



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة وهران للعلوم والتكنولوجيا محمد بوضياف

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF**

**Faculté de Génie Mécanique**

**Département des Mines et Métallurgie**

Support de cours

## **CORROSION ET PROTECTIONS DES METAUX**

**Dr K. BOUHRIA**

Destiné aux étudiants en 3eme année licence

Métallurgie

**Année universitaire 2021/2022**

# Sommaire

## Module : Corrosion et protection des matériaux métalliques

### Chapitre I : Généralités et Définitions

I.1. Introduction.....	5
I.2. Définition du phénomène de corrosion.....	5
I.3. Les différents facteurs de corrosion.....	5
I.3.1.Facteurs métallurgiques.....	5
I.3.2. Influence de la structure cristalline sur la dissolution.....	5
I.3.3.Facteurs mécaniques.....	6
I.3.4.Facteurs biologiques.....	6
I.3.5. Facteurs liés aux conditions d'emploi.....	6
I.3.5.1 Etat de surface.....	6
I.3.5.2 Etat structurale.....	6
I.3.5.3 Composition chimique.....	6
I.3.5.4 La température.....	7
I.3.5.5 PH du milieu.....	7
I. 4. Différentes formes de corrosion.....	7
I.4.1 Corrosion généralisée.....	7
I.4.2 Corrosion localisée.....	7
I.4.3 Corrosion galvanique.....	7
I.4.4 La corrosion par piqûres.....	8
I.4.5 Corrosion sous contrainte.....	8
I.4.6 Corrosion érosion.....	9
I. 5. Différents types de corrosion.....	9
I.5. 1 La corrosion chimique.....	9
I. 5. 2. La corrosion bactérienne.....	9

## Chapitre II : Corrosion électrochimique

II .Corrosion électrochimique.....	10
II.1 Introduction.....	10
II.2. Potentiel d'équilibre d'un couple redox.....	10
II.3. Potentiel standard d'un couple redox.....	11
II.3.1.Mesure du potentiel d'une électrode.....	11
II.3.2. Notion du potentiel métal- solution.....	11
II.3.3 Pouvoir oxydant d'une solution.....	12
II.4 Equation de Nernst.....	13
II.4.1 Application de la relation de Nernst.....	13
II.4.2Prévision du sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction.....	15
II.5.Processus de corrosion en milieu aqueux.....	16
II.6.Diagramme de potentiel –PH (diagramme de Pourbaix).....	17
II.6.1 Différents éléments du diagramme de Pourbaix.....	17
II.6.2 Règles de construction d'un diagramme potentiel/pH.....	18
II.7. Cinétique de corrosion .....	23
II.7.1 Notions de base.....	23
II.7.2.Cinétique d'une réaction électrochimique : courbe $i = f(E)$ .....	25
II.7.3 Application aux phénomènes de corrosion.....	29
II.7.4Equation de BUTLER-VOLMER.....	30
II.7.4.1 Droites de Tafel.....	31
II.8 La cellule électrochimique.....	32
II.9 Pile de Daniell .....	32
II.10. Méthodes d'évaluation de la corrosion.....	34
II.10.1Méthode .par perte de masse.....	34
II.10.2 Méthode électrochimique.....	35
II.10.2.1Courbes de polarisation.....	35

## **Chapitre III : Méthodes de protection contre la corrosion**

III. Méthodes de protection de la corrosion.....	37
III.1 Introduction.....	37
III.2 Méthodes passives.....	37
III.2.1 Revêtements anticorrosion.....	37
III.2.2 Traitements mécaniques.....	38
III.2.3 Protection par inhibiteur.....	39
III.2.3.1 Classification des inhibiteurs.....	40
III.2.4 Propriétés des inhibiteurs.....	40
III.2.4.1 Inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes.....	41
III.2.4.2 Les inhibiteurs anodiques.....	41
III.2.4.3 Inhibiteurs cathodiques.....	45
III.2.4.3 Mélanges d'inhibiteurs.....	46
III.3 Méthodes actives.....	47
III.3.1 Protection cathodique et passivation anodique.....	47
Références Bibliographiques.....	50

## **I.1. Introduction**

La corrosion est un phénomène naturel qui affecte la plupart des matériaux métalliques, entraînant une détérioration de ces derniers. Presque toutes les installations est équipements métalliques sont en interaction avec les différents environnements agressifs.

Chaque année des dégâts considérables sont constatés, qui ont pour conséquences des pertes se chiffrant en Milliards de Dollars d'où l'intérêt porté par les scientifiques pour l'étude de la corrosion et de la lutte contre la corrosion.

Des mesures préventives sont adaptées a chaque situation et type d'installation toutes en développant des méthodes est des moyens d'expertise de plus en plus performants.

## **I.2. Définition du phénomène de corrosion**

Le terme corrosion vient du mot latin corroder, qui signifie ronger, attaquer [1].La corrosion affecte la plupart des métaux usuels, elle résulte de l'interaction physico-chimique entre le matériau est son environnement entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier, sachant les métaux dans la nature sont généralement sous forme d'oxydes, de sulfures, de sels....

Ainsi les métaux se trouvent dans un état d'énergie le plus faible c.-à-d. thermodynamiquement plus stable, les métaux fabriqués à partir des composés se trouvent dans un état d'énergie plus élevé , c'est la raison pour la quelle ces métaux ont tendance à revenir à leur état d'énergie initial cela après interaction avec le milieu environnant

## **I.3. Les différents facteurs de corrosion**

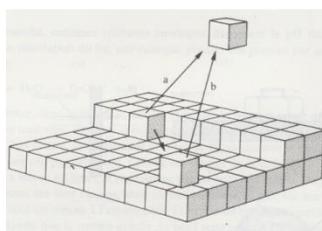
### **I.3.1.Facteurs métallurgiques**

Le meilleur exemple de l'effet métallurgique est donnée par la corrosion inter granulaire des aciers inoxydables austénitiques, elle est constatée au niveau des joints de grains ou à lieu un phénomène de précipitation de carbures de chrome laissant ainsi, celles adjacentes appauvries en ce dernier et donc sans protection. La susceptibilité de ce phénomène vient suite à une opération de soudage ou de traitement thermique dans une plage de température ou la formation et précipitation des carbures de chrome sont favorisées. La solution à ce problème peut être métallurgique par l'adition d'éléments comme : (Ti-Nb) plus avides pour le carbone que le chrome. On peut citer encore le cas de présence d'impuretés (MnS) la présence de ce sulfures altèrent considérablement la résistance à la corrosion des aciers

### **I.3.2 Influence de la structure cristalline sur la dissolution**

Lors d'une dissolution active, des atomes quittent leur positions de demi-cristal et subissent une ionisation et une hydratation suivant deux mécanismes.

- L'atome ionisé passe directement en solution sous forme hydratée (a)
- L'atome passe du site demi-cristal à une position d'adsorption par diffusion superficielle, il subit ensuite une ionisation et une hydratation (b)



**Figure I.1 : Dissolution** anodique d'atome en position de demi cristal par transfert direct à l'électrolyte (a) , ou par l'intermédiaire d'un atome (b)

Des études récente indiquent les métaux se dissolvent généralement selon le mécanisme.(a)

### **I.3.3.Facteurs mécaniques**

L'impact de ce facteur est très important dans les parties d'équipement soumissent a des contraintes résiduelles (traitement thermique, écrouissage, soudage...) si l'alliage est susceptible, il apparait alors un phénomène de fissuration sous tension connu aussi sous le terme « corrosion sous contrainte ».

Dans le cas des contraintes cycliques, le phénomène de fatigue corrosion est observé.

### **I.3.4.Facteurs biologiques**

La pression dans les sols, les produit de pétrole, les bactéries (thioacides) du type qui réduise le soufre ou les composés soufrés pouvant de ce fait produire de l'acide sulfurique, ce dernier est le produit de l'activité biochimique, qui est responsable de la corrosion

### **I.3.5 Facteurs lies aux conditions d'emploi**

#### **I.3.5.1 Etat de surface**

L'état de surface des pièces joue un rôle très important sur le comportement du métal vis-à-vis de la corrosion. Le degré de finition, les trous, les rayures servent souvent d'amorce à la corrosion qui se développe facilement .

#### **I.3.5.2 Etat structurale**

Il s'agit du type de structure à l'échelle du réseaux, de la grosseur du grain (plus le grain fin l'attaque est faible).

#### **I.3.5.3 Composition chimique**

Les impuretés du métal constituent des centres d'attaque privilégiés. La vitesse d'attaque dépend de leur état. Dans un métal contenant des atomes étrangers s'attaquent plus rapidement dans un réactif chimique donné que le même métal pris à un degré de pureté

### **I.3.5.4 La température**

L'élévation de la température favorise en générale la corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère la cinétique des réactions.

### **I.3.5.5 PH du milieu**

De nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques, intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent du PH de la solution. L'agressivité des milieux corrosifs augmente généralement quand leurs PH s'écarte de la neutralité, particulièrement du côté acide. Pourbaix a établi des diagrammes potentiel-PH qui délimitent différents domaines dans lesquels métal est corrodé, susceptible de ce passiver, ou dans un domaine stable immunité

## **I. 4. Différents formes de corrosions**

### **I.4.1 Corrosion généralisée**

C'est le phénomène le plus rencontré se traduisant par une attaque générale de la surface par le milieu environnant, c'est le cas des aciers au carbone dans l'atmosphère, on assiste ainsi, à la formation d'une homogène couche d'oxydes de fer qui couvre tout la surface.

Cette homogénéité du comportement peut-être due à homogénéité intrinsèque du matériau.

La vitesse de corrosion dans ce cas est exprimées eu perte de masse [2].



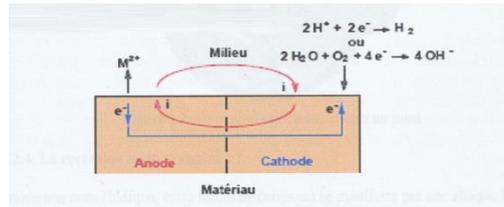
**Figure I.2** Corrosion généralisée affectant la surface d'une pièce métallique

### **I.4.2 Corrosion localisée**

Ce phénomène est rencontré lorsque le matériau est un alliage composé de phase hétérogène, ou d'inclusion, ou d'une protection localement déficiente qu'on au milieu, la variation local de sa composition chimique ou de son PH ou de sa température peut former localement des sites préférentiels de développement de corrosion.

### **I.4.3 Corrosion galvanique**

Cette forme se manifeste particulièrement aux milieux aqueux, c'est la conséquence de la formation d'une pile entre différentes zone d matériaux. Des zones qui sont siège à des réactions anodiques (corrosion du matériau) et des zones siège a des réactions cathodique (réduction de l'oxydant)



**Figure I.3** : Schéma d'une pile de corrosion

#### I.4.4 La corrosion par piqûres

C'est une corrosion à caractère local elle résulte généralement à des imperfections dans le film passif (rupture produit par des ions agressif tel que les chlorures on assiste à une corrosion qui se développe en profondeur conduit à des perforations dangereuses des installations affectées (cas des Pipelines).

Ce phénomène est constaté particulièrement dans les cas des matériaux passivable. ( les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium) [2]

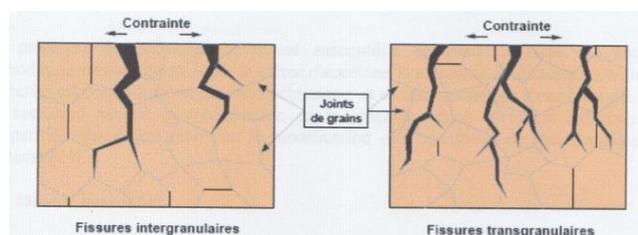


**Figures I.4** Pièces métallique présentant une corrosion par piqûres

#### I.4.5 Corrosion sous contrainte

Connue sous le terme CSC est due à l'effet conjugué de la contrainte mécanique et du milieu agressif cette forme de corrosion est particulièrement dangereuse, elle conduit à la rupture des installations par la propagation de la fissure qui peut être inter ou trans- granulaires.

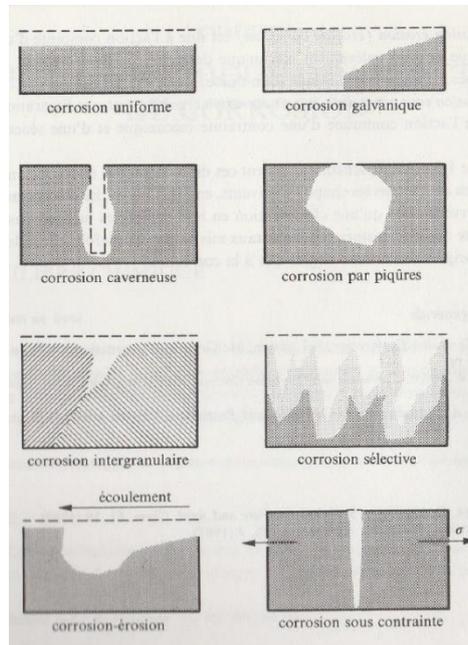
Les surfaces du rupture des fissures en CSC présent un aspect fragile, la perte de matière dans ce cas est faible [3].



