastiques les plus utilisés comme revêtements sont :

- Les thermoplastes (polyéthylène, polypropylène, PVC, ..).
- Les caoutchoucs (naturels ou synthétiques).
- Les thermodurcissables (polyuréthanes, époxydes, polyesters).

2.3. Les moyens actifs

La corrosion électrochimique des métaux est provoquée par le passage d'un courant anodique à travers une batterie localisée. Pour éliminer les phénomènes de corrosion, le métal doit être porté à un potentiel où l'intensité de réaction anodique basique est nulle ou très faible.

Deux types de protection électrochimique sont possibles :

1. Protection cathodique :

La protection cathodique peut empêcher la corrosion des pièces métalliques. Il Cette technique a été utilisée avant le développement de la discipline de l'électrochimie. Humpley Davie a utilisé la protection cathodique en 1824 pour protéger les navires de guerre britanniques de la corrosion.

Cette technique est principalement utilisée pour la protection des conduits métalliques souterrains (tuyaux) et des structures en contact avec l'eau, telles que les câbles, les réservoirs et les canalisations. L'avantage de la protection cathodique est sa rentabilité avec une utilisation quasi illimitée.

La protection cathodique devient également très importante dans les applications des secteurs du transport pétrolier et de gaz.

Son principe se base sur la réduction de la tension métallique-environnement dans son domaine d'immunité. Traditionnellement, le courant circule du positif (+) au négatif (-), de sorte que les métaux sont protégés lorsque le courant d'un électrolyte circule vers la structure métallique. Sinon, la corrosion sera accélérée à mesure que le courant circule de la structure métallique vers l'électrolyte et un courant de protection sera généré soit par :

- Par anode réactive ou sacrificielle ou la force électromotrice (f-e-m) requise résulte de la différence entre la tension moyenne du couple de corrosion et la tension intrinsèque (plus négative) d'une électrode nommée anode sacrificielle.

- Un courant appliqué par un générateur extérieur d'une f-e-m, contrôlé en présence d'une anode auxiliaire.

Ce processus est sous contrôle de deux paramètres fondamentaux : le potentiel d'inhibition et le courant de protection.

a. Potentiel de protection :

Dans le cas où le potentiel métallique égal ou inférieur au potentiel de protection E_{prot} , sa vitesse de corrosion ne peut, thermodynamiquement, excéder une certaine valeur que l'on suppose insignifiante. Ainsi, il est possible de prévenir la corrosion d'un métal et le protéger en lui imposant un potentiel tel que : $E_{imp} \leq E_{prot}$.

Et le potentiel de protection sera défini comme suit :

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

A $T = 25^{\circ}\text{C}$, l'équation devient :

$$E_{\text{prot}} = E^{\circ} + \frac{0.354}{n} \text{ (en (V))}$$

Ainsi, le pouvoir de protection de l'acier est de - 0,62 V, tandis que celui du cuivre est de 0,16 V et le potentiel du plomb est de 0,30 V. (figure 2) illustre dans quel intervalle de potentiel un matériau actif peut bénéficier d'une protection cathodique.

