

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
.....
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de DJILLALI LIABES de Sidi Bel Abbas
Faculté de Technologie



Polycopie « CORROSION »

Cours et exercices

Rédiger par :

M. DRA Rafik El Arslene (Maitre de conférences -B)

TABLE DES MATIERES

PREFACE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1. GENERALITE SUR LE PHENOMENE DE CORROSION	2
1.1. Définition.....	2
1.2. Classification de la corrosion.....	2
1.3. Les différents modes de corrosion.....	2
1.4. Différents types d'oxydes issus lors de la corrosion de l'acier.....	4
1.5. Morphologie de la corrosion.....	4
1.6. Facteurs de corrosion.....	10
CHAPITRE 2. ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE	11
2.1. Tracé des diagrammes E-pH.....	11
2.2. Les trois domaines du diagramme.....	11
2.3. Diagramme E-pH du fer.....	11
2.4. Potentiel d'électrode.....	13
2.4.1. Potentiel d'équilibre.....	13
2.4.2. Potentiel de corrosion (ou de dissolution).....	16
2.5. Etude des surtensions d'électrode.....	16
CHAPITRE 3. MESURES ELECTROCHIMIQUES	26
3.1. Techniques non stationnaires.....	26
3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	26
3.2.1. Principe de la méthode.....	26
3.2.2. Circuit équivalent.....	28
CHAPITRE 4. PROTECTION CONTRE LA CORROSION	36
4.1. Les méthodes de protection des métaux contre la corrosion.....	36

4.1.1. Les revêtements courants.....	38
4.1.2. Les revêtements chimiques	39
4.2. Les revêtements par voie thermique (métallisation).....	39
4.3. Les revêtements par dépôt électrolytique.....	41
4.4. Protection anodique.....	41
4.5. Protection cathodique.....	42
4.6. Les inhibiteurs de corrosion.....	44
EXERCICES	58
REFERENCES	79

Préface

Ce cours a été écrit principalement pour l'enseignement de la théorie et de la technologie de la corrosion pour les étudiants de troisième année dans les filières de génie des procédés, et industries pétrochimiques. Ce polycopie est également utilisé par d'autres écoles supérieures et dans l'industrie comme guide et source de référence pour les ingénieurs dans le but de résoudre des problèmes de conception où la corrosion est peut-être un facteur. Au cours des dernières décennies, les progrès dans le développement de matériaux capable de résister à la corrosion ont été importants. Il y a eu des développements importants dans les nouveaux aciers inoxydables, les aciers faiblement allié à haute résistance, les superalliages et en protection par revêtements. Ce manuel devrait se révéler une source d'information clé concernant de nombreux aspects de dommages de la corrosion, de la détection et suivi de prévention et de contrôle.

Bien qu'un seul auteur apparaît sur la couverture, ce manuel est en effet le résultat d'efforts cumulés de plusieurs générations de scientifiques dans le but de comprendre et de prévenir les effets de la corrosion, l'un des ennemis les plus constants des entreprises.

Ce travail s'articule sur quatre chapitres. Le premier sera consacré à une présentation générale sur la corrosion. Nous décrivons brièvement la définition, la classification, les différents modes, la morphologie et les facteurs de corrosion. Dans le deuxième chapitre, nous présentons une étude thermodynamique et cinétique d'électrode et le potentiel d'électrode qui sera suivie par troisième chapitre sur les mesures électrochimiques. Le dernier chapitre traite les méthodes de protection contre la corrosion qui fournissent les éléments pour comprendre les revêtements protecteurs, la protection cathodique et anodique et les inhibiteurs de corrosion. A la fin, une série d'exercices clôturent cette polycopie.

La préparation du manuscrit a été soutenue par un certain nombre de personnes, je tiens à remercier tous pour leur gentillesse et leur aide. En particulier, je vais profiter de l'occasion pour exprimer mes remerciements à ma femme, qui m'a soutenu et le reste de ma famille pour leur patience et leur compréhension.

Rafik El arslene DRA

INTRODUCTION

La corrosion est un phénomène universel, responsable de l'altération et de la destruction de la plupart des matériaux naturels ou élaborés. La plupart des matériaux ont une interaction plus ou moins prononcée avec un grand nombre de milieux ambiants. Cette interaction altère souvent l'utilité du matériau en raison de la détérioration de ses propriétés mécaniques telles que la ductilité et la résistance ou encore son apparence ce qui entraîne des conséquences fâcheuses. Tout se corrode et tout milieu peut être corrosif suivant le matériau considéré.

Un regard autour de soi permet de voir la corrosion à l'œuvre. L'automobile et la ferronnerie architecturale en sont des exemples probants. Mais la corrosion se trouve aussi sur les ponts, elle s'extériorise dans les usines de traitement de l'eau etc.

La corrosion peut être parfois bénéfique comme celle des matériaux biodégradables utilisés dans la fabrication des emballages, la corrosion sert alors à l'environnement lorsque ces emballages sont laissés dans la nature par insouciance.

La corrosion ne s'étudie pas isolément, car elle fait intervenir plusieurs principes rattachés à la chimie, à l'électrochimie, à la métallurgie, à la physique et à la thermodynamique. Toutes ces sciences sont nécessaires pour comprendre totalement ce phénomène. Ainsi la corrosion est l'affaire de chacun, quelle que soit sa formation.

Les mécanismes de détérioration ne sont pas les mêmes pour les trois types de matériaux:

- Dans les métaux, il se produit une perte effective de matière soit par dissolution (corrosion), soit par formation d'une pellicule ou d'une croûte non métallique (oxydation). Les métaux ont tendance à retourner à leur état d'origine de minerai, plus stable par rapport au milieu considéré.
- Les céramiques sont relativement résistantes à la détérioration, qui se produit habituellement à température élevée ou dans un milieu ambiant extrême; ce procédé est fréquemment appelé corrosion.
- Quant aux polymères on parle plutôt de dégradation car les mécanismes et les conséquences de leur détérioration diffèrent de ceux des métaux et des céramiques.

1. GENERALITE SUR LE PHENOMENE DE CORROSION.

1.1. Définition

Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés, entraînée par une interaction physicochimique sous forme d'une réaction inter faciale irréversible du matériau avec son environnement.

La corrosion peut également être définie comme étant un processus de dégradation ou de détérioration des propriétés d'usage que peut subir un métal ou un alliage, sous l'effet des actions chimiques, électrochimiques ou biologiques. En générale, on a affaire au retour du métal à son état original de minerai.

1.2. Classification de la corrosion

La corrosion se développe selon deux processus:

- La corrosion sèche.
- La corrosion humide.

1.2.1. La corrosion sèche

La dégradation des matériaux existe lorsque ceux-ci sont en contact avec des gaz à des températures où toute trace d'humidité a disparu. Ce phénomène joue un rôle très important dans les appareils qui fonctionnent à haute température.

1.2.2. La corrosion humide

C'est la plus répandue, elle se manifeste dans le couple métal / fluide, exemple la dégradation du matériau organique et du béton.

1.3. Les différents modes de corrosion

Il existe plusieurs modes d'agressivité parmi lesquels on distingue:

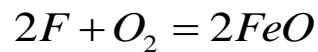
- La corrosion chimique
- La corrosion électrochimique
- La corrosion biochimique (la bio corrosion)
- La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique

1.3.1. La corrosion chimique

Elle se manifeste par une attaque directe du métal lorsqu'il est en contact avec des solutions non électrolytiques ou avec des gaz secs. Au cours de cette corrosion l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se produisent en un seul acte.

L'action de l'oxygène reste l'exemple typique de la corrosion chimique.

Exemple :



1.3.2. La corrosion électrochimique

Elle résulte des hétérogénéités de la structure métallique ou du milieu agressif. Elle se traduit par un transfert électrochimique entre un métal et une solution aqueuse à son contact (Figure 1.1.).

Ainsi, la corrosion électrochimique implique la réunion des conditions suivantes :

- existence d'une dissymétrie physique ou chimique dans le système métal/solution.
- Présence d'un milieu conducteur.
- Circulation d'un courant électrique.

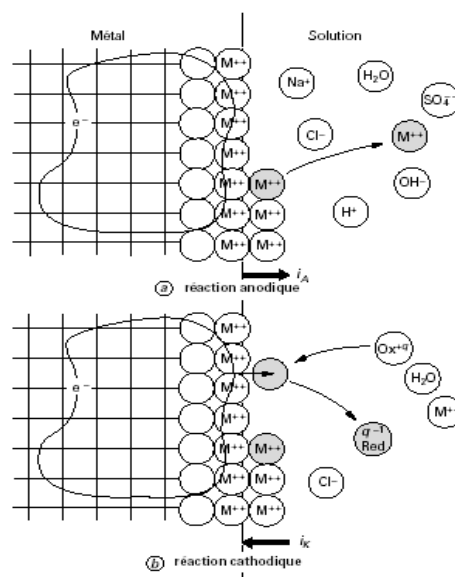


Figure 1.1. Structure atomique et électrique de l'interface Métal – solution.

1.3.3. La corrosion biochimique (la bio corrosion)

La corrosion biochimique peut être définie comme un phénomène dans lequel les bactéries jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant un terrain favorable à son établissement.

En effet on peut considérer que les bactéries ne jouent qu'un rôle d'accélérateur de la corrosion électrochimique en empêchant la polarisation de se produire par:

- Fixation de l'hydrogène cathodique (bactéries sulfato-réductrices).
- Transformation de sels ferreux en hydroxyde ferrique (ferro-bactéries).

1.3.4. La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique

Ce type de corrosion englobe les usures faisant intervenir les contraintes comme caractéristiques mécaniques des matériaux. Elle a souvent lieu lorsque le matériau est en présence d'une sollicitation mécanique extérieure ou intérieure tels que les frottements, l'érosion, l'abrasion, les vibrations....etc.

1.4. Différents types d'oxydes issus lors de la corrosion de l'acier

Lors de la dégradation de l'acier, différents produits de corrosion (lépidocrocite, goethite, magnétite) sont susceptibles de se former. Les dépôts de produits de corrosion formés peuvent jouer un rôle actif de barrière plus ou moins efficace selon leur nature. Cependant, ces couches sont minces, pas toujours homogènes dans leur épaisseur, et leur nature change dès lors qu'elles sont extraites du milieu dans lequel elles se sont formées.

1.5. Morphologie de la corrosion

Selon la nature de l'attaque, la corrosion peut présenter des aspects très divers regroupés en deux grandes familles:

- la corrosion uniforme ou généralisée.
- La corrosion localisée.