**Figure I.5** Schéma présentant propagation des fissures en corrosion sous contraintes

### I.4.6 Corrosion érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.



**Figure I.6 :** Huit types de corrosion souvent rencontrés en pratique[1]

## I. 5. Différents types de corrosion

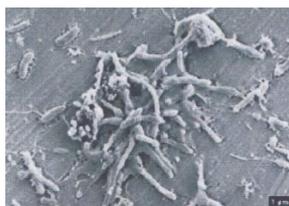
### I.5. 1 La corrosion chimique

Ce type de corrosion résulte d'une réaction chimique directe et unique entre le métal et son environnement (gaz, ou solution non électrolytique). L'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se font en un seul acte. Cette corrosion a lieu à haute température et est appelée corrosion sèche



### I. 5. 2. La corrosion bactérienne

Connue aussi sous le nom de bio-corrosion, il s'agit d'un processus dans lequel les bactéries interviennent soit d'une façon directe en créant des conditions favorables à la corrosion tel que la production de l'acide sulfurique, soit par l'action indirecte en accélérant un processus déjà établi



**Figure I.7 :** Aspect générale d'une corrosion bactérienne[3]

## **II .Corrosion électrochimique**

La corrosion électrochimique résulte d'une réaction d'oxydoréduction entre le métal et un agent oxydant dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant. Evans puis Wagner et Traud sont les premiers à avoir défini la corrosion, en présence d'une phase liquide comme un processus électrochimique [2,3] .

### **II..1 Introduction**

La nature électrochimique de la corrosion des matériaux métalliques est liée par essence à la structure atomique et électrique de ces derniers. Elle est constituée de deux phases, la première est métallique solide composée d'ions métalliques  $M^+$  disposés suivant un empilement compact (le réseau cristallin) et d'électrons de conduction, qui confère à cette phase une grande conductibilité électrique.

La seconde est aqueuse, composée de molécules neutres, eau, composés divers non dissociés, et d'ions. C'est la mobilité de ces derniers qui confère à la solution sa conductibilité électrique.

A l'interface, entre les deux phases (métallique et aqueuse), les ions métalliques peuvent passer d'une phase à l'autre. Ce transfert correspond à un transfert de charge électrique.

Ainsi, l'aspect électrochimique de la corrosion aqueuse vient de la différence de structure atomique entre l'électrolyte et le métal. Le transfert de charge et la dissolution du métal forme un ensemble de deux réactions électrochimiques dont l'une est anodique (oxydation) et l'autre est cathodique (réduction) [1-2]

### **II.2. Potentiel d'équilibre d'un couple redox**

Lorsqu'on place un métal au sein d'une solution ce dernier se met à l'équilibre avec la solution en s'ionisant (une infime partie du métal passe en solution sous forme d'ions)

Cette ionisation correspond à un équilibre redox entre le métal et les ions métalliques présents en solution :

Une fois l'équilibre s'établi, il apparaît une distribution de charge à l'interface métal – solution .Le système obtenu peut être assimilé à un condensateur plan caractérisé par une différence de potentiel notée  $E_{eq}$  entre le métal et la solution

### II.3. Potentiel standard d'un couple redox

Nous remarquerons tout de suite que le potentiel d'équilibre associé à un couple (Ox /Red) dépend de plusieurs grandeurs :

- De l'activité (ou concentrations, pressions ... associées) des espèces oxydantes et réductrices.
- Du pH de la solution lorsque l'équilibre redox fait intervenir des protons ( $H^+$ ).
- De la température de milieu d'étude.

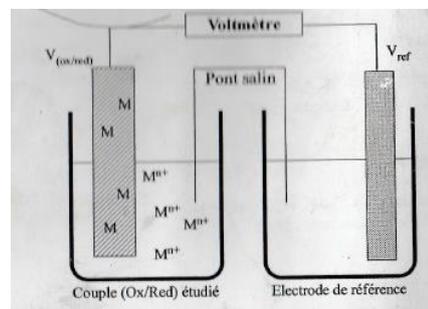
Dans ces conditions, il serait bien difficile de comparer les potentiels de plusieurs couples redox si toutes ces variables n'étaient pas fixées. C'est pour ces raisons que des conditions dites standard ont été définies.

Les conditions standard sont les suivantes :

- La solution est supposée idéal : les solutés ne subissent aucune interaction et la concentration des espèces est égale  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Les pressions des espèces gazeuses sont égales à 1 bar.
- Le pH est égal à 0[4].

#### II.3.1.Mesure du potentiel d'une électrode

La mesure de différence de potentiel ne se fait pas directement avec un voltmètre en effet, branché l'un des conducteur au métal ne pose pas de problème, mais le second plongé en solution réaliserait une nouvelle interface est par conséquent un nouvel équilibre redox Ceci nous amène à associer l'électrode à une autre électrode appelée électrode de référence. Par définition le potentiel de cette électrode est connu et constant [5].



**Figure II.1 :** Schéma du montage pour la mesure du potentiel d'une électrode

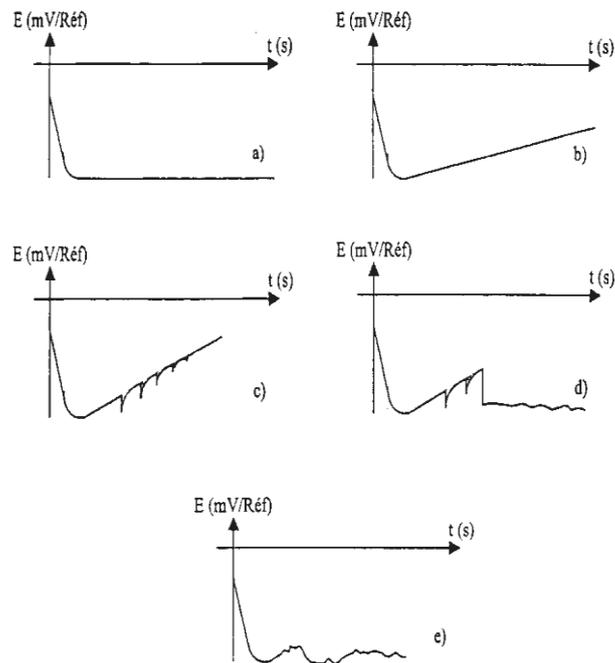
#### II.3.2. Notion du potentiel métal- solution

Le potentiel que prend un métal en solution par rapport à une électrode de référence est connu sous le terme du potentiel libre. L'évolution de ce potentiel au cours du temps apporte des renseignements précieux sur la stabilité de l'état dans lequel se trouve le métal , ainsi, on peut constater les phénomènes suivants :

- Dissolution du métal dans la solution : le métal est oxydé.
- Immunité : le métal ne subit aucune modification de surface.

- Passivité : le métal devient apparemment inattaquable, cette passivité peut être elle-même instable dans le temps .

La figure (II-1) illustre l'évolution du potentiel libre dans le temps selon les différents phénomènes que doit subir le matériau [6]. Ce potentiel a une valeur déterminée pour un métal donné, dans un milieu donné



**Figure II.2 :** Evolution du potentiel libre dans le temps en fonction des phénomènes Subi par le matériau : a) une corrosion généralisée, b) un phénomène de passivation, c) l'amorçage et la repassivation de la piqûre, d) l'initiation et la propagation de piqûre, e) une corrosion par crevasse.

### II.3.3 Pouvoir oxydant d'une solution

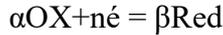
Le pouvoir oxydant d'un milieu caractérise l'efficacité des réactions cathodiques présentes dans ce milieu. Celui-ci est d'autant plus oxydant que le domaine d'existence de ces réactions s'étend vers des potentiels plus élevés, ou bien encore pour le même potentiel, la vitesse de réaction et le courant cathodique sont plus grands [1-2] .

Si on prend l'exemple d'une eau plus ou moins acidifiée et aérée, (cas fréquent rencontré dans plusieurs industries).

## II.4. Equation de NERST

Cette équation s'applique à une réaction d'électrode à l'équilibre. Elle permet de calculer le potentiel réversible à partir du potentiel standard en fonction des activités et de la température.

La forme générale de la relation de Nernst, pour l'équilibre électrochimique est la suivante :



$$E_{rev}(\text{OX} / \text{RED}) + E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i a_i(\text{ox})^\alpha}{\prod_j a_j(\text{red})^\beta} \quad (\text{I-2})$$

L'équation précédente est appelée équation de Nernst d'un couple rédox. Dans cette équation,  $a_{\text{ox}}$ , et  $a_{\text{red}}$ , expriment la activité de espèce « oxydée »

et l' espèce « réduite » ou :

R : constantes des gaz parfait (  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  ) ;

F : constante de Faraday (  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ) ;

T : température de mesure exprimée en kelvin (  $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$  ) ;

n : nombre d'électrons ;

$E^\circ$  : potentiel standard du couple

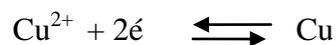
$$\frac{RT}{nF} \ln(y) = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{\text{Log}(e)} \cdot \text{Log}(y) = \frac{8,314 \times 298}{n \times 96500 \times \text{Log}(e)} \text{Log}(y) \quad , \quad \frac{RT}{nF} \ln(y) = \frac{0,059}{n} \text{Log}(y)$$

La relation de Nernst sera donc le plus souvent utilisée sous la forme :

$$E_{rev}(\text{OX} / \text{RED}) + E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{\prod_i a_i(\text{ox})^\alpha}{\prod_j a_j(\text{red})^\beta}$$

### II.4.1 Application de la relation de Nernst

Considérant le couple (  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$  ) dont l'équilibre redox est le suivant :



A l'interface métal/ solution d'une électrode formée par la mise en contact d'un morceau de cuivre (II), il apparaît un potentiel d'équilibre dont l'expression est donnée par la relation de Nernst les ions cuivre (II) jouent le rôle d'espèce oxydante le cuivre métallique réducteur du

couple (Cu<sup>2+</sup>/Cu) un solide donc son activité est égale à 1. Si on assimile activité et concentration pour le cuivre(II), on obtient :

$$E_{\text{eq}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \text{Ln}[\text{Cu}^{2+}]$$

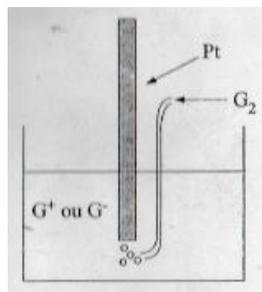
### II.3.5 Electrodes de référence

D'après leurs constituants les électrodes de travail sont classées en plusieurs familles

- **Les électrodes à gaz** l'électrode à gaz est constituée d'un métal inerte (platine)

Qui a pour rôle de véhiculer les électrons on fait brûler un gaz sur le métal

Qui est plongé dans une solution d'ion de l'élément formant ce gaz



**Figure II.3 :** schéma du principe des électrodes à gaz

L'électrode à hydrogène (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>/Pt) en est un exemple dans cette électrode le couple considéré est (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>).



Par convention, le potentiel standard du couple est fixé à 0V : E(H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>) = 0V.

Dans les conditions standard (pH = 0 et P H<sub>2</sub> = 1 bar) cette électrode est appelée électrode standard d'hydrogène (ESH) elle est considérée comme la référence absolue des potentiels.

#### a) Electrodes de première espèce

Ce type d'électrode est très simple, elles sont réalisées en plongeant un métal dans une solution contenant l'ion de ce métal. Le couple redox considéré est le suivant : (M<sup>+</sup>/M)

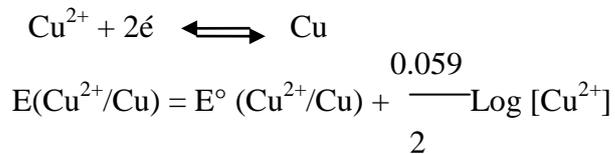
La relation de Nernst permet de donner le potentiel d'une électrode de première espèce

$$\text{M}^{n+}_{(\text{aq})} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}_{(\text{s})}$$

$$E(\text{M}^+/\text{M}) = E^\circ(\text{M}^+/\text{M}) + \frac{0.059}{n} \text{Log} [\text{M}^+]$$

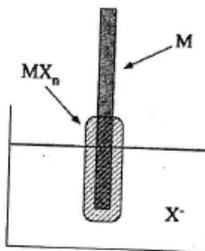
L'électrode de cuivre constitue un exemple de ce type d'électrode de référence en plongeant

une lame de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre. Le couple redox considéré est ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ ) dont l'équilibre redox est le suivant :



### b) Electrode de deuxième espèce

Ce type d'électrode est le plus utilisé pour les mesures en électrochimie caractérisées par un potentiel connu est constant. Ces électrodes sont composées d'un métal enrobé d'un de ces sels peu ou pas soluble, le tout plongeant dans une solution contenant l'halogénure de ce sel



**Figure II.4 :** schéma du principe des électrodes de deuxième espèce

Les plus utilisées sont :

- L'électrode au calomel saturée :  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{(\text{saturé})}$

Le calomel est le chlorure mercurieux ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). A  $25^\circ\text{C}$  le potentiel de cette électrode par rapport à L'ESH est de 0.245V .

- L'électrode d'argent :  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{saturé})}$

Le potentiel à  $25^\circ\text{C}$  est de 0.195V.

### c) Electrode de troisième espèce

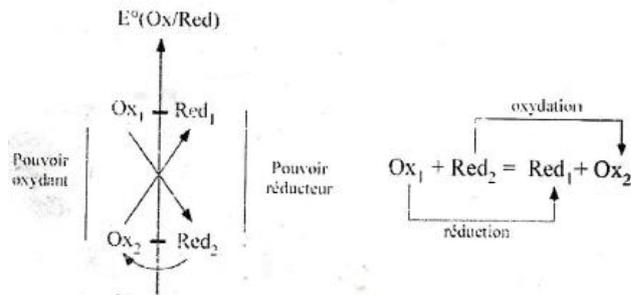
Ces électrodes sont constituées un métal inattaquable (platine), plongeant dans une solution contenant la forme oxydée et la forme réduite d'un couple redox. Par exemple la solution peut contenir des ions de fer(III) et des ions de fer (II) : ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ )

Comme on peut avoir un mélange d'ions de cérium (IV) et cérium (III) : ( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ )

Le potentiel de cette électrode est donné par la relation de Nernst.