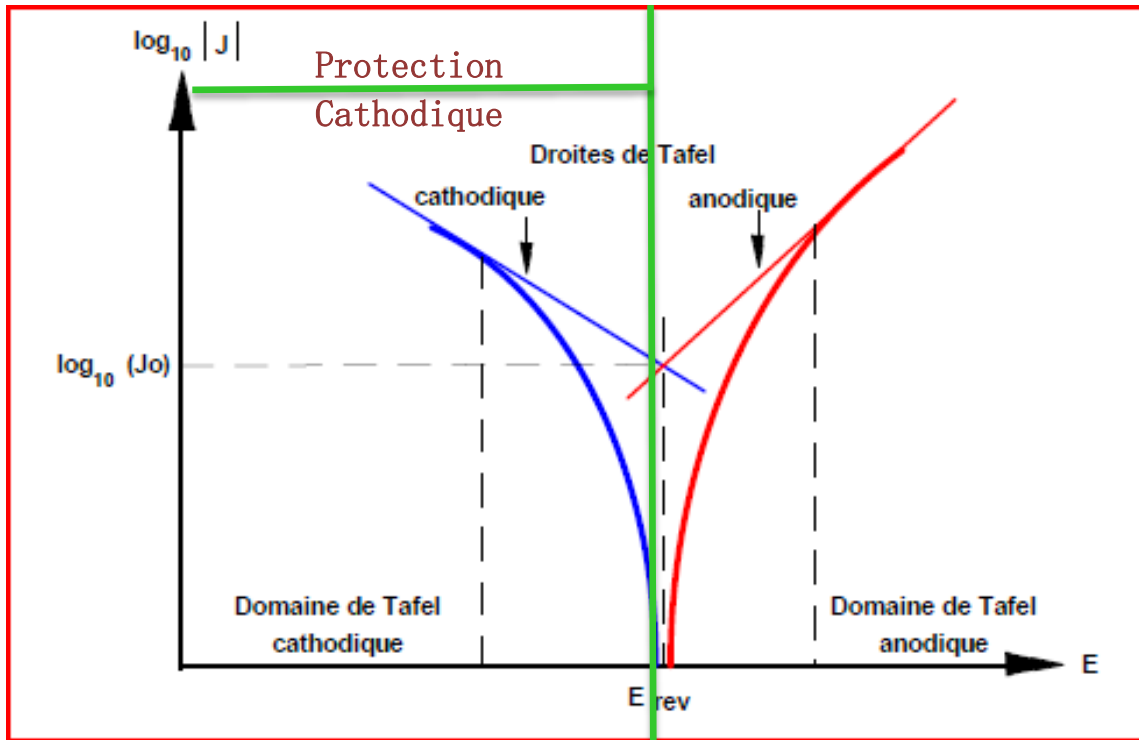


Figure 2 : Diagramme TAFEL présente une protection cathodique

Les valeurs de potentiel de protection requises pour la protection cathodique de certains métaux sont présentées dans le tableau ci-dessous :

| Métal | Milieu | Potentiel de protection (V) |
|------------|------------|-----------------------------|
| Pb | Sol | - 0,55 à - 0,70 |
| Fe (Acier) | Sol | - 0,85 à - 0,95 |
| Zn | Sol | - 1,15 |
| Fe (Acier) | Eau de mer | - 0,84 |
| Al | Eau de mer | - 0,94 |

a. Courant de protection :

En effet, le courant cathodique, permettant d'imposer le potentiel de protection, représente le courant de protection. Il dépend de la surface à protéger A ainsi que de la densité de courant de protection I_{prot} ...

Les intensités nécessaires pour assurer une protection cathodique couvrant une surface géométrique de $1m^2$ sont présentées dans le tableau ci-dessous :

| Structure à protéger | milieu | I_{prot} (mA) |
|--------------------------------|------------|-----------------|
| Acier non revêtu | Sol | 10 à 50 |
| Acier avec revêtement | Eau de mer | 20 à 150 |
| Polyéthylène, épaisseur : 2 mm | Sol | 5.10^{-4} |

3. Protection cathodique par anode sacrificielle :

Le métal à protéger est connecté électriquement à une électrode composée d'un métal moins noble, qui joue le rôle d'anode sacrificielle. La cellule électrochimique résultante est donc constituée de l'anode sacrificielle et du métal à protéger, qui joue le rôle de cathode. Lorsque le métal à protéger a un potentiel suffisamment négatif, il n'est plus attaqué, car la réaction anodique élémentaire ne peut plus avoir lieu.

Cette méthode extrêmement simple est fréquemment utilisée en pratique, cependant elle rencontre plusieurs problèmes. En effet, la différence de potentiel entre les deux métaux composant ces cellules dépend de leur composition chimique. Des exemples de protection cathodique par anodes sacrificielles sont présentés dans les figures 170 et 171.