1.5.1. La corrosion uniforme ou généralisée

C'est la forme la plus classique de corrosion, mais pas toujours la plus importante en termes économiques ou sécuritaires. La corrosion uniforme(Figure 1.2.) se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent

uniformément sur toute la surface considérée. Elle se traduit en diminution d'épaisseur par unité de temps (ou en perte de poids par unité de surface, et par unité de temps) si les produits de corrosion sont solubles, ou par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas. La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée par un choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique.

Ce type de corrosion peut être détecté longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de l'équipement ou de la structure.

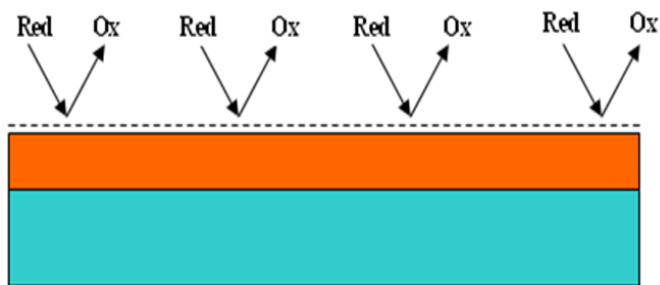


Figure 1.2. Corrosion uniforme.

1.5.2. La corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique (Figure 1.3.).

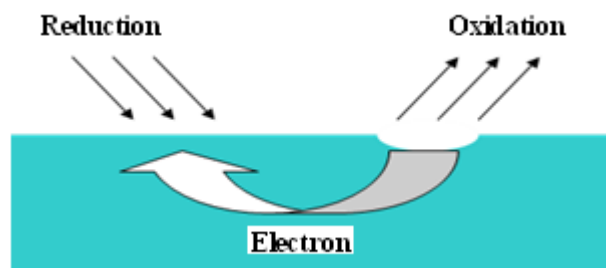


Figure 1.3. Corrosion localisée.

On distingue plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser comme suit (Figure 1.4.):

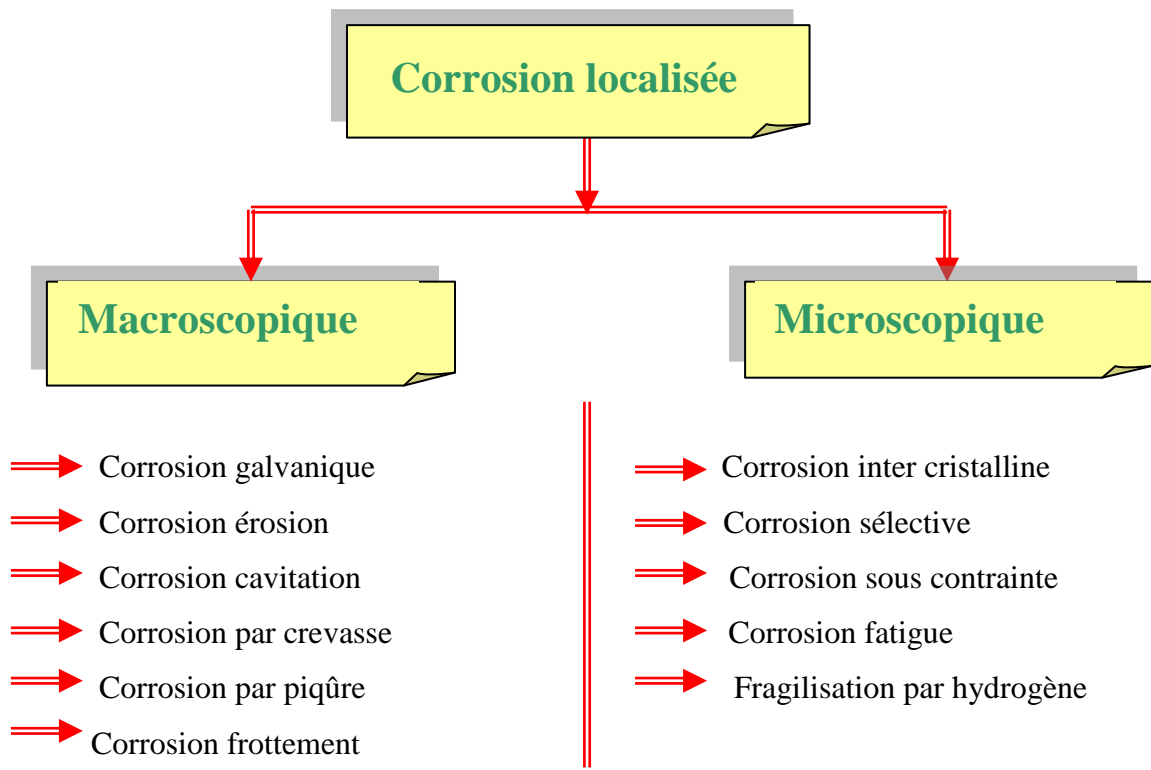


Figure 1.4. Les différents types de la corrosion localisée.

a) Corrosion Galvanique

La corrosion galvanique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux (Figure 1.5.) ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur : on utilise aussi le terme de bimétallisme. Dans chaque solution, il est possible d'établir une série galvanique, c'est-à-dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel mesuré. Lors d'un couplage entre deux métaux ou alliages différents, il va s'établir un courant électronique entre eux résultant du court-circuit formé. On observe généralement un accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble et diminution ou suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble. La différence de potentiel indique le sens de la menace, mais pas son ampleur, ce n'est donc pas le seul facteur à prendre en compte. La conduction électrique du milieu, la température sont aussi des facteurs importants.

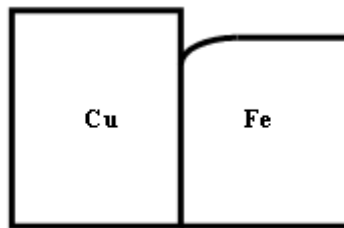


Figure 1.5. Corrosion galvanique.

b) Corrosion érosion/abrasion/cavitation

Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. L'aspect mécanique du mouvement est important et les phénomènes de frottement et d'usure peuvent intervenir. On a apparition de sillons, vallées, surfaces ondulées, trous..., ayant un aspect directionnel caractérisé (queue de comète, sabot d'un cheval...). La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb...) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).

c) Corrosion Caverneuse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, ...). La corrosion caverneuse se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film passif, car ces films sont instables en présence de concentrations élevées en Cl^- et H^+ . Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité. La réaction de dissolution dans la crevasse est alors favorisée et la réaction de réduction de l'oxygène se localise sur les surfaces proches de la crevasse.

d) Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. Les solutions les plus agressives contiennent des

chlorures, bromures, hypochlorites. Les iodures et les fluorures sont beaucoup moins actifs. La présence de sulfures et d' H_2S exacerbe les problèmes de corrosion par piqûres en abaissant systématiquement les critères de résistance. La présence d'un cation oxydant (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , ...) permet la formation des piqûres même en absence d'oxygène. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par piqûres, mais d'autres métaux comme le fer passif, le chrome, le cobalt, l'aluminium, le cuivre... et leurs alliages y sont aussi sensibles.

e) Corrosion frottement (tribo-corrosion)

La corrosion frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression. Ce mouvement relatif peut être très faible (petits débattements de l'ordre de quelques micromètres). En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribo-corrosion.

f) Corrosion inter-granulaire

Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué (figure 1.6.). L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants. Par exemple, de petites quantités de fer dans l'aluminium (métal dans lequel la solubilité du fer est faible), vont ségréger au niveau des joints de grains et peuvent provoquer la corrosion inter-granulaire (La corrosion feuilletante des alliages d'aluminium laminés se développe dans la plupart des cas de façon inter-granulaire). Mais l'exemple le plus important est lié à la déchromisation aux joints de grains des aciers inoxydables.

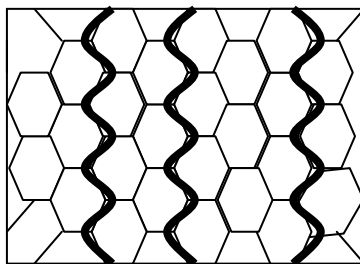


Figure 1.6.Corrosion inter granulaire.

g) Corrosion sélective

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé. La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton (ex. 70% Cu -30% Zn) est l'exemple le plus connu. Autres vocables utilisés : dénickséisation pour les alliages Cu-Ni, désaluminisation pour les bronzes d'aluminium, graphitisation pour les fontes grises, etc.

h) Corrosion sous contrainte mécanique (C.S.C.)

Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. Ce sont les contraintes de tension, d'où le nom donné parfois à ce mode de corrosion, qui sont dangereuses ; les contraintes de compression exerçant au contraire une action protectrice. La corrosion sous contrainte mécanique (CSC) se produit la plupart du temps dans des milieux peu ou non agressifs à l'égard du métal ou de l'alliage en l'absence de toute contrainte (par exemple eau et vapeur à haute température pour les aciers inoxydables austénitiques). Cette forme de corrosion est de grande importance du point de vue pratique : elle constitue un risque permanent dans de nombreuses installations industrielles, tant sur le plan des incidences économiques que sur les aspects sécuritaires (personnel, fiabilité des équipements, respect de l'environnement).

i) Corrosion fatigue

La corrosion-fatigue se distingue de la CSC par le fait que les contraintes appliquées ne sont plus statiques, mais cycliques (efforts périodiques alternés). La teneur en oxygène du milieu, sa température, son acidité, sa composition ont une grande influence sur la sensibilité d'un matériau à ce mode de corrosion. Quoiqu'il n'y ait pas de relation directe entre la sensibilité à ce type de corrosion et les caractéristiques mécaniques du matériau, les alliages à haute résistance mécanique sont souvent les plus sensibles.

j) Fragilisation par l'hydrogène

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal avec chute catastrophique de ses propriétés mécaniques. Ces atomes d'hydrogène ont pour origine: l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique. Une fois qu'il a pénétré dans le réseau, l'atome d'hydrogène peut provoquer plusieurs types de dégâts:

- Précipitation sous forme d'hydrures : c'est le cas du titane et d'autres métaux très réactifs vis-à-vis de l'hydrogène (Ta, Zr, V, ...).
- Recombinaison sous forme d'hydrogène moléculaire : lorsque le métal présente des défauts macroscopiques ou microscopiques, les atomes d'hydrogène peuvent s'y recombinaison. On peut alors atteindre des pressions considérables qui conduisent à des cloques, des boursouflures, des cohésions en "marches d'escalier" ou même des éclatements (hydrogenblistering).
- Fragilisation (hydrogenembrittlement) : par interaction avec les dislocations du réseau, les atomes d'hydrogène entraînent une diminution importante de la capacité de déformation plastique du métal qui devient fragile. La rupture différée des aciers en est l'exemple le plus classique.