### II.4.2Prévision du sens d'évolution d'une réaction d'oxydoréduction

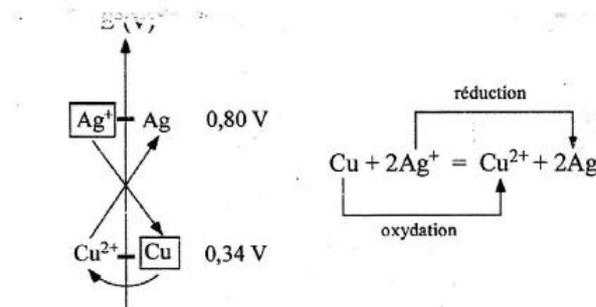
Connaissant les valeurs de potentiel standard des différents couples redox on peut classer ces derniers selon une échelle de potentiel



Le pouvoir oxydant des espèces augmente du bas vers le haut sur la partie gauche de l'axe. Ainsi, la réaction qui aura lieu va réagir l'oxydant le plus fort ( $Ox_1$ ) avec le réducteur le plus fort  $Red_2$ .

Le réactif  $Ox_1$  subira une réduction pour se transformer en  $Red_1$ .

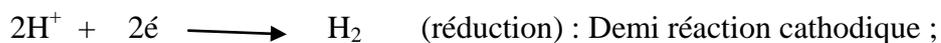
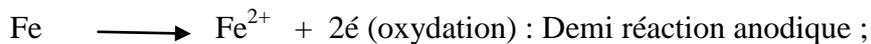
Le réactif  $Red_2$  subira une oxydation pour se transformer en  $Ox_2$ .



## II.5. Processus de corrosion en milieu aqueux

- En milieu acide:

C'est le cas de la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique qui se résume en deux demi-réactions :



Ainsi on obtient une réaction globale du processus :



- Milieu basique

C'est le cas de la corrosion du fer dans une solution aqueuse aérée (présence d'oxygène)



## II.6. Diagramme de potentiel –pH (diagramme de Pourbaix)

Le diagramme de Pourbaix permet dans son ensemble de mettre en évidence les différentes formes que peut prendre un élément chimique dans certaines conditions de potentiel et de pH

dans le but de comprendre l'utilité des diagrammes potentiel pH, on commence à commenter déjà un construit. Prenant pour exemple le diagramme de Pourbaix de l'élément fer dans lequel nous allons considérer l'existence des espèces suivantes : Fe ; Fe<sup>2+</sup> ; Fe<sup>3+</sup> ; Fe(OH)<sub>2</sub> ; Fe(OH)<sub>3</sub>

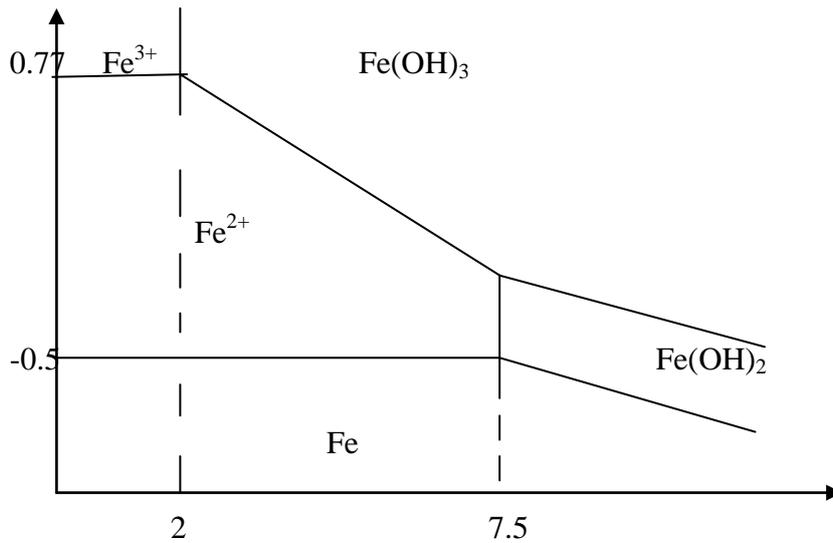


Figure I.5 : Diagramme simplifié de Pourbaix de l'élément fer

### II.6.1 Différents éléments du diagramme de Pourbaix

#### • Les axes du diagramme

Nous observons que sur l'axe des ordonnées est consignée la variation de potentiel tandis que sur l'axe des abscisses est représentée la variation de pH. Ainsi, les composés situés les plus hauts dans le diagramme contiendront l'élément fer à un état d'oxydation élevé tandis que ceux situés les plus bas seront constitués de l'élément fer dans un état de faible oxydation.

Le pH augmentant de la partie gauche du diagramme vers la partie droite, les composés qui existent en milieu basique seront situés dans la partie gauche du diagramme.

#### • Les zones de stabilité des espèces

Le diagramme est divisé en plusieurs domaines que l'on appelle "domaines de stabilité". Ces zones nous indiquent quelle sera la forme majoritaire de l'élément fer pour une certaine valeur de potentiel et de pH.

#### • Les droites de frontière

Les zones de stabilité sont limitées par des droites 'frontière'. Nous remarquons immédiatement que certaines sont verticales, horizontales ou encore obliques. Les droites

correspondent à des représentation mathématiques de la variation du potentiel du couple redox considéré en fonction du p H .Nous verrons par la suite que l'allure de la droite nous renseigne sur le type d'équilibre chimique mise en jeu.

## II.6.2 Règles de construction d'un diagramme potentiel/pH

Quelques règles bien précises sont nécessaires à la réalisation des diagrammes de Pourbaix.

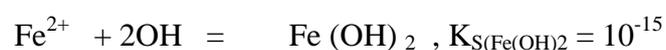
1. Un diagramme de Pourbaix est réalisé pour un élément de la classification périodique.
2. Le solvant est l'eau.
3. Dans le but de simplifier, les solutions sont supposées idéales et les gaz. En conséquence, les activités seront systématiquement assimilées à des concentrations (pour les espèces dissoutes) ou à des pressions partielles (pour les espèces gazeuses). L'activité des espèces solides vaudra 1.

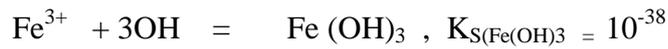
Dans la zone de stabilité des espèces dissoutes, leurs concentrations est supérieure à un seuil arbitrairement choisie (en général, entre 1 et  $10^{-6}$  mol/l). Si ce seuil est de  $10^{-n}$  mol/l, on dit que le diagramme tracé est d'indice « -n ». L'indice est en général précisé sur le diagramme.

4. Sur une frontière, la somme des concentrations des espèces solubles sera choisie comme étant égale à  $10^{-n}$  mol/l (dans le cas des études en corrosion, les concentrations sont fixées à  $10^{-6}$  mol/l).
5. Sur une frontière, la somme des pressions partielles des espèces gazeuses sera prise comme étant égale à 1 bar.
6. Sur une frontière séparant deux domaines relatifs à des espèces dissoutes, les concentrations de ces espèces sont supposées égales.
7. Le diagramme est réalisé à température (25 °c) et pression totale constantes (1 bar ou 105 Pa)
8. Les potentiels re4pMont référence à l'électrode standard à hydrogène (ESH).
9. En considérant les en ions fer (II) et fer (IIT) égales mol/l gamme d'indice (-2), chaque équilibre va nous mener une valeur de pH au-delà laquelle ces ions vont précipiter sous forme d'hydroxyde.

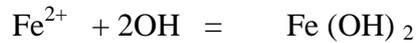
Nous allons maintenant reconstruire le diagramme de Pourbaix de l'élément fer présenté plus haut

On commence par déterminer les valeurs de p H au delà des quelles il ya précipitation de certaines espèces. Dans notre cas , il faut considérer deux équilibres de précipitation.





en considérant les ions fer (II) et fer (III) égales à  $10^{-2}$  mol/l (diagramme d'indice -2), chaque équilibre va nous mener une valeur de pH au-delà laquelle ces ions vont précipiter sous forme d'hydroxyde. Posons le calcul pour le premier équilibre



$$K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_s}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

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

D'autre part l'équilibre d'hydrolyse de l'eau est donné par :



Il est possible de déterminer le pH d'une solution en fonction de la concentration en ions hydroxyde.

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]}$$

$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_e + \log[\text{OH}^-]$$

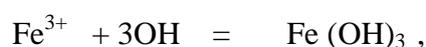
$$\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-]$$

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

$$\text{pH} = 14 + \log \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Fe}^{2+}]}}$$

$$\text{pH} = 14 + \log \sqrt{\frac{10 \exp(-15)}{10 \exp(-2)}} = 7.5$$

D'une façon analogue:



$$K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

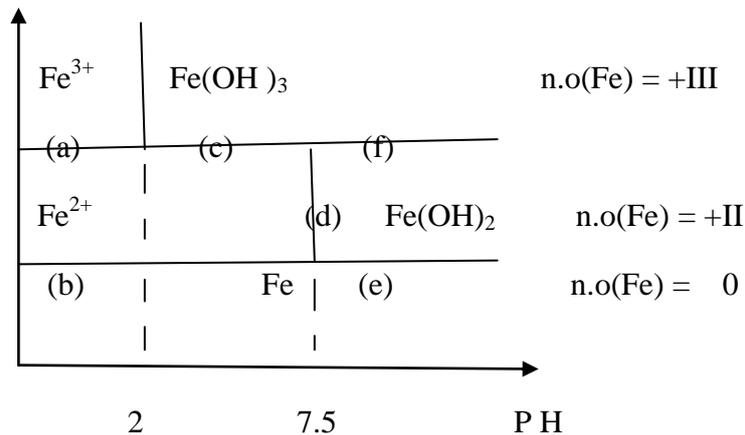
$$[\text{OH}^-]^3 = \frac{K_s}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$[\text{OH}] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{\text{Fe}^{3+}}}$$

$$\text{PH} = 2$$

Le diagramme préliminaire du fer peut alors être complété comme suite, en faisant apparaître les frontières correspondant aux deux équilibres de précipitation.

E(V)



**Figure II.6** Diagramme préliminaire de l'élément Fe

➤ **Point remarque**

Dans un diagramme de Pourbaix, les frontières verticales correspondant toujours soit à un équilibre de précipitation, soit à un équilibre acido-basique entre les deux espèces considérées.

La suite de la construction va être effectuée en déterminant l'équation relative à chaque frontière 4((a),(b),(c),(d),(e) et (f))délimitant les domaines de stabilité.

• **Frontière (a)**

Cette frontière correspondant à la séparation entre les ions fer (III) et les ions (II) qui constituent le couple redox ( $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ )

Le potentiel redox associé à ce couple est donné par la relation de Nernst.



$$E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0.06 \log [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

Il est alors important de se rappeler que sur une droite frontière délimitant les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations de ces dernières sont supposées égales. Ainsi, l'équation de la frontière (a) se simplifie :

$$E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V ( présentation mathématique d'une droite horizontale dont l'intersection avec l'axe des ordonnées (potentiel) est de 0.77 V$$

### ➤ Point Remarque

Un équilibre redox simple (ne faisant pas intervenir la grandeur pH) se traduira par une droite horizontale dans un diagramme de Pourbaix.

#### • Frontière (b)

Cette frontière correspond à la séparation entre les ions fer (II) et le fer métallique. Ces espèces sont associées pour former le couple redox ( $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ ).

La demi-équation redox et le potentiel redox associés à ce couple sont indiqués ci-dessous.



$$E(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) + 0.06 \log [\text{Fe}^{2+}]$$

Dans cette relation, l'activité du fer métallique (solide) est égale à 1 et n'apparaît donc pas, l'équation de la frontière considérée est obtenue, sachant que dans notre cas, la concentration en ions fer(II) est choisie comme étant égale à  $10^{-2}$  mol/l

**$E(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0.44 + 0.03 \log(10^{-2}) = -0.50$  V (présentation mathématique d'une droite horizontale dont l'intersection avec l'axe des ordonnées (potentiel) est de - 0.5 V**

Une nouvelle fois, nous remarquons que la frontière (b) est une droite horizontale car le pH n'intervient pas dans l'équilibre redox considéré.

#### • Frontière (e)

Cette frontière délimite les domaines des espèces  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . Dans ces composés, l'élément fer est dans un état d'oxydation +III et +II respectivement, ces deux composés peuvent donc être associés pour former un couple redox.



$$E(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}) + 0.06 \log [\text{H}^+]^3 / [\text{Fe}^{2+}]$$

Il nous faut toutefois connaître la valeur du potentiel standard du couple ( $\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}$ )

**Point méthode** << Diagramme de Pourbaix et potentiel standard inconnu >>

Les formes des couples redox ( $\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}$ ) correspondent à l'élément fer dans un état d'oxydation +III et +II, le couple ( $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ), présent dans le diagramme, fait intervenir les mêmes états d'oxydation de l'élément fer.