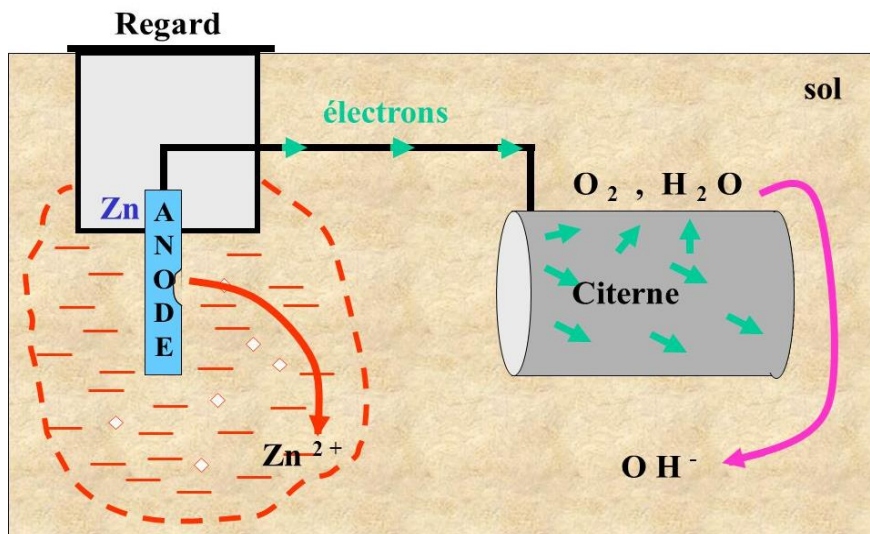


Figure 3 : Protection cathodique par anode sacrificielle

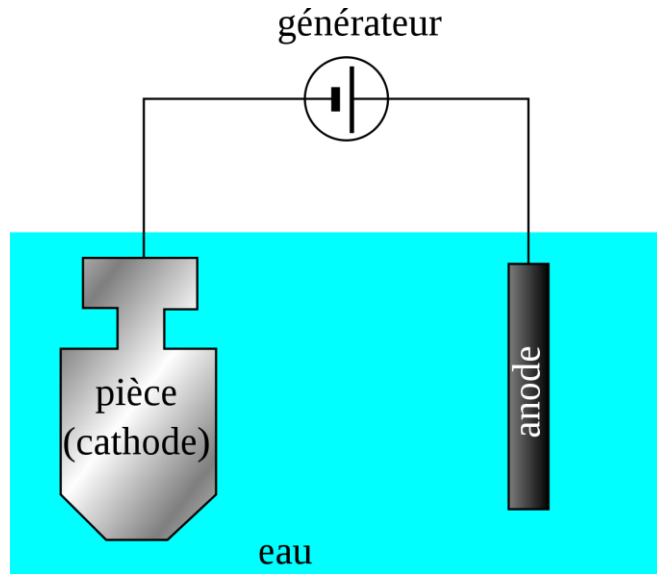


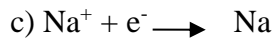
Figure 4 : Protection cathodique par anode sacrificielle et courant imposé

Série d'exercices corrigé

EXERCICES

Exercice 1 :

Trouvez les réactions d'oxydation et les réactions de réduction :



Dites, pour chaque réaction, quelle est la forme oxydante et quelle est la forme réductrice.

Solution 1 :

a et b : oxydation car il y a libération d'électrons. I^- et Al sont des réducteurs.

c et d : réduction car il y a capture d'électrons. Na^+ et Br_2 sont des oxydants.

Exercice 2:

Reconstituer les couples oxydant/réducteur et les demi-réactions :

Ag^+ , H_2 , Sn^{2+} , Fe , Ag , NO , Al , Cl_2 , H^+ , Zn , Fe^{2+} , NO_3^- , Cl^- , Sn , Zn^{2+} , Al^{3+} .

Solution 2:

Ag^+/Ag ; H_2/H^+ ; Sn^{2+}/Sn ; Fe^{2+}/Fe ; NO_3^-/NO ; Al^{3+}/Al ; Cl_2/Cl^- ; Zn^{2+}/Zn .