1.6. Facteurs de corrosion

La tenue à la corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système métal / environnement. Vu la diversité des facteurs de la corrosion on peut les résumer dans le tableau 1.1.:

Tableau 1.1. Les différents facteurs de corrosion.

Facteurs liés au matériau	Facteurs liés à la surface	Facteurs liés au milieu
- Composition - Structure cristallographique - Taille du grain - Texture (celle de la surface est différente à celle de l'intérieur) - Etat de déformation - Contrainte résiduelle - Gradient thermique - Appauvrissement ou enrichissement (précipité) aux joints des grains et/ou dans les zones voisines	- Orientation des grains - Film superficiel - Composition de la surface - Précipités et inclusion émergeant en surface - Rugosité - Ségrégation inter granulaire	- Composition - Tenue en O ₂ - Différence d'aération - pH du milieu - Température - Cycle thermique - Gradient thermique - Agitation et écoulement - Contraintes appliquées statique et dynamique - Bactéries - Complexant - Irradiation

2. ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE ÉLECTROCHIMIQUE

2.1. Tracé des diagrammes E-pH

L'étude thermodynamique de la corrosion humide s'effectue avec les diagrammes E-pH, tracés avec :

- les concentrations des espèces solubles étant prises égales à 10^{-6} mol L⁻¹ (concentration faible pour traduire l'apparition de corrosion)
- les phases condensées (hydroxydes, oxydes...) envisagées étant les plus stables et assurent une protection du métal contre l'agression de la solution aqueuse

2.2. Les trois domaines du diagramme

On peut mettre en évidence trois domaines:

- **domaine de la corrosion** : c'est la région E-pH où le métal se trouve sous forme ionique (à la concentration de 10^{-6} mol L⁻¹). Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble.
- **domaine d'immunité** : c'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal. La corrosion étant impossible thermodynamiquement ne peut donc pas se produire (la cinétique n'intervient pas dans ce cas).
- **domaine de passivité** : c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur. On voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal.

2.3. Diagramme E-pH du fer

Les nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent du pH de la solution. Pourbaix a établi des diagrammes potentiel-pH qui délimitent différents domaines (Figure 2.1.):

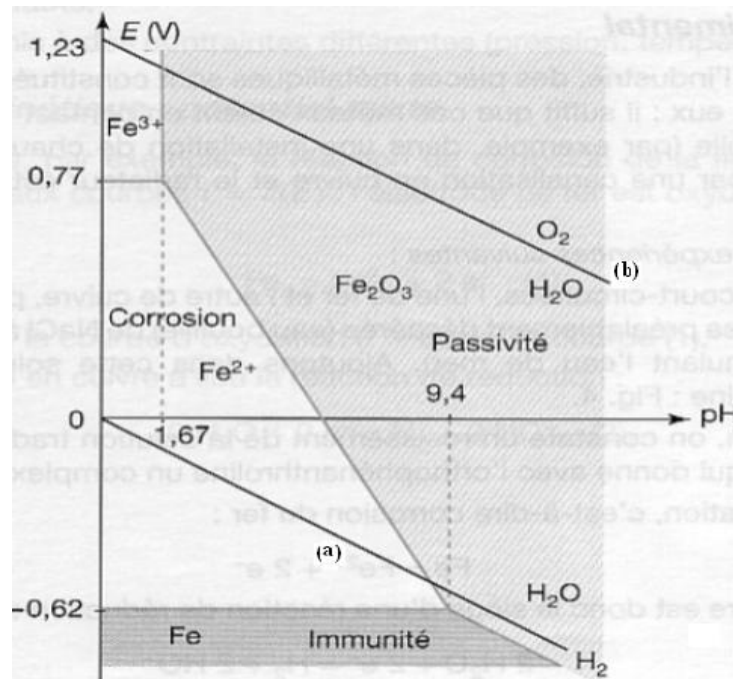


Figure 2.1. Diagramme potentiel - pH de Pourbaix

- **Corrosion** : elle a lieu surtout en milieu acide ou neutre, le métal est corrodé, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble. Les formes d'oxydation du métal sont des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

- **Passivité** : le métal est susceptible de passiver. Le produit de corrosion est un solide insoluble susceptible de protéger le métal. La passivation du métal ne peut pas être observée si le produit solide de la corrosion n'isole pas parfaitement le métal du réactif. Eventuellement les formes d'oxydation du fer sont des oxydes (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) qui peuvent être protecteurs.

- **Immunité** : domaine de stabilité du métal pour des potentiels négatifs, le métal est stable vis-à-vis du réactif (aucune réaction n'est thermodynamiquement possible). La concentration molaire volumique des ions en équilibres y est inférieure à une valeur déterminée.

Pour utiliser avec profit ces diagrammes, on doit bien connaître les conditions dans lesquelles ils sont valables. Ces diagrammes sont établis par le calcul, à partir des données de la thermodynamique, ils font intervenir toutes les réactions auxquelles peuvent

participer tous les composés susceptibles de se former. Ils sont établis à 25°C pour les corps supposés purs et ne sont donc pas applicables aux alliages. Le réactif est de l'eau pure. On admet que le métal est corrodable si la quantité qui peut être dissoute dans l'eau est au moins à 10^{-6} at g/L (0,06 mg/L pour le fer).

Le pH indiqué en abscisse des diagrammes est celui qui existe au contact de la surface métallique. Ces diagrammes sont utilisés en particulier pour tout ce qui concerne la protection électrochimique du fer.

Le diagramme de Pourbaix représenté sur la figure indique qu'au-dessous de la droite (a), l'eau se décompose avec un dégagement d'hydrogène, avec un dégagement d'oxygène au-dessus de la droite (b) entre les droites (a) et (b), l'eau est thermodynamiquement stable.

2.4. Potentiel d'électrode

Lorsqu'un métal est plongé dans une solution d'électrolyte, il se comporte comme une électrode. Il se dissout sous forme de particules chargées positivement et reçoit en échange autant de charges négatives qui modifient son potentiel électrique. Selon la nature de la solution, le potentiel que peut prendre le métal est de deux sortes:

- ✓ Potentiel d'équilibre
- ✓ Potentiel de corrosion (ou de dissolution)

2.4.1. Potentiel d'équilibre

Le potentiel d'équilibre est le potentiel d'un métal plongé dans une solution non corrosive contenant ses ions métalliques (solution de l'un de ses sels). Ce potentiel est une grandeur thermodynamique et il est indépendant du temps. Sa valeur est obtenue en appliquant la loi de Nernst au système redox considéré. De façon générale:



Le potentiel du métal M est donné par l'équation (2.1):

$$E_M = E^0_{M/M^{n+}} + \frac{RT}{nF} \ln[M^{n+}] \quad (2.1)$$

Avec:

$E_{M/M}^0$: Potentiel standard ;

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température ;

n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction ;

F : Constante de Faraday ($F = 96500$ coulombs) ;

$[M^{n+}]$: Concentration de l'ion M^{n+} dans la solution.

Les tensions de cellule mesurées ne représentent que des différences de potentiel électrique. Il est donc utile de fixer un point de référence (ou cellule de référence) auquel peuvent être comparées d'autres demi cellules. La cellule de référence choisie est généralement l'électrode d'hydrogène standard (Figure 2.2.).

Elle se compose d'une électrode de platine inerte baignant dans une solution d'ions H^+ à 1,0M saturé d'hydrogène insufflé dans la solution à une pression de $1,013 \cdot 10^5$ Pa et à une température de $25^\circ C$. Le platine qui ne participe pas à la réaction électrochimique, sert uniquement de surface sur laquelle peuvent s'oxyder les atomes d'hydrogène où peuvent se réduire les ions d'hydrogène. La série des potentiels standards d'équilibre, présentée au tableau 2.1., résulte du couplage de l'électrode d'hydrogène standard (Figure 2.2.) à des demie-cellules standard de divers métaux et de leur classement selon la tension mesurée. Les métaux qui se trouvent en haut du tableau (tel que l'or et le platine) sont des métaux nobles, c'est à dire chimiquement inerte. Plus un métal est situé près du bas du tableau, plus il est actif, ou susceptible de s'oxyder (tels le sodium et le potassium).

Tableau 2.1. Série de potentiel d'équilibre par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

	Métal	Réaction	Potentiel (V)
↑ Inertie croissante (cathodique)	(Extrémité noble)		
	Or	$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3 e^-$	+1,420
	Platine	$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2 e^-$	+1,190
	Argent	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + 1 e^-$	+0,800
	Fer	$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1 e^-$	+0,771
	Cuivre	$Cu \rightleftharpoons Cu^+ + 1 e^-$	+0,522
	Cuivre	$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2 e^-$	+0,345
	Hydrogène	$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 1 e^-$	0,000
	Plomb	$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2 e^-$	-0,126
	Etain	$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2 e^-$	-0,136
↓ Réactivité croissante (anodique)	Nickel	$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2 e^-$	-0,250
	Cobalt	$Co \rightleftharpoons Co^{2+} + 2 e^-$	-0,277
	Cadmium	$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2 e^-$	-0,402
	Fer	$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2 e^-$	-0,440
	Chrome	$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3 e^-$	-0,744
	Zinc	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2 e^-$	-0,762
	Manganèse	$Mn \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2 e^-$	-1,050
	Aluminium	$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 2 e^-$	-1,670
	Béryllium	$Be \rightleftharpoons Be^{2+} + 2 e^-$	-1,700
	Magnésium	$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 e^-$	-2,340
Sodium	$Na \rightleftharpoons Na^+ + 2 e^-$	-2,712	
Potassium	$K \rightleftharpoons K^+ + 1 e^-$	-2,924	
	(Extrémité active)		

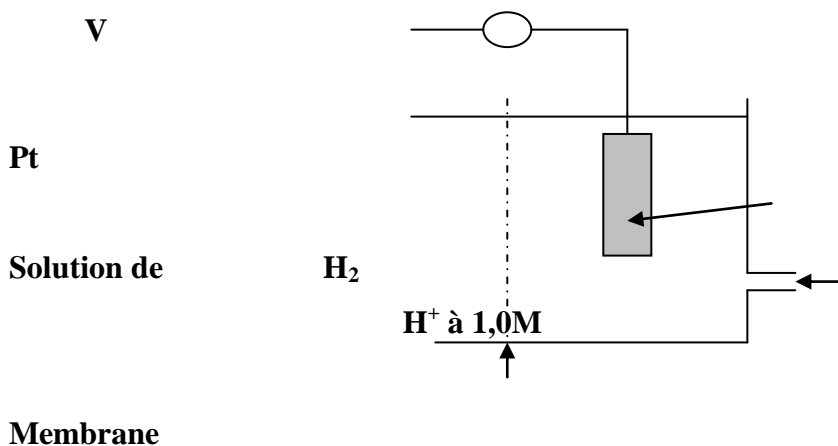


Figure 2.2. Demi-cellule d'hydrogène standard servant de cellule de référence.