De plus, les frontières associées aux couples ( $\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}$ ) et ( $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ) ont un point commun pour une valeur de  $\text{pH} = 2$  (voir diagramme préliminaire). Il est alors possible d'égaliser le potentiel redox associé à ces deux couples.

$$E(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}) = E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) \quad (1)$$

$$E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}) + 0.06 \log[\text{H}^+]^3 / [\text{Fe}^{2+}] = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0.06 \log [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] \quad (2)$$

Ainsi, dans ce cas particulier, il est possible de déterminer le potentiel standard du couple ( $\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}$ ), sachant que la concentration en ions de fer est connue et qu'une valeur de  $\text{pH} = 2$  correspond à une concentration de protons égale à  $10^{-2}$  mol/l, d'où le terme  $0.06 \log [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] = 0$  puisque  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$  et  $\log 1 = 0$ , l'expression (2) devient :

$$E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - 0.06 \log[\text{H}^+]^3 + 0.06 \log [\text{Fe}^{3+}]$$

$$E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}) = 0.77 - 0.18 \log(10^{-2}) + 0.06 \log(10^{-2}) = 1.01 \text{ V}$$

L'équation de frontière (e) est obtenue en faisant apparaître un terme dépendant du  $\text{pH}$

$$E(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}) + 0.06 \log[\text{H}^+]^3 / [\text{Fe}^{2+}]$$

$$E(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}) + 0.06 \log[\text{H}^+]^3 - 0.06 \log[\text{Fe}^{2+}]$$

$$E(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}) = 1.01 - 0.06 \log(10^{-2}) - 0.18 \text{pH}$$

**$E(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}) = 1.13 - 0.18 \text{pH}$  ( présentation mathématique d'une droite oblique  $E = f(\text{pH})$  dont la pente est de  $-0.18$  )**

- **Frontière (f)**

Cette frontière correspond à l'équilibre redox du couple



$$E(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2) = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2) + 0.06 \log[\text{H}^+]$$

Les hydroxydes de fer précipitant est donc considéré comme des espèces solides dans la concentration est égale à 1.

Toutefois, le potentiel standard du couple ( $\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2$ ) n'est pas connu. Il va falloir en calculer la valeur comme précédemment.

Pour cela, il faut remarquer que deux droites frontières se rejoignent pour une valeur de  $\text{pH}$  égale à 7.5 et quelle correspondent aux couples redox  $\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+})$

Il est donc possible les potentiels redox de ces des couples.

$E(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2) = E(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+})$  en remplaçant les potentiels par leurs expressions et après calcul on obtient une valeur de potentiel standard

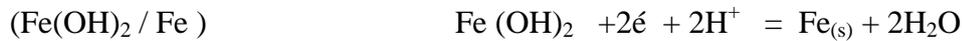
$$E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2) = 0.23 \text{ V.}$$

L'équation de frontière (f) devient donc:

**$E(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}(\text{OH})_2) = 0.23 - 0.06 \text{pH}$  ( présentation mathématique d'une droite oblique  $E = f(\text{pH})$  dont la pente est de  $-0.06$  )**

- **Frontière (c )**

Cette frontière correspond encore à l'équilibre redox faisant intervenir le p H du milieu. le couple mise en jeu est (Fe(OH)<sub>2</sub> / Fe ) dont le potentiel d'équilibre associé donné par la relation de Nernst est :



$$E(\text{Fe(OH)}_2 / \text{Fe )} = E^\circ(\text{Fe(OH)}_2 / \text{Fe )} + 0.03\log[\text{H}^+]^2$$

De nouveau le potentiel standard du couple n'est pas connu il est essentiel de le déterminer.

Au point de p H = 7.5 nous avons :  $E(\text{Fe(OH)}_2 / \text{Fe )} = E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$  après calcul on obtient :  $E^\circ(\text{Fe(OH)}_2 / \text{Fe )} = -0.11\text{V}$

L'équation de frontière devient : [14]

**$E(\text{Fe(OH)}_2 / \text{Fe )} = -0.11 - 0.06 \text{ p H}$  ( présentation mathématique d'une droite oblique  $E = f(\text{p H})$  dont la pente est de -0.06 )**

## II.7. Cinétique de corrosion

### II.7.1 Notions de base

#### a) Electrode simple

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

C'est le cas du fer immergé dans une solution de sulfate de fer désaéré (absence d'oxygène).



#### b) Potentiel libre (abondant)

Le potentiel libre ou d'abondant correspond au potentiel que prend spontanément l'électrode en l'absence d'un courant externe. Pour une électrode simple ce potentiel équivaut au potentiel d'équilibre

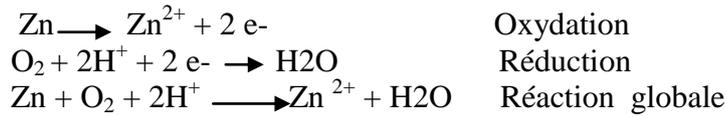
$$E_{(I=0)} = E_{\text{eq}}$$

#### c) Electrode mixte

Généralement plusieurs réactions d'électrode ont lieu au voisinage d'une interface métal-solution.

Prenant le cas d'un barreau zinc immergé dans une solution de sulfate de zinc contenant de l'oxygène dissout.

Les réactions considérées :



Le potentiel libre que prend une électrode mixte est appelé aussi potentiel de corrosion

**d). Vitesse d'une réaction électrochimique : Loi de Faraday**

La réaction électrochimique fait intervenir un échange, si la réaction électrochimique a lieu à la surface d'électrode l'échange d'électron va générer un courant électrique qui va dépendre de plusieurs que nous allons définir par la suite



Pour se faire la réaction de réduction dont la vitesse de réaction peut être exprimé en fonction de la quantité de matière de l'espèce oxydante (qui subit la réduction par :

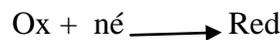
$$V(t) = - \frac{d(n_{\text{ox}}(t))}{dt}$$

L'échange d'électrons qui a lieu à l'interface métal/ solution sera fortement dépendant de la surface métallique permettant cet échange d'où la notion de la vitesse surfacique

$$V(t) = - \frac{1}{S} \frac{d(n_{\text{ox}}(t))}{dt}$$

La vitesse surfacique est exprimée en mol.S<sup>-1</sup>.m<sup>2</sup> ou mol.S<sup>-1</sup>.cm<sup>2</sup>.

L'évolution de la quantité de matière de l'espèce oxydante dans le temps peut être exprimée sous forme de tableau d'avancement



	$n_{\text{ox}}$	$n_{\text{Red}}$
T=0	$(n_{\text{ox}})_0$	0
T= t	$(n_{\text{ox}})_t = (n_{\text{ox}})_0 - N$	N

N ; le nombre de mole l'espèce Ox transformée elle est associée à une charge (q) des électrons mis en jeu

$$q = N . n . F \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{d'où } N = \frac{q}{nF} \dots\dots\dots(2)$$

D'après le tableau d'avancement l'instant t  $(n_{\text{ox}})_t = (n_{\text{ox}})_0 - N \dots\dots\dots(3)$

$$V(t) = - \frac{1}{S} \frac{d(n_{\text{ox}}(t))}{dt} \dots\dots\dots(4)$$

En dérivant l'expression (3) et en remplaçant le résultat dans (4) on obtient :

$$V(t) = - \frac{1}{S} \left[ \frac{d(nox(t))}{dt} - \frac{dq(t)}{n F dt} \right] = \frac{dq(t)}{n F S dt}$$

$$V(t) = \frac{dq(t)}{n F S dt} \dots(5) \quad \text{d'autre part } i(t) = \frac{dq(t)}{dt} \dots(6) \quad \text{on remplaçant}$$

On obtient finalement :

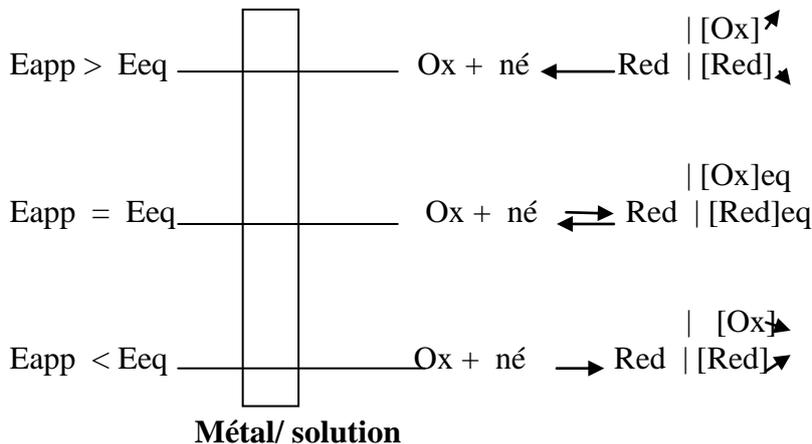
$$V(t) = \frac{i(t)}{n F S} \quad \text{on peut encore déduire le courant } i(t) = n \cdot F \cdot S \cdot V(t)$$

### II.7.2. Cinétique d'une réaction électrochimique : courbe $i = f(E)$

le potentiel d'équilibre pris par l'électrode au repos ( système +solution ) est donnée par la relation de Nernst

$$E_{eq} (Ox/Red) = E_{eq}^{\circ} (Ox/Red) + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Si l'on impose à ce système un potentiel différent de son potentiel d'équilibre les concentrations en oxydant et e réducteur vont devoir évoluer, concrètement le système va subir soit une oxydation ou une réduction afin de s'adapter aux nouvelles conditions imposées.



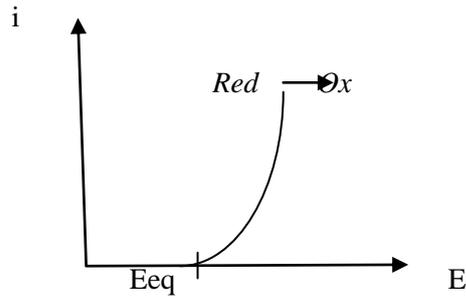
D'après le schéma précédent évolue de  $E_{app} \rightarrow E_{eq}$  en oxydant ou on réduisant à la surface d'électrode une espèce présente en solution .

Considérant une électrode de troisième espèce

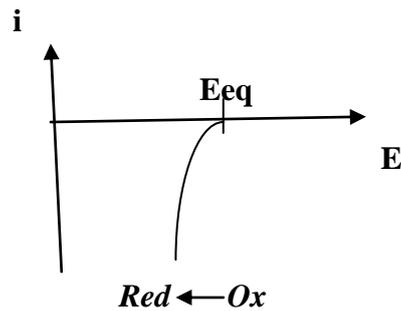
$$E_{eq} (Ox/Red) = E_{eq}^{\circ} (Ox/Red) + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]_{eq}}{[Red]_{eq}}$$

$$E_{app} (Ox/Red) > E_{eq} (Ox/Red) \rightleftharpoons [Ox] \text{ augmente et } [Red] \text{ diminue}$$

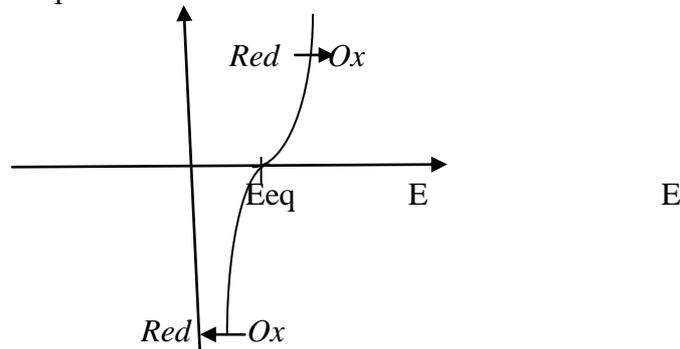
Ainsi, l'augmentation du potentiel de l'électrode engendra l'espèce jouant le rôle du réducteur au sein du couple ( Ox/Red ), la cinétique de cette transformation  $Red \rightarrow Ox + ne^-$  va être suivie en étudiant l'évolution du courant qui traverse l'électrode la figure suivante présente la courbe  $i = f(E)$  du système si l'on applique un potentiel supérieur au potentiel d'équilibre du couple



Par contre si on impose un potentiel inférieur au potentiel d'équilibre, il va s'ensuivre une réduction  $\text{Red} \leftarrow \text{Ox}$  + né la figure suivante présente la courbe  $i = f(E)$  du système

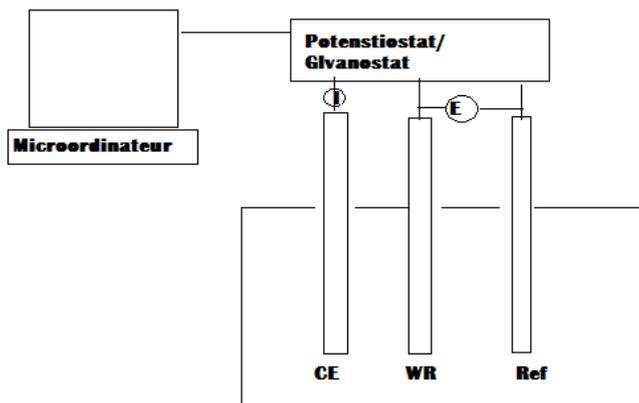


D'autre part en faisant varier le potentiel de l'électrode autour du potentiel d'équilibre la courbe  $i = f(E)$  obtenue présente l'allure suivante :



Ce type de courbes est réalisé par un montage classique dit "à trois électrodes"

Relié à un potentiostat-galvanostat généralement piloté par des micro-ordinateurs, l'ensemble (potentiostat galvanostat + la cellule électrochimique) est généralement appelé un montage électrochimique



**Figure II.7 :** Schéma de principe pour un montage électrochimique.

CE : contre électrode (électrode auxiliaire) faites généralement en platine

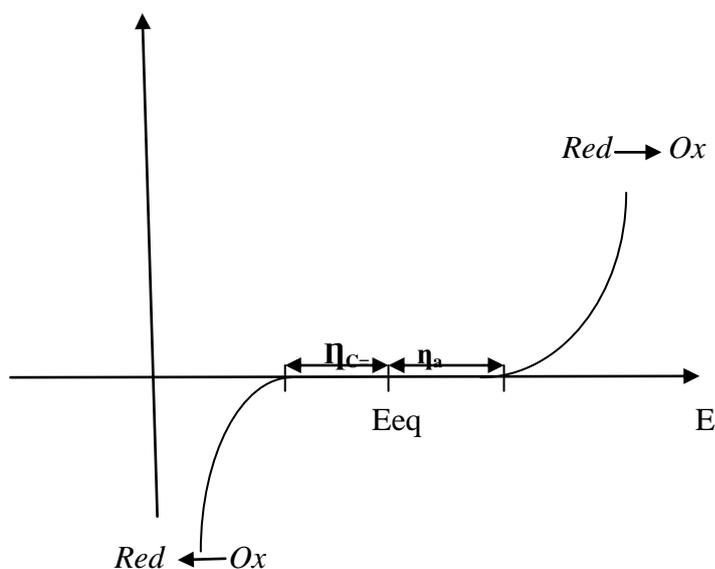
WR : électrode de travail (Works électrode)

Ref : électrode de référence

On pratique les courbes intensité / potentiel peuvent avoir une allure quelque peu différente, en effet deux situations se présentent Système dit " rapide " c'est-à-dire le système réagit rapidement dès que on sort de l'équilibre du système et un courant est immédiatement détecté, on peut déterminer le potentiel d'équilibre directement sur la courbe, il suffit de lire la valeur de E qui correspond à  $i=0$ .