$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$; $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$; $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$; $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$;

$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$; $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$;

$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$.

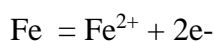
Exercice 3:

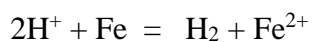
Un clou de masse 500 mg est plongé dans 50 ml d'acide chlorhydrique à 1,0 mol.l⁻¹.

- a) Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- b) Calculer le volume de dihydrogène dégagé, lorsque tout le clou a été oxydé.
- c) Calculer la concentration de toute les espèces ioniques présentes dans la solution en fin de réaction.

Solution 3:

a)





b) Les coefficients nous montrent qu'une mole de Fe correspond à un dégagement de une mole de H₂, donc :

$$n(\text{Fe}) = n(\text{H}_2)$$

$$n(\text{Fe}) = m(\text{Fe})/M(\text{Fe}) = 0,5/55,8 = 8,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Si on prend comme volume molaire normal 22,4 l :

$$V(\text{H}_2) = 8,96 \cdot 10^{-3} \cdot 22,4 \qquad V(\text{H}_2) = 200 \text{ cm}^3$$

c) Il y a des Fe²⁺, des H₃O⁺(H⁺), des Cl⁻, des OH⁻.

$$n(\text{Fe}) = n(\text{Fe}^{2+})$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 8,96 \cdot 10^{-3} / 50 \cdot 10^{-3} \qquad [\text{Fe}^{2+}] = 0,179 \text{ mol.l}^{-1}$$

Au début : $[\text{HCl}] = [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$

Comme Cl^- ne réagit pas, à la fin, on a encore : $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$

Par contre :

$[\text{H}^+] \text{ restant} = [\text{H}^+] \text{ initial} - [\text{H}^+] \text{ disparu}$

$[\text{H}^+] \text{ initial} = 1 \text{ mol.l}^{-1}$

$[\text{H}^+] \text{ disparu} = 2[\text{Fe}^{2+}] = 0,359 \text{ mol.l}^{-1}$ $[\text{H}^+] = 0,64 \text{ mol.l}^{-1}$

Exercice 4:

En utilisant le tableau de classement des couples oxydant-réducteur, justifier l'action de l'acide chlorhydrique sur le fer et sur le cuivre. Écrire les réactions.

| Couple | E° (en V) | Demi-équation |
|---------------------------------|------------------|---|
| Cl_2/Cl^- | 1,36 | $\text{Cl}_2 + 2e^- = 2 \text{Cl}^-$ |
| $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ | 0,77 | $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$ |
| Cu^{2+}/Cu | 0,34 | $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$ |
| H^+/H_2 | 0 | $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ |
| Fe^{2+}/Fe | -0,44 | $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$ |

Solution 4:

Dans la solution d'acide chlorhydrique, il y a des H^+ et si on les met en présence de fer, au départ on aura des H^+ et des Fe. Les deux couples H^+/H_2 et Fe/Fe^{2+} obéissent à la règle du γ : le couple H^+/H_2 est plus oxydant que le couple Fe^{2+}/Fe .

Le couple Cu^{2+}/Cu étant plus oxydant que le couple H^+/H_2 , la règle du g ne peut s'appliquer : quand on met en présence du cuivre et un de l'acide chlorhydrique, rien ne se passe.

Exercice 5:

On constitue une pile avec deux électrodes de platine plongeant, la première dans une solution acidifiée contenant des ions I^- et la deuxième dans une solution contenant des ions en milieu acide $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. On a :

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}.$$

Expliquez ce qu'il se passe.

Solution 5:

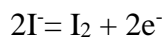
Le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ est plus oxydant que I_2/I^- : du côté du chrome, il va se passer une réduction, c'est donc le pôle + de la pile ; du côté de l'iode, on a oxydation, c'est le pôle négatif.