2.4.2. Potentiel de corrosion (ou de dissolution)

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte quelconque, des ions métalliques vont passer en solution, c'est-à-dire que le métal se corrode et prend donc un potentiel par rapport à la solution. Ce potentiel évolue en fonction du temps pour se stabiliser à une certaine valeur appelée potentiel de corrosion ou de dissolution.

Ce potentiel dépend de la nature du métal, du milieu agressif, de l'état de surface, de la concentration et de la température.

Le potentiel de corrosion peut être déterminé expérimentalement par le tracé de la courbe $E = f(t)$ jusqu'à stabilisation, ou en traçant la courbe $I = f(E)$ ou $\log(I) = f(E)$.

Les potentiels mesurés dans différents milieux sont des potentiels mixtes, non réversibles dans lesquels interviennent à la fois des réactions électrochimiques concernant le métal (son oxydation) et concernant l'électrolyte (la réduction d'un cation présent, généralement H^+). Les résultats des mesures dépendent des conditions expérimentales.

Il existe quelques électrodes de référence d'un emploi commode dont on connaît le potentiel par rapport à l'électrode de référence à hydrogène. Le tableau 2.2. indique les électrodes de référence les plus utilisées.

Tableau 2.2. Principales électrodes de référence.

Electrode de référence	Potentiel par rapport à l'électrode à hydrogène (V)
Calomel saturé	- 0,244
Calomel à 0,1 M de KCl	+ 0,336
Chlorure d'argent à 0,1M de KCl	+ 0,288
Sulfate de cuivre, solution saturée. $CuSO_4$	+0,318
Sulfate mercurieux, solution saturée en K_2SO_4	+ 0,615

2.5. Etude des surtensions d'électrode

Il existe des différentes causes de surtension, que l'on considère comme additionnelles

- La surtension ohmique
- La surtension de cristallisation

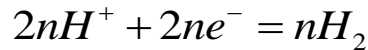
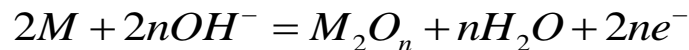
- La surtension de concentration
- La surtension d'activation

Les deux dernières sont les plus essentielles pour les phénomènes de corrosion.

2.5.1. Surtension ohmique

Elle peut être liée à la formation d'un film protecteur non conducteur solide (oxyde formé par passivation) ou gazeux (fixation de l'oxygène ou de l'hydrogène sur la surface). Il apparaît donc une résistance supplémentaire lors du passage du courant.

Exemple:



De plus, la surtension ohmique peut résulter de la conductibilité électrique qui diffère d'un électrolyte à un autre.

2.5.2. Surtension de cristallisation

Pour de nombreuses réactions cathodiques de dépôt métallique, les atomes qui viennent se déposer sont dans un état énergétique différent de celui du métal de base. Ces atomes ont donc tendance à diffuser vers des sites de plus basses énergies, ce qui modifie en conséquence le potentiel de l'électrode.

2.5.3. Surtension de concentration

Elle est due à l'apparition de la différence de concentration entre l'interface électrode/solution et le sein de la solution. Elle dépend de la vitesse de diffusion des ions en présence.

Le courant de diffusion, mesurant la vitesse maximale à laquelle les ions déchargés peuvent être apportés à l'électrode par diffusion, est donné par l'équation (2.2):

$$I = \frac{DzF}{\delta} C_S = KC_S \quad (2.2)$$

I : Courant de diffusion

D : Coefficient de diffusion de l'espèce active (cm²/s)

δ : Epaisseur de la couche de diffusion.

z : La charge.

F : Constante de Faraday ($F = 96500$ Coulomb).

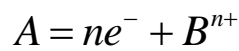
C_S : Concentration de la solution.

2.5.4. Surtension d'activation

Cette théorie permet de déterminer la vitesse d'un processus électrochimique dans le cas d'un transfert d'électrons ce qui règle seul la vitesse du processus globale (l'étape la plus lente). Un tel régime cinétique est dit régime de transfert électronique ou régime d'activation.

- **Détermination de la relation fondamentale entre courant et potentiel.**

Considérons une réaction de transfert de charge de type:



La vitesse v est reliée à l'intensité du courant par la relation (2.3):

$$I = nFv \quad (2.3)$$

Où:

n : Le nombre d'électrons mis en jeu.

F : La constante de Faraday.

D'une autre part, en cinétique chimique, la vitesse d'une réaction est donnée par la relation (2.4):

$$v = kC \exp \frac{-\Delta G}{RT} \quad (2.4)$$

Où:

k: Constante de vitesse.

C: Concentration de l'espèce active.

ΔG : L'énergie d'activation

R: Constante des gaz parfaits.

T: Température.

$$\text{Or:} \quad \Delta G_A = \Delta G_n - \Delta G_{ele} \quad (2.5)$$

ΔG_n et ΔG_{ele} sont respectivement l'enthalpie libre d'origine chimique et l'enthalpie libre électrique lié au potentiel.

Pour la réaction d'oxydation:

$$\Delta G_A = \Delta G_n - (1 - \alpha)nFE \quad (2.6)$$

Où α : Coefficient de transfert de charge.

Pour la réaction de réduction:

$$\Delta G_B = \Delta G_n + \alpha nFE \quad (2.7)$$

Les courants anodique et cathodique I_a et I_c sont donc donnés par :

$$I_a = nFv_A = nFk_A C_A \exp \frac{-\Delta G_n + (1 - \alpha)nF\eta}{RT} \quad (2.8)$$

$$I_c = nFv_B = nFk_B C_B \exp \frac{-\Delta G_n - \alpha nF\eta}{RT} \quad (2.9)$$

Au potentiel donné E , le courant global I est de la forme :

$$I_{TOT} = I_a - I_c \quad (2.10)$$

(Conventionnellement $I_a \neq 0$ and $I_c \neq 0$)

En posant :

$$K_A = k_A \frac{-\Delta G_n}{RT}, \quad K_B = k_B \frac{-\Delta G_n}{RT}$$

$$I_a = nFK_A C_A \exp \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \quad (2.11)$$

$$I_c = nFK_B C_B \exp \frac{-\alpha nF\eta}{RT} \quad (2.12) \text{ D'où l'expression du courant total:}$$

$$I = nF(K_A C_A \exp \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} - K_B C_B \exp \frac{-\alpha nF\eta}{RT}) \quad (2.13)$$

C'est la relation de *BUTLER-VOLMER* qui exprime la loi fondamentale de la surtension en régime pur de transfert de charge.

- **Détermination du courant d'échange I_0**

A l'équilibre on définit I_0 le courant d'échange correspondant à $E_{\acute{e}q}$:

$$I_0 = I_a = |I_c|$$

$$I_0 = nFK_A C_A \exp \frac{(1-\alpha)nFE_{\acute{e}q}}{RT} \quad (2.14)$$

$$I_0 = nFK_B C_B \exp \frac{-\alpha nFE_{\acute{e}q}}{RT} \quad (2.15)$$

La surtension η est donnée par:

$$\eta = E - E_{\acute{e}q} \quad (2.16)$$

De (2.13.),(2.14),(2.15.) et (2.16.) on obtient la relation (2.17)suivante:

$$I = I_0 \left(\exp \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right) \quad (2.17)$$

On constate que la courbe $I = f(\eta)$ est une différence entre deux courbes exponentielles. L'une relative au processus anodique et l'autre au processus cathodique (Figure 2.3.).

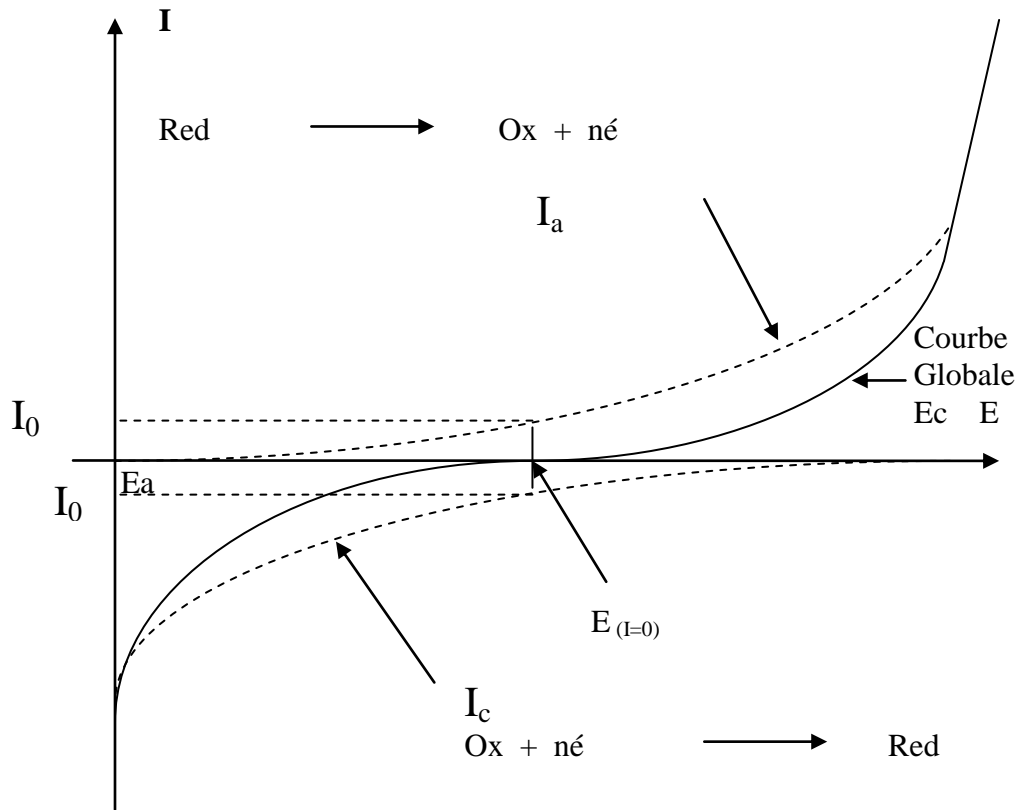


Figure 2.3. Courbe intensité- potentiel théorique d'un système Red-Ox.