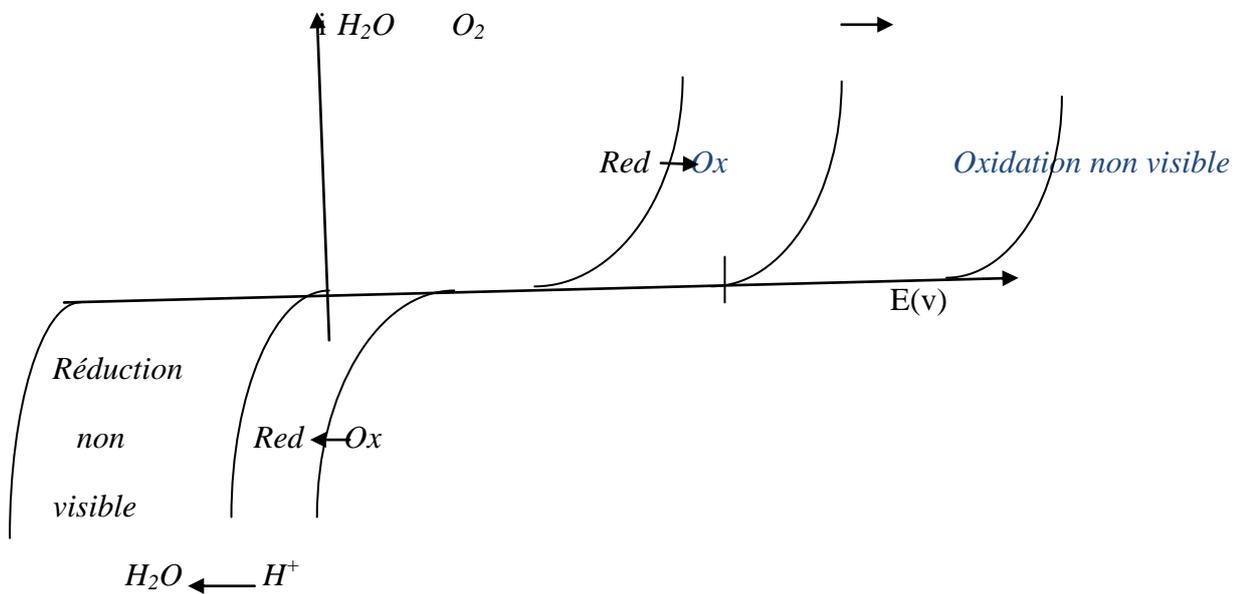
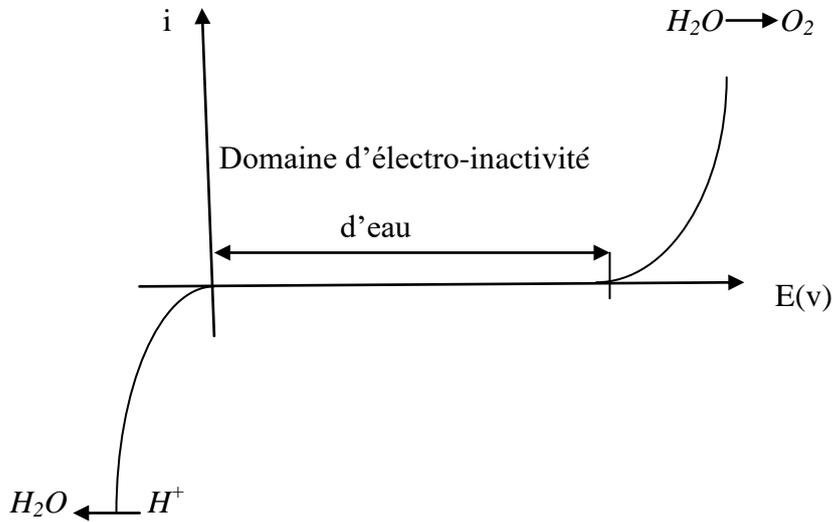
Système dit "lent " c'est-à-dire le système ne réagit pas immédiatement il est nécessaire d'appliquer une surtension afin de voir la réaction démarrer (détection de courant)

Cette surtension reflète la différence entre les prévision thermodynamique et la réalisation réelle de la transformation (la réaction subit un retard à l'allumage traduisant la cinétique du phénomène), ainsi il est de voir apparaitre des phénomènes de surtension anodiques ou cathodiques sur les courbes  $i=f(E)$  comme le montre la figure suivante :



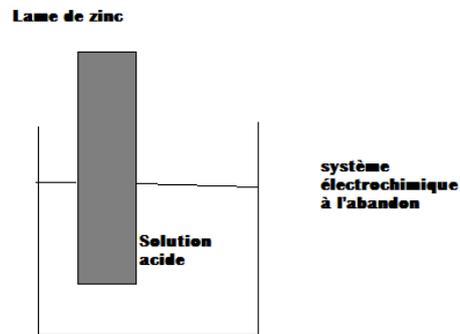
Généralement lors de l'étude d'une cinétique d'une réaction électrochimique la première étape consistera à définir la gamme de potentiel dans laquelle le solvant est électroactif . ceci nous permet de déterminer les limites en potentiels qu'il sera possible d'explorer

Dans la cas de l'eau le diagramme  $i = f(E)$  à  $pH = 0$  à l'aspect suivant



### II.7.3 Application aux phénomènes de corrosion

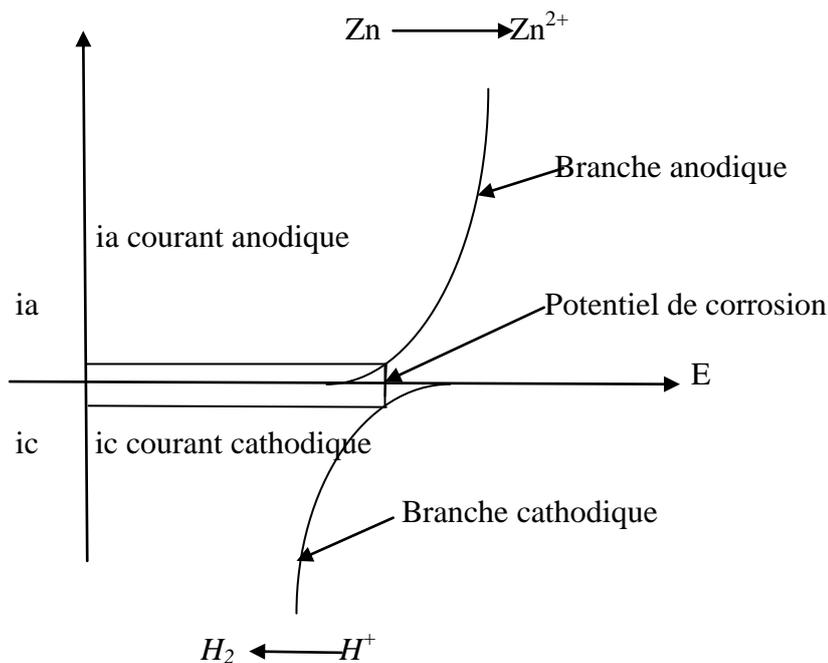
Pour ce faire considérons une lame zinc plongeant dans une solution acidifiée aucun potentiel n'est imposé et le système est à l'abandon.



Dans ce cas deux réactions redox sont susceptibles de se produire à l'interface métal/solution



La connaissance du potentiel d'équilibre du système permet de représenter les courbes de polarisation relative à ce système



Deux réactions redox vont avoir lieu simultanément à la surface du métal dont le potentiel de corrosion correspond à l'égalité des courants anodiques et cathodique

$$i_{\text{corrosion}} = i_a = i_c$$

Remarque: lorsque un métal est plongé dans une solution contenant son oxydant associé l'électrode formée acquiert un potentiel d'équilibre (potentiel de Nernst )



Lorsqu'un métal est plongé dans une solution corrosive, deux réactions simultanées sont envisagées à la surface du métal :le système acquiert un potentiel mixte ou de corrosion



### II.7.4 Equation de BUTLER-VOLMER :

Pour une électrode simple, dans le cas où les réactions sont limitées par la vitesse de transfert de charge, l'équation de Butler-Volmer donne une relation entre le potentiel et la densité du courant. La réaction suivante, par exemple, implique le transfert d'un électron entre l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  et une électrode inerte (platine) :



D'après la loi de faraday, la densité de courant  $i$  est proportionnelle à la vitesse de réaction  $v$  ( $\text{mol}^2/\text{s}^{-1}$ ) :

$$i = n F v = n F (V_a - V_c) \quad (\text{I-3})$$

La densité de courant  $i$  est la somme d'une densité de courant anodique ( $i_a$ ) et une densité de courant cathodique ( $i_c$ ) :  $i = i_a + i_c$ ,  $B_{\text{ox}} + n e = B_{\text{red}}$

L'équation de Butler-Volmer qui entraîne un transfert de  $n$  électrons s'écrit :

$$I = i_a + i_c = n F K_a C_{\text{red},s} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E\right) - n F K_c C_{\text{ox},s} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} E\right) \quad (\text{I-4})$$

Dans cette équation  $C_{\text{ox}}$  et  $C_{\text{red}}$  représentent respectivement la concentration de  $B_{\text{ox}}$  et  $B_{\text{red}}$  à la surface de l'électrode,  $\alpha$  est appelé coefficient de transfert de charge. A l'équilibre la vitesse de réaction est nulle :

$$i = i_a + i_c = 0, E = E_{\text{rev}} .$$

Par conséquent :

$i_a = -i_c = i_0$  où  $i_0$  définit la densité de courant d'échange d'une réaction à l'électrode. Cette grandeur caractérise la vitesse du transfert de charge à l'équilibre.

Sous ces conditions d'équilibre, la concentration des espèces  $B_{ox}, B_{red}$  impliquées dans la réaction de transfert de charge est la même à la surface de l'électrode (indice s) qu'à l'intérieur de la solution (indice b).

$$i_a = n F K_a C_{red,b} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E_{rev}\right) = n F K_c C_{ox,b} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} E_{rev}\right) \quad (I-5)$$

Si on introduit cette équation dans l'équation (I-3), on obtient encore une autre forme de l'équation de Butler-Volmer :

$$I = i_0 \frac{C_{red,s}}{C_{red,b}} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (E - E_{rev})\right) - i_0 \frac{C_{ox,s}}{C_{ox,b}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} (E - E_{rev})\right) \quad (I-6)$$

On peut introduire dans cette équation la surtension  $\eta = E - E_{rev}$  et les coefficients de Tafel anodique et cathodique  $\beta_a = RT/nF$ ,  $\beta_c = RT/(1-\alpha)nF$

Ceci donne :

$$I = i_0 \frac{C_{red,s}}{C_{red,b}} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \frac{C_{ox,s}}{C_{ox,b}} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (I-7)$$

Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte la dernière relation devient :

$$I = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (I-8)$$

C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler -Volmer. Elle s'applique aux réactions d'électrode dont la vitesse est entièrement limitée par un transfert de charge [3-4][11,12]

#### II.7.4.1 Droites de Tafel

Une présentation logarithmique de la densité de courant permet la détermination expérimentale des paramètres cinétiques  $i_0$ ,  $\beta_a$ ,  $\beta_c$ . Car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de  $i$  est la surtension [11]. Le domaine de Tafel anodique correspond à  $\eta/\beta_a \gg 1$ . L'équation (I-8) devient:

$$i = i_c = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (I-9)$$

Le logarithme donne :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad (I-10)$$

Le passage au logarithme décimal et la définition des constantes de Tafel anodique  $a_a$  et cathodique  $b_a$  permet d'obtenir la droite de Tafel anodique :

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

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

$$b_a = 2.303 \beta_a$$

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique,  $\eta/\beta_c \ll 1$ , où l'équation (I-7)

$$\text{devient : } i = i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{I-11})$$

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

$$a_c = 2.303 \beta_c \ln i_0$$

$$b_c = 2.303 \beta_c$$

Les deux équations de Tafel anodique et cathodique décrivent les limites de l'équation de Butler - Volmer [1]