Comme on est en milieu acide, il faut faire intervenir des ions H^+ : au départ on a des $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et à l'arrivée des Cr^{3+} . Les O et les H^+ que l'on a au départ vont donner des H_2O . On a donc :

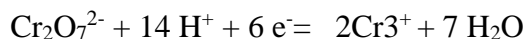


On équilibre au début la matière, puis on équilibre les charges en prenant un certain nombre de e^- .

Pour l'iode :



Les 6 e^- dégagés par la première réaction doivent être absorbés par la deuxième, on a donc les deux réactions :



Exercice 6:

- a) Comment constituer une pile faisant intervenir les couples Cu^{2+}/Cu et Ni^{2+}/Ni ?
- b) Quel est le pôle positif de la pile ? Que vaut sa f.é.m ?

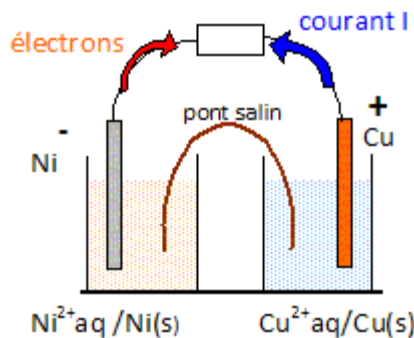
Valeur des potentiels normaux : $E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$

$$E^\circ (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = - 0,23 \text{ V}$$

- c) Comment la masse de l'électrode négative varie-t-elle lorsque la pile débite un courant de 10 mA pendant 2 heures ?

Solution 6:

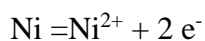
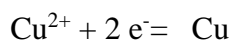
- a)



- b) Au pôle + on doit avoir consommation d'électrons, on a donc une réduction : c'est le couple le plus oxydant donc Cu^{2+}/Cu .

Sa f.e.m : $E_0 = E_0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E_0 (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) \quad E_0 = 0,57 \text{ V}$

- c) On a les réactions :



A l'électrode négative, il disparaît du Ni, donc sa masse diminue.

On a :

$$Q = n_1 e^- = It$$

n_1 étant le nombre d'électrons. Il vaut :

$$n_1 = It/e^- = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 2.3600 / 1,6 \cdot 10^{-19} = 4,5 \cdot 10^{20} e^-$$

Une mole d'électrons contient $6,02 \cdot 10^{23}$ électrons. On a donc, comme nombre de moles d'électrons :

$$n = 4,5 \cdot 10^{20} / 6,02 \cdot 10^{23} = 7,475 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

On peut aussi utiliser le Faraday :

$$Q = It = 72 \text{ C}$$

Un Faraday, qui correspond à une mole d'électrons, vaut 96500 C, donc :

$$n = 72 / 96500 = 7,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Comme une mole de Ni correspond à 2 moles de e^- :

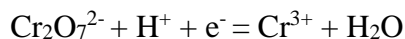
$$n(\text{Ni}) = n/2 = 3,73 \cdot 10^{-4}$$

$$m(\text{Ni}) = M(\text{Ni}) \cdot n(\text{Ni}) \qquad m(\text{Ni}) = 22 \text{ mg}$$

Exercice 7:

L'opération de blanchiment, en photographie, consiste à transformer les atomes d'argent en ions argent Ag^+ .

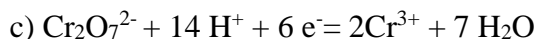
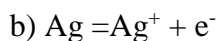
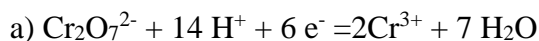
Pour faire une telle opération, on utilise du bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en milieu acide. La demi-équation concernant l'ion bichromate s'écrit :

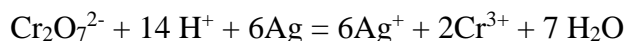


- a) Equilibrez cette demi-équation.
- b) Ecrivez la demi-équation correspondant à l'élément argent.
- c) Ecrivez l'équation bilan totale.
- d) Trouvez la masse de bichromate de potassium qu'il faut pour traiter 0,2 g d'argent.

On donne en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: Cr = 52 ; K = 39 ; O = 16 ; Ag = 108.