Conséquences:

- **Pour des surtensions faibles:**

Aucun des courants I_c et I_a n'est prédominant; aucune des deux réactions (oxydation ou réduction) à l'électrode n'est négligeable devant l'autre.

En fait on se trouve au voisinage de $E (i=0)$, vu la courbe intensité-potential.

Dans ce cas:

$$I = I_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (2.18)$$

La courbe $I = f(\eta)$ possède dans ce domaine une partie rectiligne (Figure 2.4.), la loi d'ohm est vérifiée et on définit une résistance de polarisation R_p .

La mesure R_p permet donc de déterminer le courant d'échange I_0 .

$$R_p = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{I_0} \quad (2.19)$$

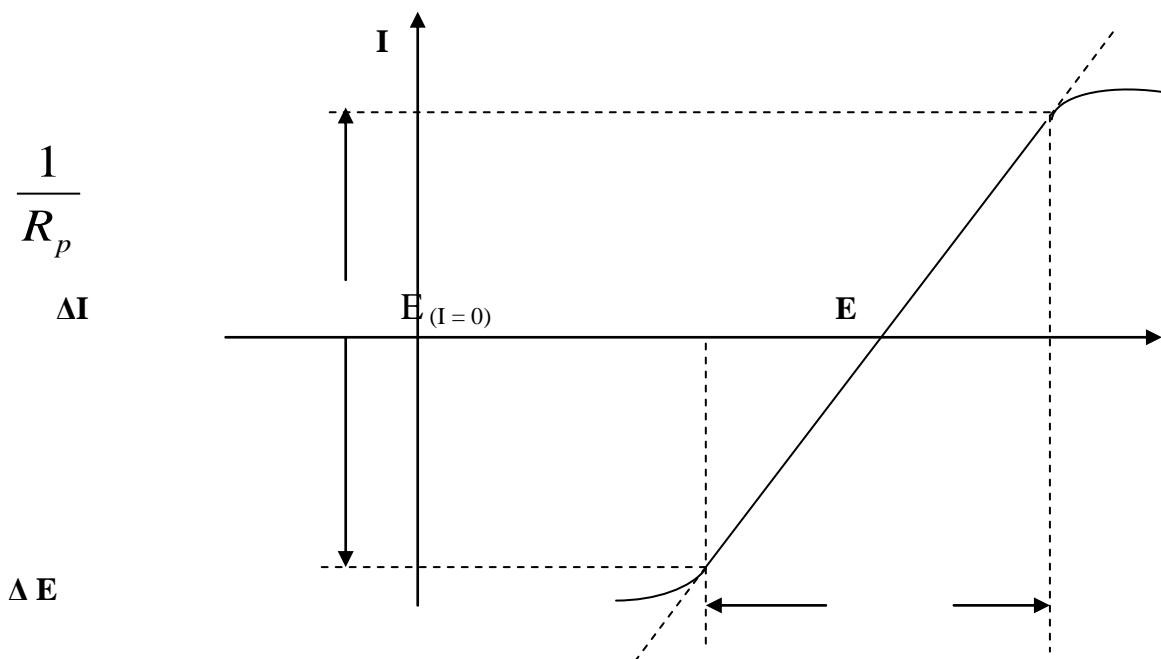


Figure 2.4. Définition de la résistance de polarisation.

- **Pour des surtensions élevées:**

Deux domaines sont exploitables:

- ✓ Le domaine des surtensions cathodique.
- ✓ Le domaine des surtensions anodique.

Dans les deux cas on néglige l'une des exponentielles devant l'autre et on obtient une relation linéaire reliant au logarithme du courant: " c'est la loi de Tafel".

i. Surtension cathodique ($\eta < 0$)

$$I = I_0 \left(\exp \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right)$$

Avec $\exp \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} \rightarrow 0$

$$\text{Ln} \frac{I}{I_0} = \frac{-\alpha_c nF}{RT} \eta_c \quad (2.20)$$

D'ou: $\eta_c = a + b_c \log I$ (2.21)

Avec: $a = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \log I_0$ et $b_c = \frac{2,3RT}{\alpha nF}$

ii. Surtension anodique ($\eta > 0$)

$$I = I_0 \left(\exp \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right)$$

Avec $\exp \frac{-\alpha nF\eta}{RT} \rightarrow 0$

$$\text{Ln} \frac{I}{I_0} = \frac{(1-\alpha_c)nF}{RT} \eta_a \quad (2.22)$$

D'ou: $\eta_a = a' + b_a \log I$ (2.23)

Avec: $a' = \frac{2,3RT}{(\alpha-1)nF} \log I_0$ et $b_a = \frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF}$

Ainsi, la détermination des droites de Tafel permet de déterminer le coefficient des transferts de charge et le courant d'échange I_0 . (Figure 2.5.).

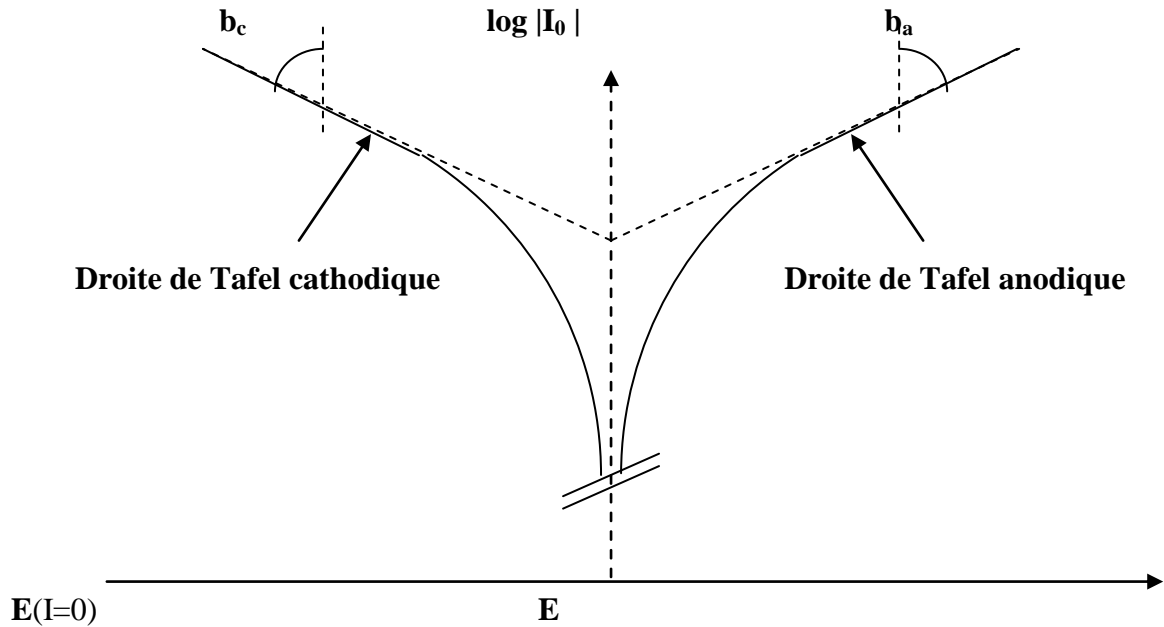


Figure 2.5. Détermination de l'intensité du courant d'échange par la méthode des droites de Tafel.

- **Cas d'un système hétérogène**

Dans le cas d'un système hétérogène, c'est-à-dire d'un métal corrodable l'équation (17) n'est pas modifiée, il suffit de considérer deux coefficients de transfert de charge α et β tel que.

$$\alpha + \beta \neq 1$$

Le courant d'échange correspondant au courant de corrosion I_{cor} on obtient alors l'équation:

$$I = I_{cor} \left(\exp \frac{\beta n F \eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right) \quad (2.24)$$

Les constantes cathodique et anodique de tafel b_c et b_a sont donc données par:

$$b_c = \frac{2,3RT}{\alpha nF} \quad b_a = \frac{2,3RT}{\beta nF}$$

D'où:

$$I = I_{cor} \left(\exp \frac{2,3\eta}{b_a} - \exp \frac{-2,3\eta}{b_c} \right) \quad (2.25)$$

Pour des faibles surtensions et en faisant l'approximation sur η , la résistance de polarisation s'obtient par la relation (2.26) de **STERN** et **GEARY**:

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2,3 \cdot I_{corr} (b_a + b_c)} \quad (2.26)$$

3. MESURES ELECTROCHIMIQUES

3.1. Techniques non stationnaires

Pour contourner les limitations des techniques stationnaires, il a été mis au point un certain nombre de techniques transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert dont la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en fait partie.

3.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Elle permet également de suivre l'évolution des propriétés électrochimiques d'un échantillon conducteur revêtu ou non. La SIE est une technique puissante pour évaluer rapidement les performances des métaux revêtus par les mesures de valeurs de l'impédance. Elle peut surveiller rapidement les changements dans les propriétés barrières des revêtements, comparées aux méthodes traditionnelles. La SIE fournit également des données précises pouvant être exploitées pour la prédiction de l'efficacité d'un revêtement dans le temps.

3.2.1. Principe de la méthode

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la valeur de la tension appliquée à l'électrode de travail, puis analyser la réponse en courant du système en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude,...); (Figure 3.1.). Les différents types de réponses en fonction de la fréquence permettent de séparer les processus élémentaires.

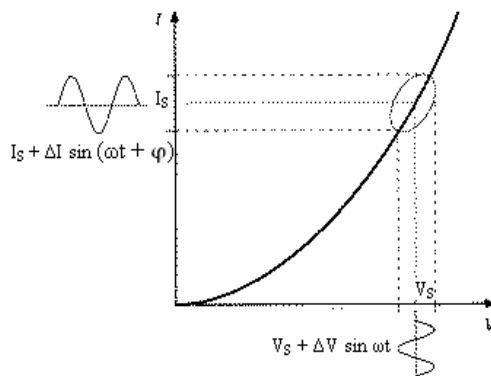


Figure 3.1. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Comme il est montré sur la figure 3.1., une tension sinusoïdale de faible amplitude, $V(t) = \Delta V \sin \omega t$, est superposée à la tension de polarisation continue V_S . Par suite, un courant sinusoïdal de faible amplitude, $I(t) = \Delta I \sin (\omega t + \varphi)$, se trouve superposé au courant continu I_S . Si les deux signaux sinusoïdaux sont enregistrés sur un enregistreur X-Y, une figure de Lissajous (ellipse), similaire à celle représentée sur la figure I.16. Peut être observée. Ainsi, la mesure de l'impédance électrochimique tout au long de la courbe de polarisation permet une caractérisation complète de l'interface.