## II.8 La cellule électrochimique

Le potentiel d'électrode absolu n'est pas mesurable, physiquement cependant on peut, en associant deux interfaces d'électrode-électrolyte, mesurer un potentiel d'électrode relatif. Pour ce faire, on réalise « une cellule électrochimique ». Une cellule électrochimique est constituée par l'association de deux interfaces : électrolyte 1 | électrolyte 2 et métal 1 | métal 2. De plus, les deux électrolytes sont reliés par une jonction électrolytique (membrane, pont ionique, verre fritté, etc.) permettant le passage des ions d'un compartiment à l'autre. La cellule électrochimique peut en effet fonctionner soit comme générateur d'énergie électrique (cellule voltaïque) soit comme récepteur (cellule électrolytique)[2]

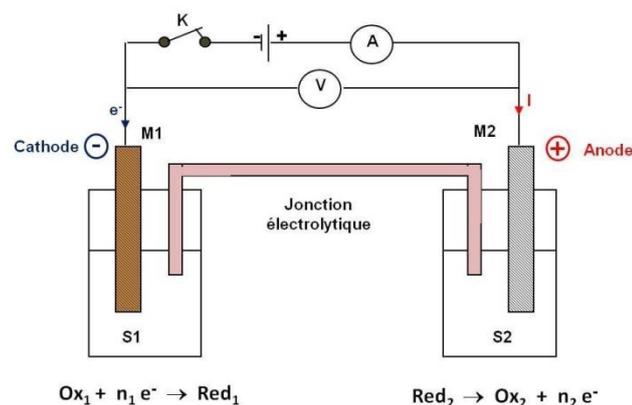


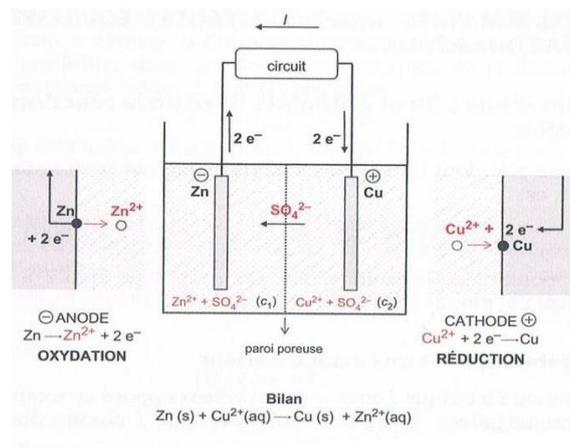
Figure II.8 Schéma de la cellule électrolytique

## II.9 Pile de Daniell

La pile de Daniell est constituée de deux compartiments/béchers appelées demi piles :

- une demi-pile qui comprend une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre
- une deuxième demi-pile constituée d'une lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin (solution de chlorures de potassium KCl).  
Ce dernier a pour rôle d'assurer la fermeture de circuit et la neutralité électrique dans les deux compartiments de la pile

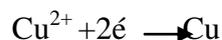


**Figure II.9 :** Schéma de la pile de Daniell

L'anode est le siège des réactions d'oxydation

La réaction d'oxydation de l'atome du zinc génère deux électrons dans le circuit selon la réaction suivante :  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

Les électrons négativement chargés se dirigent du pôle négatif vers le pôle positif (vers la cathode) cette dernière est le siège de la réaction de réduction, arrivés à la cathode les électrons sont impliqués dans une réaction de réduction :



Le cuivre métallique ainsi produit vient se déposer sur l'électrode de cuivre qui va gagner en masse.

Dans la solution de sulfate de cuivre il y'a de moins en moins d'ions de cuivre, pour garder l'électro-neutralité de la solution les ions de  $K^+$  vont se déplacer dans cette solution.

Le passage du courant électrique à l'extérieur de la pile, se fait de la lame de cuivre vers la lame du zinc.

-lame de cuivre pôle(+) de la pile ;[6]

-lame de zinc pôle(-) de la pile ;

-le sens de déplacement des électrons est le sens contraire du courant .

Bilan de la transformation :

A la cathode :  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

A l'anode :  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

Dans la pile:  $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$

La représentation simplifiée de la pile de Daniell est la suivante : (-) Zn/ZnSO<sub>4</sub>/Cu/CuSO<sub>4</sub>(+)

## II.10. Méthodes d'évaluation de la corrosion

### II.10.1 Méthode par perte de masse

Cette méthode relativement simple d'utilisation est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion

Elle consiste à exposer des échantillons de surface 'S' à un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps déterminé, et à mesurer la différence de masse ( $m_1 - m_2$ ) des échantillons avant et après chaque essai.

Alors on obtient :

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_2}{S} \text{ (g/cm}^2\text{)}$$

On peut aussi calculer la vitesse de corrosion :

$$W_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{t} \text{ (mg/cm}^2 \text{ an)}$$

On suppose  $i$  la densité de courant de corrosion naturel, alors on peut établir la relation entre la perte de masse et la densité de courant de corrosion, par la loi de Faraday :

$$= \frac{M * i * t}{nF}$$

Avec :  $\Delta m$  : perte de masse (g/cm<sup>2</sup>)

M : masse molaire du métal (g/mol)

n : nombre d'électrons mis en jeu

t : temps en seconde (s)

$i$  : densité de courant de corrosion (A/cm<sup>2</sup>)

F : le faraday (96500 C)

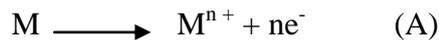
## II.10.2 Méthode électrochimiques

La technique de perte de poids, ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Cependant, les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimiques. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée).

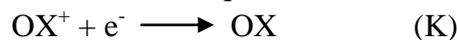
### II.10.2.1 Courbes de polarisation

La mesure du potentiel de corrosion n'est pas suffisante pour définir la tenue à la corrosion d'un métal ou d'un revêtement dans un électrolyte. Il faut aussi déterminer la nature des réactions qui interviennent à l'interface métal solution et l'intensité du courant de corrosion, des renseignements que l'on cherche à connaître à partir des courbes de polarisation  $E=f(I)$  ou  $E=f(\log I)$ . Cette courbe est appelée « courbe de polarisation globale », elle est la résultante des deux courbes individuelles de polarisation. On rappelle qu'au cours de la dissolution d'un métal où la surface de celui-ci est le siège de deux réactions :

- une réaction de dissolution d'un métal M de valence (n) :



- une réaction cathodique de réduction :

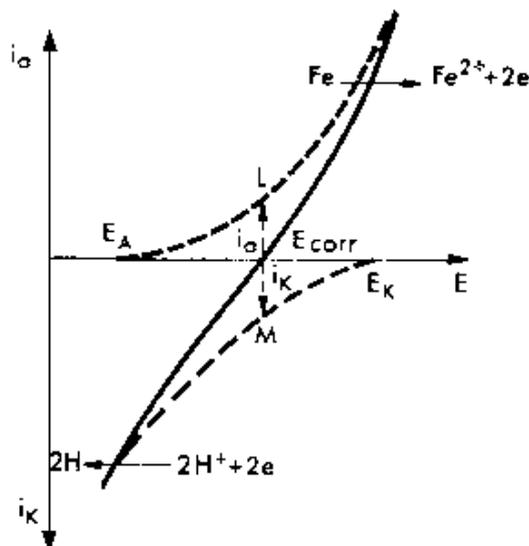


$OX^{+}$  est une (ou plusieurs) espèce chimique oxydante susceptible de réduire.

On a algébriquement  $i = i_a + i_k$

Lorsque  $i=0$ ,  $i_a = -i_k = i_c$ , on obtient le courant de corrosion  $i_{corr}$ .

Les courbes élémentaires ne sont pas généralement accessibles à l'expérience. Par contre, la courbe globale peut être tracée expérimentalement[7].

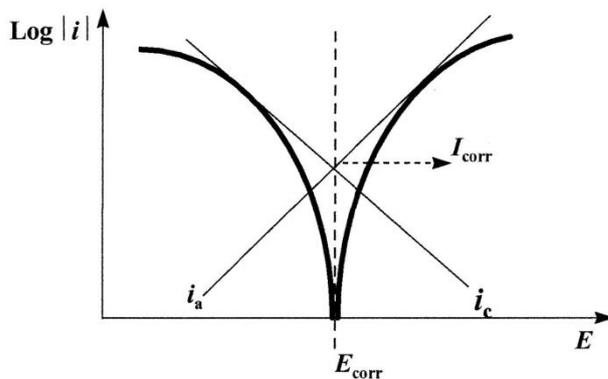


**Figure II.10** : courbe globale dans le cas du fer dans une solution aqueuse de NaCl [18].

### a) Détermination de l'intensité de courant de corrosion

#### Par extrapolation des droites de TAFEL :

La courbe globale  $\log I=f(E)$  présente généralement une branche cathodique et une autre anodique. On peut déterminer la valeur de l'intensité de courant de corrosion en extrapolant la droite de Tafel cathodique ou anodique ou les deux, jusqu'au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  [12]. Il faut baser l'extrapolation sur un mécanisme réactionnel qui reste valable près du potentiel de corrosion. Les effets dus aux transferts de masse et aux chutes ohmiques entre l'électrode de référence et l'électrode de travail augmentent avec la densité de courant. Ainsi, la méthode de l'extrapolation des droites de Tafel se limite aux cas comprenant une densité de courant pas trop élevée par rapport à la densité de courant limite. On mesure le courant de corrosion par extrapolation des droites de Tafel surtout pour des essais de laboratoire. La méthode est particulièrement bien adaptée à l'étude des inhibiteurs [11].



**Figure II.11** : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

### b) Détermination de l'intensité de courant de corrosion

#### Par la méthode de résistance de polarisation :

Cette méthode présente l'avantage de faire intervenir la courbe de polarisation au voisinage immédiat du potentiel de corrosion du métal, dans la région où cette courbe est linéaire [18]. Si les mesures sont faites à +10 mV autour du potentiel de corrosion, on montre que :

$$\frac{\Delta \eta}{\Delta I} = R_p = \beta_a \frac{\beta_c}{2.3 i_c} (\beta_a + \beta_c) \quad \text{où : } \beta_a \text{ et } \beta_c \text{ étant les pentes des droites de Tafel.}$$

La pente de  $\Delta \eta / \Delta I$  de la portion linéaire de la courbe de polarisation peut être déterminée expérimentalement. Elle a la dimension d'une résistance d'où le nom de la méthode. Ainsi, le courant de corrosion est déterminé à partir de la relation de STERN-GEARY selon l'expression[8] :

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 R_p} (\beta_a + \beta_c)$$

### **III. Méthode de protection de la corrosion**

#### **III.1 Introduction**

Les phénomènes de corrosion impactent les activités industrielles à plusieurs niveaux, mettant en jeu la sécurité, mais également la longévité des matériaux et des installations. Une protection efficace contre la corrosion permettra un renouvellement moins fréquent des matériaux, générant ainsi une économie sensible. Plusieurs approches de prévention sont envisageables : revêtements anticorrosion, protection cathodique, traitements thermomécanique, inhibiteurs de corrosion, etc.,

La résistance à la corrosion n'est pas une propriété intrinsèque d'un métal donné. Elle dépend du milieu environnant ; ce milieu est défini par un ensemble de paramètres. De plus, le comportement en corrosion dépend de l'état de surface et plus précisément de l'interface matériau-milieu. La résistance à la corrosion est donc celle d'un système matériau-surface-milieu, soumis à des sollicitations diverses, physicochimiques, thermiques et mécaniques [11].

#### **III.2 Méthodes passives**

##### **III..2.1 Revêtements anticorrosion**

Les industries chimiques et para-chimiques, en raison de la diversité des milieux qu'elles utilisent, ont besoin de matériaux devant travailler dans des conditions difficiles de température, de pression et de bien sûr de tenue à la corrosion. Les matériaux, qu'ils soient massif ou utilisés en tant que revêtement, ont des domaines d'emploi bien spécifiques.

Les revêtements trouvent une place importante dans la chimie et la parachimie pour différentes raisons :[9]

- *Comportement à la corrosion.* Citons l'exemple de l'*acier vitrifié* qui permet de travailler en milieu acide (sauf l'acide fluorhydrique) et de réaliser du matériel de génie chimique comme des réacteurs de grands volumes ou des éléments de colonne ;
- *Polyvalence.* Une des grandes orientations des industries chimiques et surtout para-chimiques est la construction d'ateliers multi-produits. Pour cela, les revêtements, qu'ils soient de type céramique ou organiques, trouvent un domaine d'application important tant sur le plan anticorrosion qu'économique ;
- *Aspect économique.* L'utilisation de matériaux massifs dans des conditions difficiles comme pour les alliages de nickel s'avère parfois prohibitive pour la construction d'une installation complète. Là où l'on utilisera un matériau massif, il sera peut être possible de le remplacer par un matériau comme l'acier non allié (matériau peu cher) recouvert d'un revêtement organique épais avec des caractéristiques de tenue à la corrosion comparables.

**Tableau III.1** Actions spécifiques sur les éléments du système matériau-surface-milieu

Elément	Action
Matériau	Choix approprié, Traitements thermomécaniques ou thermo-chimiques ,élaboration....
Surface	Traitements de surface, préparation, nettoyage, revêtements...
Milieu	Inhibiteurs, Contrôle des paramètres physicochimiques (température, Ph, aération, teneur en gaz dissous, en impuretés...)
Ensemble de système	Protection cathodique Passivation anodique

Une attention particulière doit être portée sur la contribution des *revêtements organique* dans la prévention et la lutte contre la corrosion. En effet, le recouvrement des surfaces par élaboration de revêtements organique est de loin la méthode la plus utilisée en raison de sa facilité de mise en œuvre et de la grande diversité de formulation des polymères. A cela s'ajoute leur coût relativement faible par rapport aux revêtements métalliques[10].