Solution 7:





d) $n(\text{Ag}) = 0,2/108 \text{ mol}$

$$n(\text{bichromate}) = n(\text{ag})/6$$

$$m(\text{bichromate}) = 294,0,2/6.108$$

$$m(\text{bichromate}) = 0,0907 \text{ g}$$

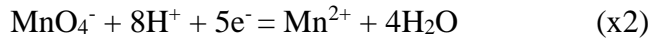
Exercice 8:

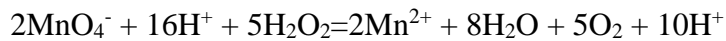
On veut doser une solution d'eau oxygénée (H_2O_2) : on en met 10 ml dans un bécher avec un peu d'acide sulfurique. On y verse du permanganate de potassium (KMnO_4) de concentration $C_0 = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. La couleur violette persiste à partir d'un volume versé $v_0 = 19,6 \text{ ml}$.

a) Ecrire la réaction.

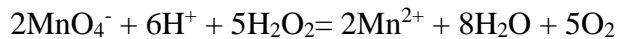
b) Trouver la concentration C_1 de l'eau oxygénée.

Solution 8:





et donc, comme on a des H^+ avant et après la réaction :



b) $n(\text{H}_2\text{O}_2) = C_{\text{red}} V_{\text{red}}$

$n(\text{permanganate}) = C_{\text{ox}} V_{\text{ox}}$

Comme 5 moles de H_2O_2 correspondent à 2 moles de permanganate :

$n(\text{permanganate}) = 2n(\text{H}_2\text{O}_2)/5$

$C_{\text{red}} = 5C_{\text{ox}} V_{\text{ox}}/2V_{\text{red}}$

On peut aussi, tout de suite écrire :

$5C_{\text{ox}} V_{\text{ox}} = 2C_{\text{red}} V_{\text{red}}$

$C_{\text{red}} = 2.0,02.19,6/5.10 \quad C_{\text{red}} = 0,098 \text{ mol.l}^{-1}$

Exercice 9 :

Pour protéger la coque d'un navire, on y fixe une plaque de magnésium dont le potentiel oxydoréduction est $-2,6 \text{ V}$.

a) Expliquer pourquoi, tant qu'il reste du magnésium, la coque n'est pas attaquée.

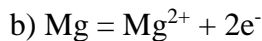
b) Lors d'un voyage en mer, 300 kg de magnésium ont disparu.

- Quelle quantité d'électricité a circulé dans la coque ?

- Quelle masse de fer aurait été oxydée en l'absence de magnésium ?

Solution 9 :

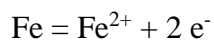
a) C'est le métal de potentiel oxydoréducteur le plus faible qui sera oxydé, donc ici le magnésium.



$$n(\text{Mg}) = m(\text{Mg})/M(\text{Mg}) = 300 \cdot 10^3 / 24,3 \text{ mol}$$

1 mole de Mg correspond à 2 moles d'électrons et comme 1 mole d'électron correspond à une charge de 96500 C (1 faraday), on a, pour les 300 kg de magnésium :

$$Q = 2 \cdot 96500 \cdot 300 \cdot 10^3 / 24,3 \qquad Q = 2,38 \cdot 10^9 \text{ C}$$



Donc 1 mole de Fe correspond à une mole de Mg, d'où :

$$m(\text{Fe}) = 300 \cdot 55,8 / 24,3 \qquad m(\text{Fe}) = 689 \text{ kg}$$

Exercice 10 :

Pour protéger une canalisation en fonte, on la relie par un fil conducteur à un bloc de zinc.

En l'absence de bloc de zinc, la perte annuelle en fer serait de $0,274 \text{ kg.m}^{-2}$. La canalisation a un diamètre extérieur de $0,80 \text{ m}$. Quelle est la masse de zinc consommée par an et par mètre de canalisation ?