L'impédance du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant. Elle peut être définie par un nombre complexe.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta V}{\Delta I} \exp j\varphi \quad (3.1)$$

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire ($\text{Re } Z, \text{Im } Z$) :

Nous pouvons aussi démontrer que :

$$|Z|^2 = (Z_{re})^2 + (Z_{im})^2$$
$$\text{et } \tan \varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}}$$

La représentation graphique d'une impédance dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist (Figure 3.2b.). Dans ce cas, la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. Les diagrammes de Nyquist permettent de déterminer les paramètres R_e (résistance de l'électrolyte) et R_t (résistance de transfert de charge), et de calculer la valeur de C_{dc} (capacité de la double couche).

Le diagramme de Bode par contre, consiste à porter le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (Figure 3.2c.).

$$Z(\omega) = Z \exp(j\varphi) = \text{Re } Z + j \text{Im } Z \quad (3.2)$$

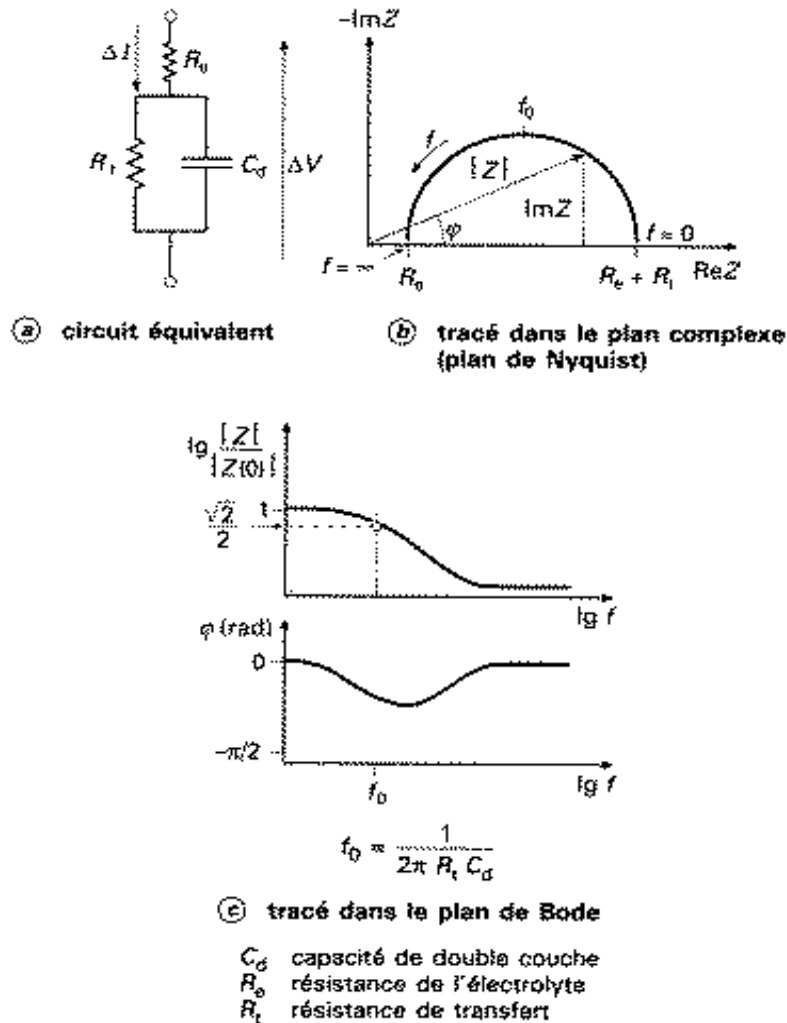


Figure 3.2. Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique.

3.2.2. Circuit équivalent

Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est utile de modéliser l'impédance d'un système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments simples : résistances, capacités, inductances ainsi que des éléments à phase constante (CPE) et des éléments de Warburg (liés aux phénomènes de diffusion), ils interviennent comme intermédiaires de calcul destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permet de différencier divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps).

a. Correspondance entre un élément simple d'un circuit équivalent et les phénomènes électrochimiques

Le circuit de la figure 3.3. comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un acier en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte R_e , de la capacité de la double couche C_d et de la résistance de transfert de charge R_t .

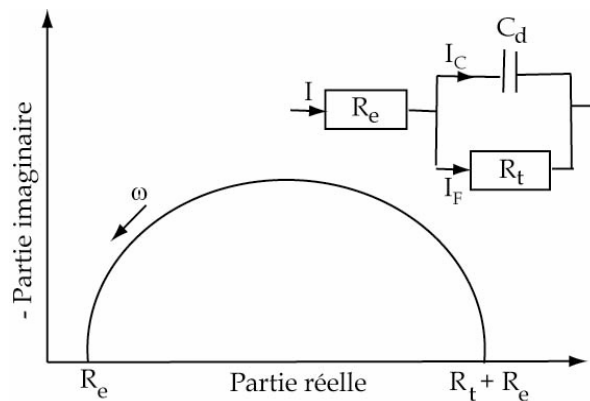


Figure 3.3.Tracé dans le plan complexe d'impédance d'une interface électrochimique et circuit équivalent.

L'impédance électrochimique traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée, elle comprend toujours une résistance au transfert d'ions et d'électrons simplifiée dans la dissolution, appelée résistance de transfert de charge R_t , en série avec des résistances de concentration.

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \quad (3.3)$$

L'impédance totale du circuit représentée dans la figure 3.3. peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\left[Z' - \left(R_e + \frac{R_t}{2} \right) \right]^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_t}{2} \right)^2 \quad (3.4)$$

Qui est l'équation d'un cercle de rayon $R_t / 2$ centré à $(R_e + R_t / 2)$ sur l'axe réel.

b. Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent s'adsorber sur l'électrode. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (Figure 3.4.).

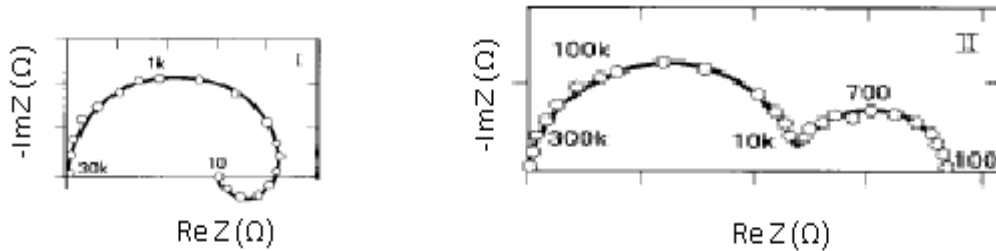


Figure 3.4. Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption.

c. Diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale du potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence est:

$$Z(\omega) = (1 - j)\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

Où σ désigne le coefficient de Warburg. A noter que l'impédance de Warburg demeure l'impédance de diffusion minimale. Dans le plan complexe, elle est représentée par une droite à 45° des axes (Figure 3.5.).

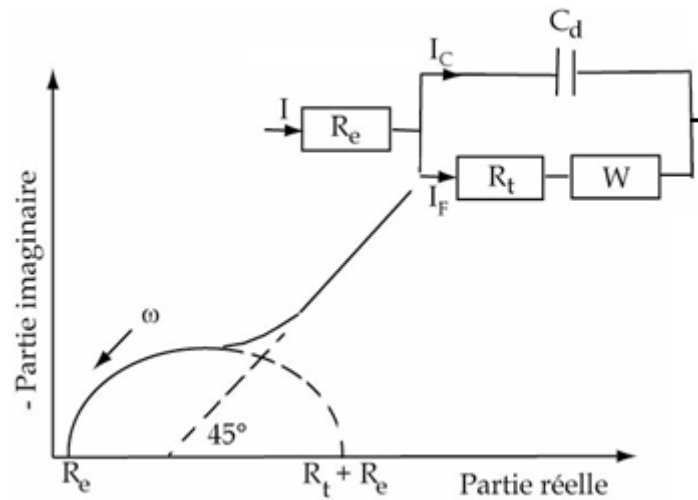


Figure 3.5. Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie.

d. Application de la SIE aux revêtements

Dans le cas idéal, un revêtement protège le substrat métallique contre la corrosion car il est isolant, adhérent et étanche (Figure 3.6.). Le revêtement se comporte donc comme une capacité pure C_c , et l'interface se comporte comme un circuit électrique RC en série. La résistance R_e correspond à la résistance de l'électrolyte.

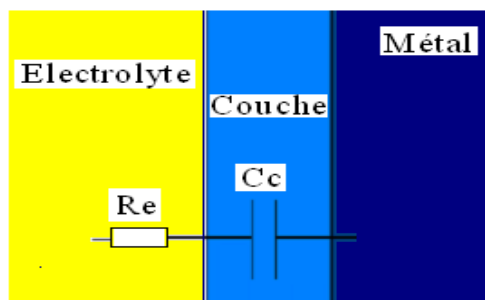


Figure 3.6. Modèle physique du revêtement parfait, et le circuit électrique équivalent.

Cependant, dans la réalité, on arrive généralement à mesurer le potentiel de corrosion du métal. Ceci est dû à la diffusion des ions de l'électrolyte à travers les pores du revêtement.

Lorsqu'il y a une dégradation significative du revêtement, il se crée une résistance R_p reflétant la porosité et provoquant une fuite de courant et le modèle proposé

précédemment n'est plus applicable. Ce qui nécessite l'utilisation d'un nouveau schéma électrique équivalent(Figure 3.7.).

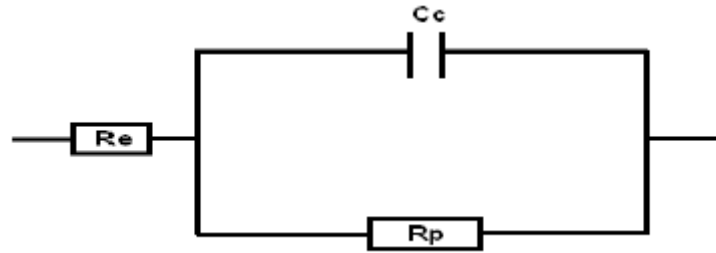


Figure 3.7. Schéma électrique équivalent d'un système avec revêtement poreux sans interface métal / électrolyte.

Dans le cas des revêtements dégradés, l'électrolyte entre assez rapidement en contact avec le métal et une nouvelle interface apparaît. Il se forme une double couche dont le comportement électrique est équivalent à un circuit RC parallèle placé en série avec la résistance d'électrolyte R_e . La figure 3.8.représente le circuit équivalent et le modèle physique d'un revêtement poreux, après la formation d'une interface métal/film. On notera C_{dc} la capacité de la double couche formée, et R_p la résistance de polarisation ayant lieu au niveau de cette interface.