Les revêtements organiques se divisent en quatre groupes :

- i. Les revêtements de « type peintures »,
- ii. Les revêtements « thermodurcissables »,
- iii. Les revêtements « caoutchoutiques »,
- iv. Les revêtements « thermoplastiques ». [20anticorrosion]

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

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

### **III.2.2 Traitements mécaniques**

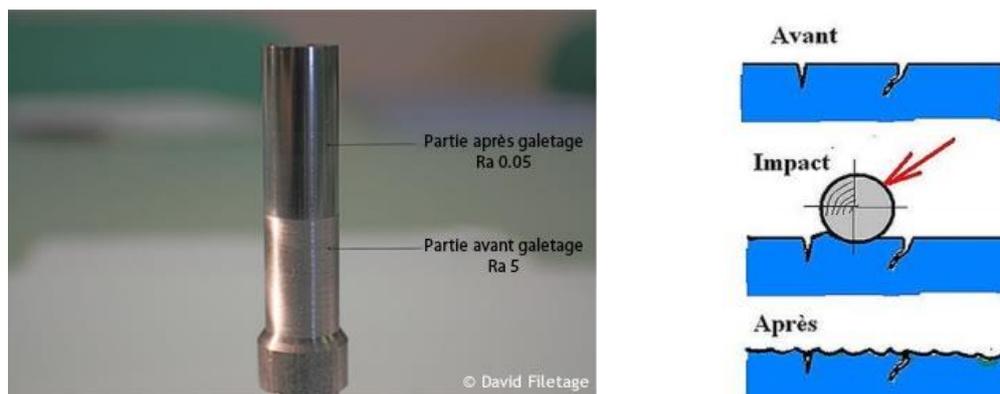
Les traitements de surface dans leur ensemble (thermiques, chimiques, thermo-chimiques, mécaniques) s'accompagnent souvent de modification de l'état mécanique superficiel, à travers la présence de plastification hétérogènes de la surface, donc de contraintes résiduelles. Pour les traitements chimiques ou thermo-chimiques, la contribution de l'état mécanique est

alors difficilement identifiable vis-à-vis de la tenue à la corrosion, car elle est masquée par des modifications de composition ou d'état métallurgique.

Dans le cas des traitements *purement mécaniques*, aucune modification chimique n'intervient, et on peut alors analyser plus facilement les effets produits par les états mécaniques locaux. Sur les aciers on a l'influence des traitements mécaniques de surface sur la résistance à la corrosion localisée ou uniforme.

Les traitements de surface mécaniques sont des procédés qui permettent d'améliorer les performances des matériaux par une action combinée de durcissement superficiel, de modification structurale et d'introduction de contraintes résiduelles de compression grâce à une déformation plastique hétérogène à la surface, des composantes mécaniques. Les traitements les plus utilisés sont le grenaillage de précontrainte, le galetage, le martelage, le choc-laser et modifient à la fois la forme, la rugosité, les contraintes résiduelles et la dureté de la surface.

*Le grenaillage de précontrainte* est un procédé et essentiel pour raisons de sécurité, dans plusieurs secteurs industriels, principalement dans les industries aéronautiques et automobiles. Les pièces sont soumises au procédé de grenaillage de précontrainte afin de provoquer des contraintes qui réduisent considérablement le risque de fissure pendant leur utilisation. *Le galetage* est un procédé d'usinage de corps propre, sans enlèvement de matière et consistant à lisser et à compacter la surface des matériaux. Le galetage et le grenaillage de précontrainte aident à l'augmentation de la résistance à la corrosion, à l'amélioration de l'état de surface, à la amélioration jusqu'à 100% la résistance à la fatigue et autorisent un gain de 30% sur la dureté et la résistance à la rupture[9]



**Figure III. 1** le galetage et le grenaillage de précontrainte dans l'acier

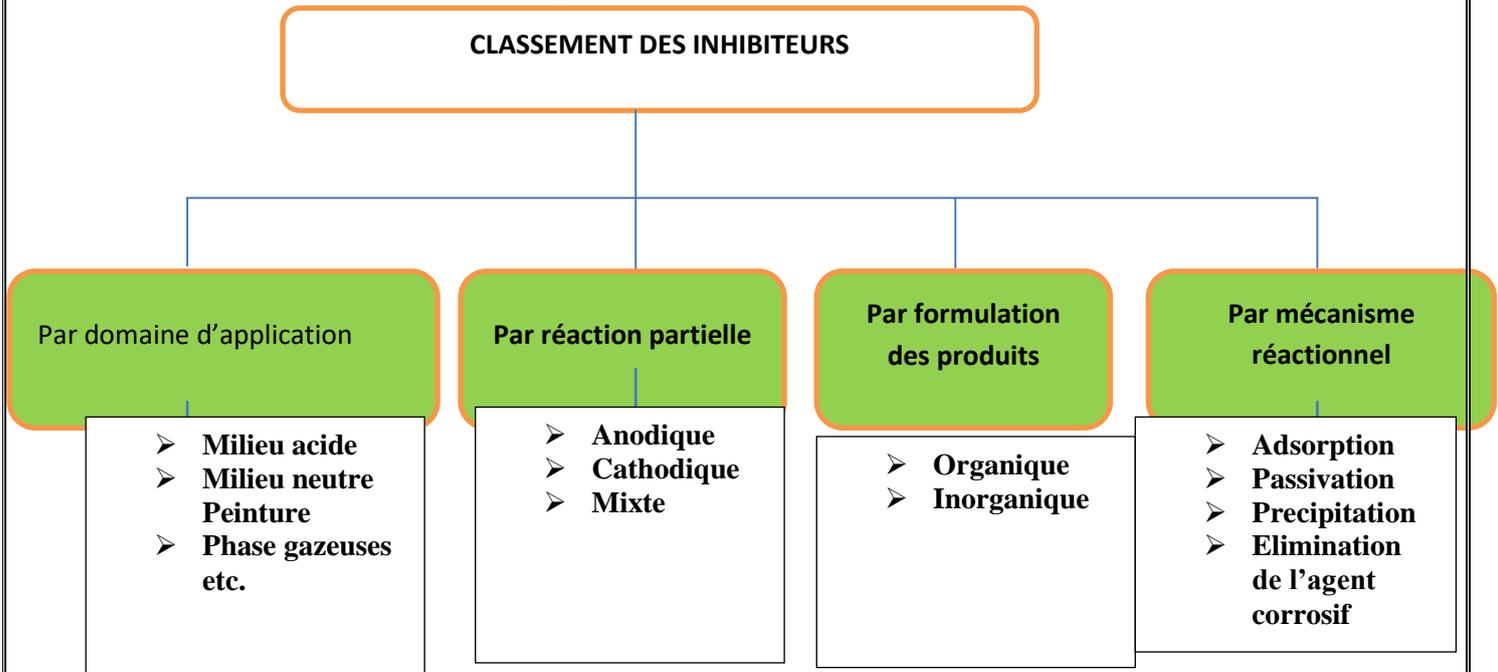
### III.2.3 Protection par inhibiteur

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

### III.2.3.1 Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons, *figure 3.1* :

- Par domaine d'application,
- Par réaction partielle,
- Par mécanisme réactionnel,
- Par formulation des produits



**Figure** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document. **III .2** Classement des inhibiteurs de corrosion.

### III.2.4 Propriétés des inhibiteurs

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

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physicochimiques de ce métal. Par exemple, un inhibiteur utilisé lors du décapage

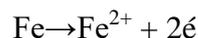
acide d'un acier peut, s'il est mal choisi, aggraver les risques de pénétration de l'hydrogène dans le métal ;

- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants, tels certains biocides ;
- Ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu, par exemple en provoquant l'apparition d'émulsions, voire de mousses ;
- Etre stable à la température d'utilisation ;
- Etre efficace à faible concentration ;
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité ;
- Etre peu onéreux.

### III.2.4.1 Inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes

Cette deuxième possibilité de classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

-une réaction anodique de dissolution du métal, par exemple



-une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :

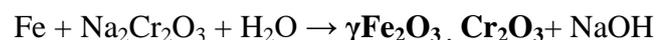
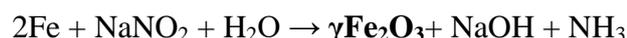


Ou :  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$  en milieu neutre ou alcalin

Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas des deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction anodique, il est appelé *inhibiteur anodique*. De la même façon, on distingue *des inhibiteurs cathodiques* et *des inhibiteurs mixtes*, ces derniers agissant à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique.

### III.2.4.2 Les inhibiteurs anodiques

Les produits les plus connus sont les *nitrites* et les *chromates*. Ils réagissent à l'anode pour former des films protecteurs selon les processus globaux suivants :



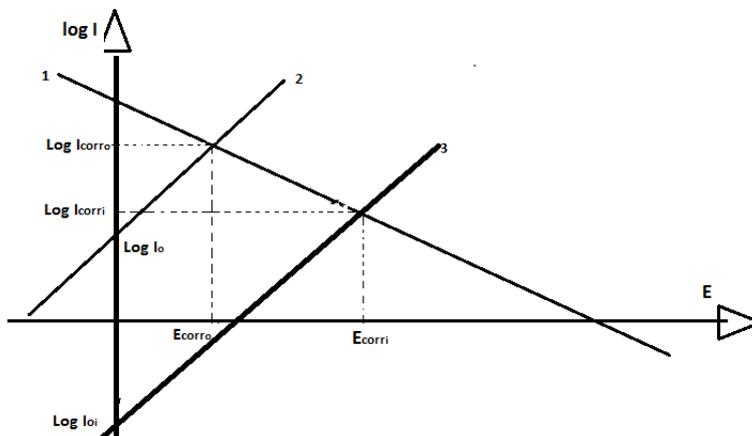
Ce sont des inhibiteurs passivants. La formation de la couche passive ne nécessite pas la présence d'oxygène dissous. Celui-ci est apporté par l'inhibiteur lui-même. De par leur mode d'action, ces inhibiteurs doivent être utilisés en dosage suffisant, de l'ordre de gramme par litre d'eau.

➤ **Mode d'action d'un inhibiteur anodique**

On admet dans ce qui suit que la courbe cathodique  $I=f(E)$  n'est pas modifiée en présence de l'inhibiteur. La modification de la courbe anodique repérée à partir des caractéristiques de la réaction redox : Peut se faire de différentes façons.



L'inhibiteur conserve la valeur de la pente de Tafel ( $dE/d\log i$ ) de la courbe anodique (mécanisme de dissolution inchangé) et le courant de la réaction redox est diminué : il un simple déplacement de la courbe anodique parallèlement à elle-même vers des valeurs de potentiels plus positives. Le résultat est une diminution du courant de corrosion (**figure 3.2**)



Courbe 1 : courbe cathodique en présence et en absence d'inhibiteur

Courbe 2 : courbe anodique en l'absence d'inhibiteur

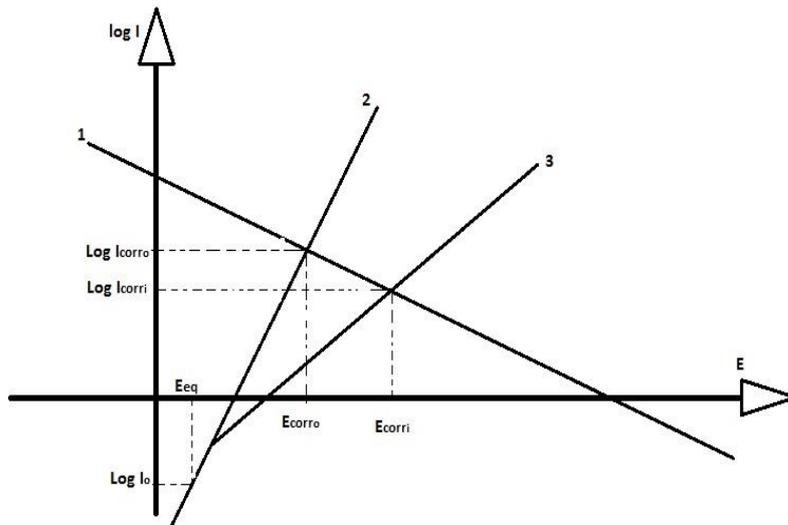
Courbe 3 : courbe anodique en présence d'inhibiteur

$E_{corr_0}$ ,  $I_{corr_0}$  : potentiel et courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur

$E_{corr_1}$ ,  $I_{corr_1}$  : potentiel et courant de corrosion en présence d'inhibiteur

**Figure III.3** Action d'un inhibiteur de corrosion anodique conservant le mécanisme réactionnel anodique (pentes de Tafel anodiques 2 et 3 identiques).

L'inhibiteur augmente la valeur de la pente de Tafel ( $dE/d\log i$ ) de la courbe anodique et conserve le courant d'échange de la réaction redox  $M^{n+}/M$ . Le résultat est encore une diminution du courant de corrosion, mais il y a eu modification du mécanisme de dissolution du métal en présence de l'inhibiteur.



Courbe 1 : courbe cathodique en présence et en absence d'inhibiteur

Courbe 2 : courbe anodique en l'absence d'inhibiteur

Courbe 3 : courbe anodique en présence d'inhibiteur

$E_{eq}$ ,  $I_0$  : potentiel d'équilibre et courant d'échange de la réaction  $Me^{n+} + né \rightarrow Me$  en l'absence et en présence d'inhibiteur

$E_{corro}$ ,  $I_{corro}$  : potentiel et courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur

$E_{corri}$ ,  $I_{corri}$  : potentiel et courant de corrosion en présence d'inhibiteur [1]

**Figure III.4** Action d'un inhibiteur de corrosion anodique modifiant le mécanisme réactionnel anodique (pentes de Tafel anodiques 2 et 3 différentes).