Solution 10 :

Longueur de canalisation de surface d'un mètre :

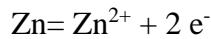
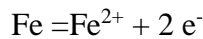
$$S = \pi d.l$$

$$l = S/\pi d = 0,398 \text{ m.}$$

Pour 1 m de longueur, la masse de fer disparue sera :

$$m(\text{Fe}) = 0,274/0,398$$

$$m(\text{Fe}) = 0,689 \text{ kg.m}^{-1}$$



Donc 1 mole de fer correspond à une mole de zinc.

$$m(\text{Zn}) = 0,689.65,4/55,8$$

$$m(\text{Zn}) = 0,807 \text{ kg.m}^{-1}$$

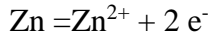
Exercice 11:

On place une anode en zinc de 1 kg sur la coque d'un navire. Le courant de corrosion a une intensité moyenne de 500 mA .

Calculer la durée de vie maximale de l'anode.

$$\text{Zn} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1} \text{ et } 1 \text{ faraday} = 96500 \text{ C}$$

Solution 11:



On a donc $Q = 2.96500.10^3/65,4 = 2,951.10^6 \text{ C}$

$$t = Q/I = 5,902.10^6 \text{ s} \qquad t = 68 \text{ jours } 8 \text{ h}$$

Exercice 12 :

Données :

- a) Masses molaires atomiques (en g.mol^{-1}) : $M(\text{Fe}) = 55,8$; $M(\text{Zn}) = 65,4$
- b) Masse volumique du fer : $\rho(\text{Fe}) = 7,9.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
- c) Quantité d'électricité portée par une mole d'électrons : le Faraday. $1 F = 96500 \text{ C}$
- d) Potentiels standard des couples d'oxydoréduction : $E^{\circ}_1(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ V}$;

$$E^{\circ}_2(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$$

1. Écrire les demi-équations électroniques relatives aux couples $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$ et $(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$.
2. On s'intéresse à une plaque d'acier d'épaisseur $d = 4 \text{ cm}$, appartenant à une plate-forme pétrolière située en mer. (L'acier est assimilé, du point de vue de l'oxydoréduction, au fer pur).

Le pouvoir corrosif de l'eau de mer, vis à vis du fer, est noté P_c . Sa valeur est :

$$P_c = 1,2.10^{-4} \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.$$

Ceci signifie qu'il disparaît $1,2.10^{-4} \text{ kg}$ de fer, par m^2 de paroi, et par heure.

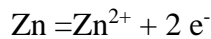
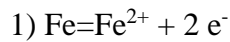
3. Cette plate-forme n'est pas protégée contre la corrosion :
 - a) Calculer la masse de fer disparue par oxydation, en un an, par mètre carré de plaque.
 - b) Exprimer, puis calculer, la quantité d'électricité Q , mise en jeu par cette oxydation, en un an, par mètre carré de plaque.

4. Cette plate-forme est protégée de la corrosion par des plots de zinc.

a) Justifier le choix du zinc comme élément protecteur. Quel est le nom de ce type de protection?

b) Sachant que les plots de zinc sont remplacés lorsque 60 % de leur masse a été consommée par la corrosion, calculer la masse de zinc à fixer sur un mètre carré de plaque pour protéger l'acier pendant un an.

Solution 12:



$$3) \text{ a) } m(\text{Fe}) = 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot 24.365 \qquad m(\text{Fe}) = 1,05 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$$

b) 1 mole de fer correspond à 2 moles de e^{-} , donc à 2 F.

$$Q = m(\text{Fe}) \cdot 2F / N(\text{Fe})$$

$$Q = 1,05 \cdot 2 \cdot 96500 / 55,8 \qquad Q = 3,64 \cdot 10^6 \text{ C}$$

4) Le potentiel du zinc est plus petit que celui du fer, c'est donc un réducteur plus fort que le fer, il va donc s'oxyder plus facilement.

C'est la protection par anode sacrificée.

$$m(\text{Zn}) = 65,4 \cdot 1,05 \cdot 12.100 / 55,8 \cdot 60 \qquad m(\text{Zn}) = 2,05 \text{ kg}$$

Exercice 13:

La fabrication du fer s'effectue dans une tour appelée haut-fourneau. On le charge avec du coke (carbone C) et du minerai de fer dont la teneur massique en oxyde de fer Fe_2O_3 est 20 %.