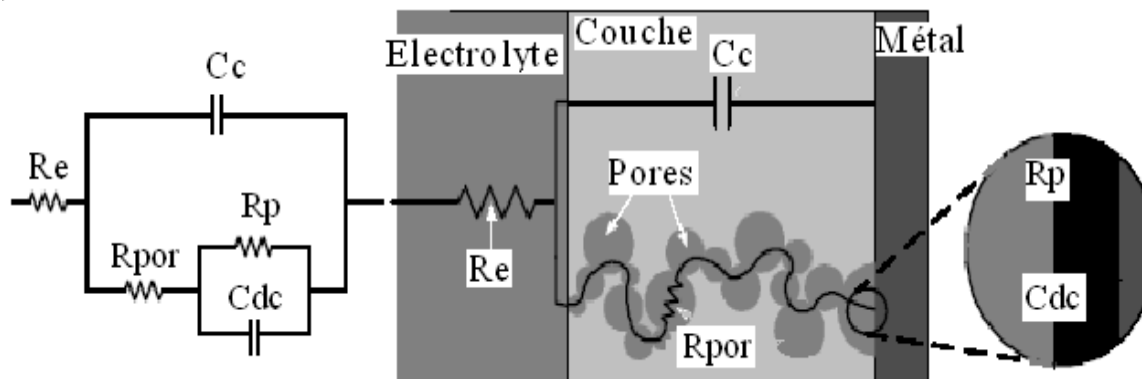


Figure 3.8. Modèle électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal.

Lorsque les ions atteignent la surface du métal par diffusion et si l'on suppose que les phénomènes de corrosion résultent de la réaction de l'électrolyte avec le métal, alors il est indispensable de tenir compte du transport des espèces réactives dans ce même électrolyte. Si cette diffusion est une des étapes lentes, elle contribue dans l'expression de la vitesse de corrosion du métal sous revêtement.

La figure 3.9.représente le schéma du circuit électrique équivalent d'une électrode, lorsque celle-ci est le siège simultanément d'une réaction de transfert de charge et d'un transport de matière par diffusion.

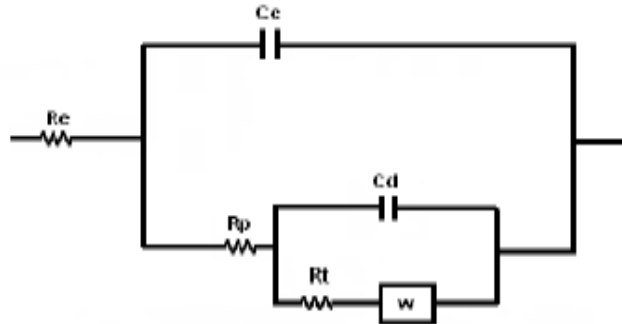


Figure 3.9. Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière.

e. Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (Figure 3.10.). Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles.

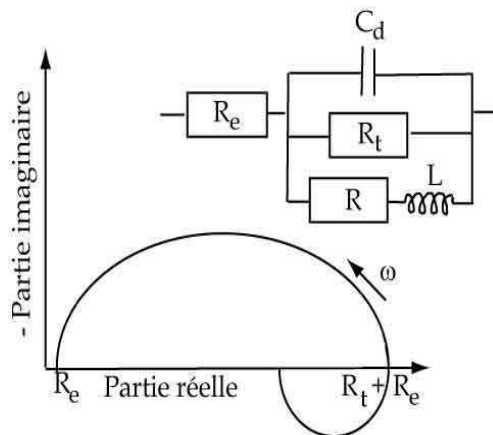


Figure 3.10. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

f. Hétérogénéités de surface

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati (Figure 3.11.). La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE).

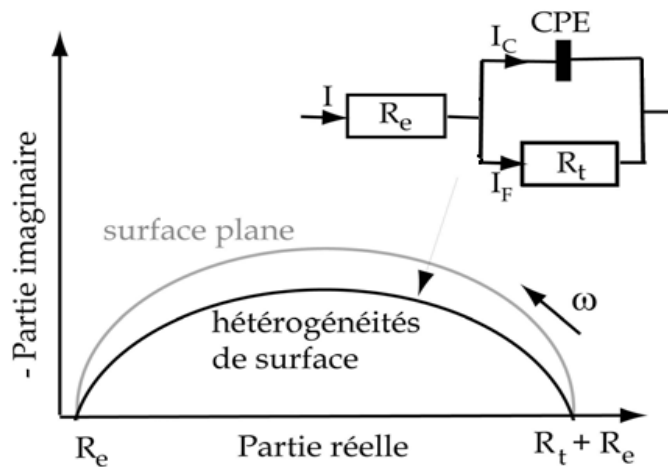


Figure 3.11. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.

3.3. Les avantages et les inconvénients de la SIE

Les techniques de polarisation linéaire sont valables pour les métaux nus dans beaucoup de situations, elles demeurent défectueuses pour l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux. La SIE résout ces problèmes.

La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse plus complète au pouvoir protecteur des revêtements, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes. Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent, en particulier, être distinguées du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface substrat/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au système.

Dans les études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet de déterminer le mode d'action du produit inhibiteur.

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution. Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système.

4. PROTECTION CONTRE LA CORROSION

Il faut créer sur la surface de la pièce à protéger, une couche protectrice inaltérable et imperméable afin d'isoler le métal du milieu ambiant.

Pour cela il faut préparer cette surface :

- dégraissage
- décapage
- polissage (éventuellement)

4.1. Les méthodes de protection des métaux contre la corrosion

D'une manière générale, la protection contre la corrosion peut être réalisée d'après deux principes fondamentaux:

- Recouvrir le métal menacé par la corrosion avec un revêtement plus résistant que le métal lui-même.
- Modifier l'état électrique du système de façon à protéger le métal.

Les moyens utilisés sont nombreux mais relèvent tous de ces deux principes. La figure 4.1. indique quels sont ces moyens.

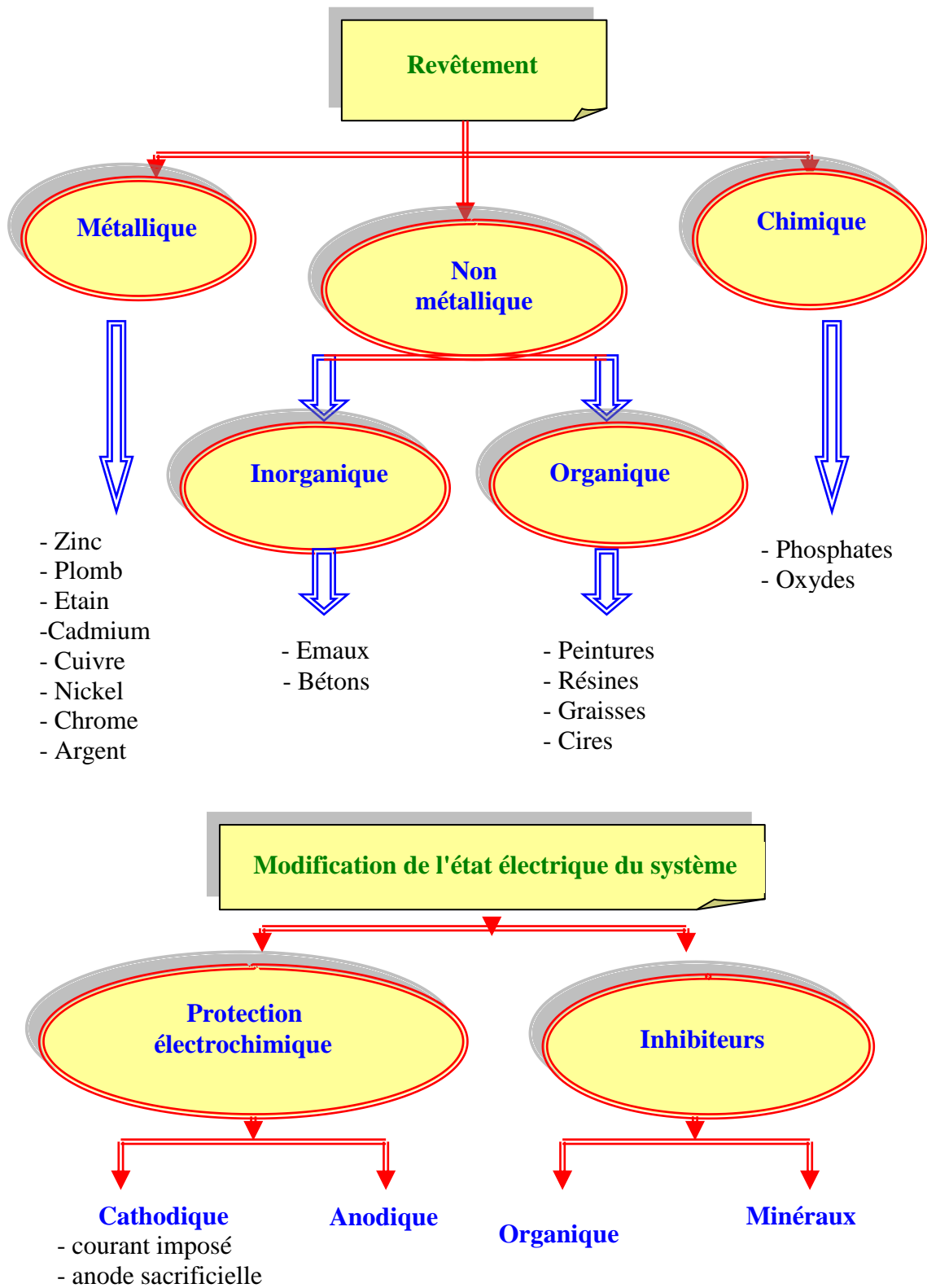


Figure 4.1. Les moyens de protection contre la corrosion.

4.1.1. Les revêtements courants

4.1.1.1. Huiles et graisses (minérales ou neutres, ex : vaseline)

Stockage et protection (pièces en mouvement)

4.1.1.2. Peintures et vernis

a- impressions (couche primaire)réalisent la base d'accrochage de la peinture (minium de plomb, pyrolac...)

b- Les peintures et vernis (couche de finition)réalisent la couche protectrice :

- à l'huile de lin, mélangée à de l'essence de térébenthine et à des colorants, son durcissement est obtenu par polymérisation de l'huile de lin au contact de l'oxygène de l'air.
- Glycérophthaliques, ont les mêmes composants que ci-dessus avec addition de résine glyptol augmentant la tension et la dureté de la peau.
- cellulosiques, sont un mélange de résines cellulosiques et d'un diluant durcissant(acétone), le durcissement est obtenu par évaporation du diluant, ces peintures sont très résistantes et faciles à déposer au pistolet
- les résines (à base de matières plastiques, époxy, épikote), durcissement est obtenu à l'aide d'un produit complémentaire (durcisseur), dureté et résistance exceptionnelles, leur grande souplesse permet de les déposer avant mise en forme de la pièce (ex : casserole TEFAL)
- les émaux, les pièces sont saupoudrées d'émail (silice pure) et chauffées au four à 800°, il y a vitrification de la couche protectrice très dure mais très fragile.