### ➤ Inconvénients

En cas de sous-dosage, il y a augmentation de la densité de courant de corrosion sur les anodes non protégées et risque de corrosions localisées par piqûres. On se trouve en effet dans une situation du type *grande cathode-petite anode*.

Du fait du dosage important nécessaire, et aussi du fait de la toxicité de ces produits pour l'environnement, leur emploi est limité au traitement des circuits théoriquement fermés.

**Tableau III.** Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document. **2 Précautions d'emploi d'inhibiteur anodique.**

INHIBITEUR ANODIQUE	DOSAGE D en ppm	Ph	OBSERVATIONS
Chromates	>500	5-10	Pitting si D <150 ppm-toxique
Nitrites	>500	8-9	Toxique, oxydable, corrosion Cu
Orthophosphates	>1000	>9	Corrosion GV à l'arrêt
polyphosphates	-	6,5-7,5	Nécessite la présence de Ca <sup>2+</sup> (ECS)
Silicates	-	6,5-8	ECS
Tannates	-	>8	Colore l'eau
Molybdates	>100	Neuter	-

En cas de contact avec l'air, les nitrites s'oxydent en nitrates et sont moins efficaces. Cette oxydation peut être également d'origine bactérienne.

Les chromates perdent leur efficacité en présence de matières réductrices. Il y a transformation du Cr (VI) en Cr (III) qui peut précipiter sous forme de produits colmatants.

➤ **Autres inhibiteurs anodiques**

D'autres produits réagissent également à l'anode pour former des films protecteurs :

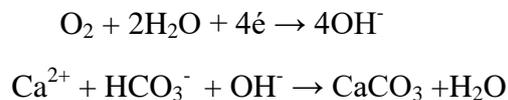
- Les silicates,
- Les phosphates, les polyphosphates,
- Les tannates,
- Les borates,
- Les molybdates, etc.

### III.24.3 Inhibiteurs cathodiques

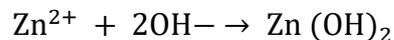
Les inhibiteurs cathodiques en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatifs.

#### III.3.6.1 Mode d'action d'un inhibiteur cathodique

Le mode d'action des inhibiteurs cathodiques est basé sur *une précipitation à la surface cathodique* d'un sel ou d'un hydroxyde, sous l'action des ions  $\text{OH}^-$ , produits par réduction de l'oxygène dissous lors de la réaction cathodique de corrosion. Cette précipitation a pour effet de stopper la réaction cathodique et la corrosion. Ainsi, *les ions bicarbonate de l'eau* peuvent être considérés comme des inhibiteurs cathodiques si l'alcalinisation au voisinage de la cathode par production d'ions  $\text{OH}^-$  permet la précipitation de *carbonate de calcium* et la formation d'une couche protectrice fine et bien cristallisée selon les réactions :



Cependant, en pratique, cette réaction est difficile à contrôler et on préfère l'emploi d'un inhibiteur. L'inhibiteur cathodique le plus utilisé est *l'ion zinc*, introduit généralement sous forme d'un sel de ce métal. La précipitation cathodique se fait sous forme d'un hydroxyde plus ou moins complexe :



Les inhibiteurs cathodiques du fait de leur mode d'action, sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques, car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée, même si, en cas de sous dosage, la densité du courant de corrosion cathodique augmente. Il y aura corrosion bien entendu, mais pas plus qu'en absence d'inhibiteur.

En pratique, les sels de zinc ne sont pas utilisés seuls, mais en association avec d'autres inhibiteurs de corrosion et d'entartrage[12].

#### ➤ Précautions à prendre

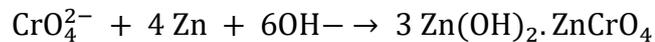
- Tout d'abord, il faut veiller à ce que le zinc ne précipite pas lors de son introduction dans l'eau, sous l'effet d'une alcalinité trop élevée. Aussi, une régulation du pH de l'eau du circuit est souvent nécessaire. La fourchette de pH souhaitable est déterminée selon le mélange d'inhibiteurs réalisé.
- Du fait d'une consommation cathodique du sel de zinc, un dosage initial plus important est généralement nécessaire.
- Un dosage d'entretien pour maintenir dans l'eau du circuit une teneur en ions zinc de l'ordre de 1 à 2 ppm est ensuite suffisant pour maintenir le film protecteur.

- Selon les associations réalisées, un traitement biocide complémentaire peut être recommandé.

### III.2.4.3 Mélanges d'inhibiteurs

#### 1) Chromates – zinc

En conjonction avec le chromate, l'ion zinc donne (historiquement) l'inhibiteur de corrosion qui fut le plus communément employé pour le traitement des circuits de refroidissement semi-ouverts. Cette combinaison donne une excellente protection anti-corrosive, à un coût économique acceptable. Il est de pratique courante, pour un nouvel inhibiteur, d'être comparé au chromate-zinc en performance et en coût. Les mélanges zinc-chromates donnent de l'inhibition cathodique. L'un des mécanismes proposés, en alternative avec les mécanismes indépendants à chaque composé, est le suivant :



*Cehydroxychromate de zinc* forme un film protecteur meilleur que celui donné par l'hydroxyde de zinc. Cependant :

- Un contrôle rigoureux du pH est nécessaire,
- Le rejet du chrome VI est interdit, un traitement des rejets est nécessaire.

#### 2) Polyphosphates-zinc

Associés à des polyphosphates, les sels de zinc peuvent former sur les surfaces cathodiques des dépôts protecteurs à base de complexes phosphates-zinc, comme par exemple la scholzite (phosphate double de zinc et de calcium) :  $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . [14]

Notons que :

- La régulation de pH est toujours nécessaire,
- Les polyphosphates s'hydrolysent à partir de 60°C et peuvent former les dépôts entartrants avec les sels de calcium,
- Ils peuvent servir de nourriture aux bactéries : un traitement biocide supplémentaire est recommandé.

Les polyphosphates sont actuellement remplacés par des phosphonates ou des polymères dispersants, plus résistants à la température, qui stabilisent le zinc et permettent une régulation du pH moins sévère.

### III.3 Méthodes actives

#### III.3.1 Protection cathodique et passivation anodique

Les méthodes de protection électrochimique des matériaux métalliques exposés à des milieux électrolytiques aqueux continus consistent à éviter ou réduire vitesse de corrosion en jouant sur le niveau de potentiel en tout point de l'interface métal –milieu soumis au risque de corrosion. Quand elles être appliquées industriellement, ces méthodes s'avèrent généralement peu coûteuses et efficaces sur une longue durée.

La méthode de loin la plus employée est la *protection cathodique* qui provoque l'abaissement du potentiel électrochimique du métal jusqu'à un niveau suffisant, parfois limité par des effets secondaires nuisibles. Cet abaissement de potentiel est assuré par le couplage électrique de l'ouvrage à protéger avec des anodes galvaniques (ou sacrificielles) constituées en matériau moins noble (systèmes galvaniques) ou par l'injection d'un courant électrique continu (systèmes à courant imposé). Ses applications industrielles principales concernent les canalisations enterrées ou immergées, les réservoirs enterrés, les intérieurs de capacités, en association avec une protection passive par systèmes de peintures ou revêtements spéciaux. Elle est aussi très largement utilisée en milieu marin : protection des navires bouées, ouvrage portuaires (en association avec un système de peintures) ou plates-formes offshore (généralement non revêtues sur la majorité de leur surface)[15].

La protection (ou passivation) anodique consiste à augmenter le potentiel d'un matériau métallique pour le porter à un niveau de passivité stable dans le milieu environnant. Cette technique délicate dans son principe même, n'est utilisée que dans certains milieux chimiques particuliers.

En se basant sur la norme ISO 8044 « Corrosion des métaux et alliage-terme principaux et définitions » :

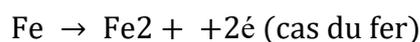
- La *protection électrochimique* est une technique de protection contre la corrosion obtenue par contrôle électrique du potentiel de corrosion.
- La *protection cathodique* est une corrosion électrochimique obtenue *par diminution* du potentiel de corrosion à un niveau pour lequel la vitesse de corrosion du métal est réduite de façon significative.
- La *protection anodique* est une protection électrochimique obtenue *par augmentation* du potentiel de corrosion jusqu'à une valeur correspondant à l'état passif.
- La *protection galvanique* est une protection électrochimique pour laquelle le courant électrique est fourni par une pile de corrosion obtenue en reliant une électrode auxiliaire au métal à protéger. La protection galvanique est le plus souvent une protection cathodique (avec anodes dite galvaniques ou sacrificielles), mais elle peut être parfois une protection anodique[16].
- La *protection par courant imposé* est une protection électrochimique pour laquelle le courant de protection est fourni par une source extérieure d'énergie électrique (en courant continu). On parle aussi de protection par système énergisés. La protection

par courant imposé est le plus souvent une protection cathodique (avec anodes dites déversoirs ou lits d'anodes) mais elle peut être parfois une protection anodique.

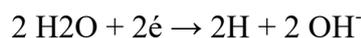
- La *protection par drainage électrique* est une protection électrochimique contre la corrosion par courant vagabonds réalisée par drainage de ces courants hors de l'objet métallique[12].

La protection cathodique est principalement utilisée pour les aciers non alliés (par exemple 34CrMo4). Dans un certain nombre d'applications, l'économie est optimale quand cette protection active est associée à une protection passive, sous la forme d'un revêtement de la surface à protéger. C'est le cas des canalisations enterrées ou immergées et des réservoirs enterrés. Dans d'autres cas, le coût minimal est obtenu sans application de revêtement : c'est le cas des plates-formes offshore. Pour tous ces ouvrages, l'utilisation de l'acier dans les conditions de durabilité et de fiabilité élevées indispensables pour une exploitation rentable ne peut être assurée que par la mise en œuvre de la protection cathodique.

L'abaissement du potentiel électrochimique métal-électrolyte (par rapport au potentiel de corrosion libre) par l'entrée d'un courant continu de l'électrolyte vers le métal a pour effet de réduire, voire d'annuler, la vitesse de la réaction anodique d'oxydation, donc la corrosion :



Et d'augmenter celle des réactions cathodiques de réduction des espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse :



Ce qui produit une alcalinisation de la solution à proximité de la surface et, éventuellement, une libération d'hydrogène moléculaire par recombinaison de l'hydrogène atomique.

Aussi il y a des *revêtements associés à la protection cathodique*. Les revêtements concernés peuvent répondre à l'un des objectifs suivants[17] :

- Protection passive contre la corrosion secondée par une protection active (cathodique) qui a pour objet d'empêcher la corrosion aux zones où le revêtement endommagé laisse le métal exposé à l'électrolyte agressif.
- Protection complémentaire à la protection cathodique (considérée comme le système de protection principal) afin de remplir l'un des rôles suivants :
  - Limiter la consommation de courant,
  - Assurer une polarisation plus rapide,
  - Assurer une portée de la protection cathodique dans des zones à géométrie complexe,
  - Assurer une meilleure répartition du courant sur la structure,

- Réduire le coût global de la protection.

Il est indispensable que le système de revêtements ou de peintures utilisé soit compatible avec la protection cathodique. Un risque de cloquage ou de perte d'adhérence dû notamment à l'alcalinisation du milieu et au dégagement d'hydrogène est encouru en fonction des niveaux de potentiel atteints.

## Références Bibliographiques

- [1] D. LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses polytechnique, (2003)
- [2] H. BENSABRA, Corrosion et protection des métaux polycopie (2016).
- [3] J. SARRAZIN, M. VERDAGIR, l'oxydo-réduction, Edition Ellipses, (1991).
- [4] G. BERANGER, H. MAZILE, Edition Lavoisier, Corrosion et anti-corrosion, (2002).
- [5] P. SARRAZIN, A. GALERIE, J. FOUTIER, Les mécanismes dans la corrosion sèche des métaux EDP : Sciences, (2003)
- [6] B. NORMAND, N. PBERE, C. RICHARD, M. WERY, Presses polytechnique Prévention et lutte contre la corrosion des métaux, (2004)
- [7] E. STANSBURY, R. A. BUCHANANY, Fundamentals of electrochemical corrosion ASM, International, Ohio, (2000)
- [8] G. L. CROLET, G. BERANGER, Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, techniques de L'Ingénieur, Référence M150, (1998)
- [9] Y. L. KUZNETSOV, J. G. N. THOMAS, Organic inhibitor of corrosion of metals, Plenum Press, (1996)
- [10] F. MIOMANDRE SCULLY, Electrochimie des concepts aux applications, Edition Dunod, (2009)
- [11] C. LEFROU, P. FABRY, J. G. POINGET, L'Electrochimie fondamentaux au exercices corrigés, Edition Ellipses (1984)
- [12] G. BERANGER, D. DABOSI, Corrosion et protection des métaux, Edition cours Toulouse (1982)
- [13] D. NADIR, R. RABAH ; « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion » ; Livre Edition : 1.03.4278 (2004)
- [14] K. E. HEUSLER, D. LANDOLT, S. TRASATTI, « Electrochemical corrosion nomenclature », Pure and Appl. Chem. Vol. 61, (1989)

- [15] INGRID, MILOSEV; GREGOR , ZERJAV, "Carboxylic Acids as Corrosion inhibitors for Cu, Zn and Brasses in Simulated Urban Areas," International Journal of Electrochemical Science, ( 2014)
- [16] MARTIN, R; DOUGHERTY, J; FRENCH, E, "Corrosion and its Inhibition in Oil and Gas," NACE International, ( 1993).
- [17] THOMAS, J G; JARMAN, R. A., Corrosion Control, Oxford: Butterworths Heinemann, (1994).