En fin de transformation, on obtient du fer et du dioxyde de carbone.

On mélange 30 kg de coke et 10^3 kg de minerai de fer.

1 / Ecrire et équilibrer l'équation-bilan de la réaction qui se produit dans le haut-fourneau.

2 / Calculer les nombres de moles des 2 réactifs présents avant la réaction. Quel est le réactif en excès ?

3 / Calculer la masse de fer obtenu lorsque tout l'oxyde de fer a été consommé.

4 / Calculer le volume de dioxyde de carbone gazeux dégagé, exprimé en m³.

On donne.

- les masses molaires atomiques en g.mol⁻¹ C=12 O=16 Fe=56

- le volume molaire V_M = 24 L.mol⁻¹.

Solution 13:



$$2) n(\text{C}) = 30 \cdot 10^3 / 12 \qquad n(\text{C}) = 2,5 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

$$\text{Masse d'oxyde de fer : } m = 10^3 \cdot 0,2 = 200 \text{ kg}$$

$$n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 200 \cdot 10^3 / 160 \qquad n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1,25 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

D'après l'équation, avec 2,5.10³ moles de C, il faudrait :

$$n'(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2 \cdot 2,5 \cdot 10^3 / 3 = 1,67 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

Il n'y a donc pas assez d'oxyde de fer, c'est le carbone qui est en excès.

3) 2 moles d'oxyde donnent 4 moles de fer, le nombre de moles de fer formé est donc :

$$n(\text{Fe}) = 2 \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$n(\text{Fe}) = 2,5 \cdot 10^3 \text{ mol}$$

$$m(\text{Fe}) = 2,5 \cdot 10^3 \cdot 56 \qquad m(\text{Fe}) = 140 \cdot 10^3 \text{ g} = 140 \text{ kg}$$

$$4) n(\text{CO}_2) = (3/2) \cdot n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$V(\text{CO}_2) = 1875.24$$

$$V(\text{CO}_2) = 45 \cdot 10^3 \text{ L}$$

$$V(\text{CO}_2) = 45 \text{ m}^3$$

Résumé :

Ce cours aborde le sujet de la corrosion, qui est un processus de détérioration des métaux lorsqu'ils interagissent avec leur environnement. Il est possible que la corrosion soit sèche, résultant d'une réaction avec un gaz, ou humide, se produisant par une réaction électrochimique en présence d'un liquide. Le métal subit une oxydation à l'anode, contrairement aux agents oxydants subit une réduction à la cathode. Divers types de corrosion sont classifiés, tels que la corrosion uniforme, la corrosion localisée, la corrosion galvanique, etc. Les paramètres impactant comprennent l'humidité, le pH, la température et les agents corrosifs. La prévention des dommages implique l'utilisation de revêtements, d'alliages spécifiques ou de la protection cathodique.

Mots clés : corrosion, oxydation, revêtements, protection cathodique.

الملخص:

يتناول هذا الدرس موضوع التآكل، وهو العملية التي تتلف بها المعادن عندما تتفاعل مع بيئتها. يمكن أن يكون التآكل جافاً ناتجاً عن التفاعل مع غاز، أو رطباً يحدث من خلال تفاعل كهروكيميائي في وجود سائل. يخضع المعدن للأكسدة عند القطب الأنودي، بينما تخضع العوامل المؤكسدة للاختزال عند المهبط. تُصنّف أنواع مختلفة من التآكل، مثل التآكل المنتظم والتآكل الموضعي والتآكل الجلفاني وما إلى ذلك. تشمل العوامل المؤثرة الرطوبة ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة والعوامل المسببة للتآكل. تتضمن الوقاية من التآكل استخدام الطلاءات أو سبائك معينة أو الحماية الكاثودية.

الكلمات المفتاحية: التآكل، الأكسدة، الطلاءات، الحماية الكاثودية.