4.1.2. Les revêtements chimiques

Ils font appel à une réaction chimique pour créer à la surface de la pièce une couche de sel neutre imperméable et parfaitement adhérente. Cette protection réalise une excellente base pour une finition ultérieure.

4.1.2.1. Phosphatation (pour métaux ferreux)

a- bain antirouille : les pièces sont immergées dans un bain d'acide phosphorique + bioxyde de manganèse (durée 2h), on obtient une couche protectrice noire, verdâtre.

b- parkérisation : immersion des pièces dans un bain contenant de l'acide phosphorique + bioxyde de manganèse + zinc et chauffé à 100°C pendant 1h. On obtient une couche protectrice verdâtre.

c- bondérisation : procédé identique à la parkérisation, auquel on ajoute un accélérateur oxydant pour réduire la durée d'immersion à 10mn.

4.1.2.2. Mordançage (pour alliage ultra-légers)

Les pièces sont immergées dans un bain de bichromate de potassium + catalyseur (durée 10mn). On obtient une teinte jaune laiton, des retouches locales peuvent être effectuées à l'acide sélénieux (pour rayures profondes).

4.2. Les revêtements par voie thermique (métallisation)

Il consiste à réaliser un dépôt à l'aide de métaux protecteurs.

4.2.1. Etamage

Immersion des pièces dans un bain d'étain liquide (250°C), on diminue l'excédent d'étain par essuyage.

4.2.2. Galvanisation

Immersion des pièces dans un bain de zinc liquide (450°C), on ajoute un corps réducteur pour protéger le zinc contre l'oxydation.

4.2.3. Shérardisation (cémentation)

Diffusion superficielle de zinc obtenue dans un four tournant chauffé à 500°C, on obtient une couche très mince mais très régulière (ex : protection des boulons)

4.2.4. Calorisation ou aluminage (cémentation)

Diffusion superficielle d'aluminium obtenue dans un four tournant chauffé à 850°C, on obtient une fine couche d'aluminium assurant une protection très efficace pour des pièces travaillant à des températures élevées.

4.2.5. Shoopage (projection plasma)

Il s'agit de projeter sous l'action d'un fluide gazeux sur une surface préalablement préparée de fines particules de métal fondu ou ramolli au moyen d'une source de chaleur.

Le métal est fragmenté puis fondu en fines gouttelettes avant d'être projeté à grande vitesse (200 m/s).

L'application est réalisée par des pistolets à gaz ou électriques (fusion) alimentés par de l'air comprimé (projection).

4.2.6. Placage

On lamine ensemble 3 lingots de métaux différents, pour allier les bonnes caractéristiques de l'âme à la bonne résistance à la corrosion des tôles de recouvrement.

4.3. Les revêtements par dépôt électrolytique

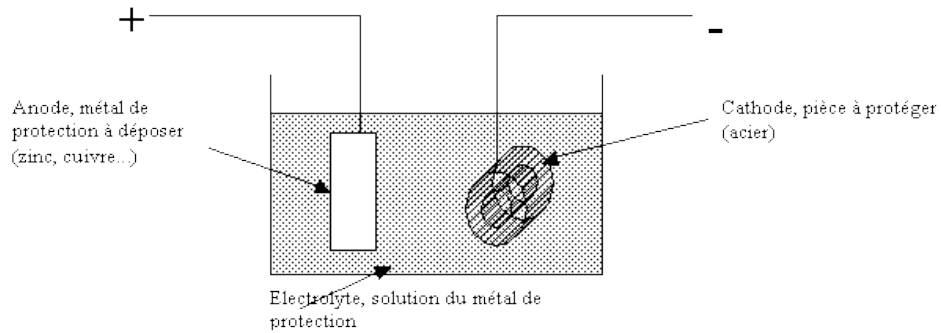


Figure 4.2. Revêtements par dépôt électrolytique.

Le métal à déposer est placé à l'anode(+), le métal à recouvrir est placé à la cathode(-), le bac contient une solution de sels du métal à déposer (Figure 4.2.). Sous l'effet du passage du courant il y a déséquilibre de l'électrolyte qui se dépose à la cathode, puis épuisé se recharge à l'anode. Ainsi, l'anode se dissout et vient recouvrir la pièce à protéger (acier) du métal protecteur (cuivre, nickel, chrome, argent, zinc, cadmium...)

4.4. Protection anodique

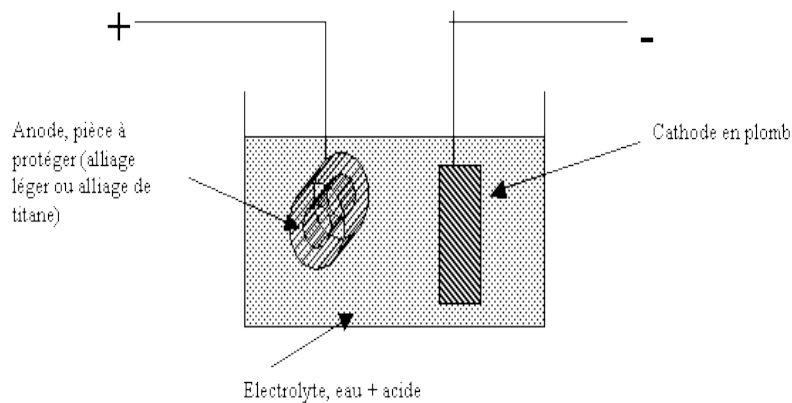


Figure 4.3. Protection anodique.

Il se forme une couche d'oxyde, protectrice (Figure 4.3.). Ce procédé est très intéressant pour les alliages légers et pour les alliages de titane.

La pièce à protéger est placée à l'anode, la cathode est en plomb, l'ensemble est plongé dans un électrolyte.

Sous l'effet du passage du courant, il se produit un dégagement d'oxygène à l'anode accompagné d'une dissolution superficielle due à l'acide et formation d'une couche d'oxyde (alumine) qui protège l'alliage.

4.5. Protection cathodique

Le principe de base est de porter le potentiel d'un métal à un niveau dit de passivation. Pour modifier le potentiel du métal à protéger cathodiquement, on utilise une anode installée dans le même électrolyte. Les anodes peuvent être de deux types soit des anodes ayant un potentiel plus électro-négatif que le métal à protéger (anode sacrificielle), soit des anodes couplées à un générateur de tension continue imposant une différence de potentiel entre les deux métaux (méthode à courant imposé).

La protection cathodique est une technique pour contrôler la corrosion d'une surface métallique en transformant cette surface en la cathode d'une cellule électrochimique. La protection cathodique est utilisée pour protéger les structures métalliques de la corrosion, notamment l'acier, les gazoducs, les oléoducs, les canalisations d'eau, les réservoirs, les piliers métalliques des jetées, les navires, les plateformes pétrolières ou encore les structures en béton armé.

4.5.1. Protection cathodique par anode sacrificielle

Les anodes réactives ou sacrificielles peuvent avoir différentes formes et sont faites en utilisant des alliages de zinc, de magnésium et d'aluminium. Le potentiel électrochimique de ces anodes est plus bas que ceux des alliages de fer – les alliages de fer étant plus nobles, ils servent de cathodes.

4.5.2. Protection cathodique grâce à un générateur

Pour des installations plus grandes ou mal isolées mécaniquement par un revêtement de mauvaise qualité, les anodes sacrificielles peuvent ne pas délivrer suffisamment de courant pour une protection optimale. Dans les systèmes à courant imposé des anodes sont alors connectées à un générateur de courant continu permanent ou cyclique (le redresseur de courant fonctionne suivant des séquences de temps prédéfinies). Ces anodes sont en forme de tube (pour permettre le dégazage d'oxygène) ou de tige compacte de différents matériaux dédiés tels que l'acier, de la fonte, du graphite, des oxydes métalliques, des fils revêtus de platine et de niobium.

Les canalisations d'eau enterrées sont ainsi protégées de la corrosion, on change périodiquement l'anode. Les carrosseries de voitures sont reliées au pôle - de la batterie ce qui aide à leur protection.

Afin d'éviter la destruction des pièces électrochimiques (corrosion électrochimique), on monte une pièce encore plus électrochimique de façon à dévier l'effet de pile, cette cathode se détériore à la place des pièces à protéger (Figure 4.4.).

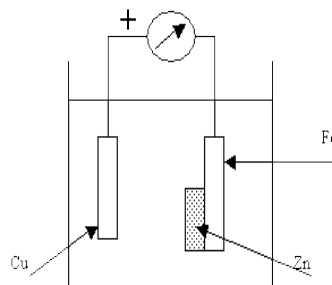


Figure 4.4. Ajout d'une pièce plus électrochimique à la cathode.

Exemples : protection des coques et hélice de bateaux, des câbles sous-marins, des réservoirs (électrode en zinc ou en magnésium) (Figure 4.5.).

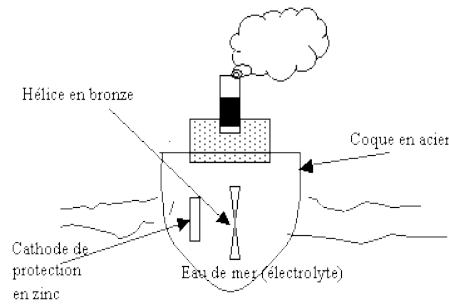


Figure 4.5. Protection des coques et hélice de bateaux.

4.6. Les inhibiteurs de corrosion

4.6.1. Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

Une telle définition ne saurait être parfaite ; elle évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). À l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène). Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable).

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante :

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration.

4.6.2. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

4.6.2.1 Conditions d'utilisation

— Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

— soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose;

— soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage) ; dans ce cas, le contrôle du système est a priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

_ Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

4.6.2.2 Fonctions essentielles

D'une manière générale un inhibiteur doit :

— abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;

— être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;

— être stable aux températures d'utilisation ;

— être efficace à faible concentration ;

— être compatible avec les normes de non-toxicité ;

— être peu onéreux.

4.6.2.3. Utilisations industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

— le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;

— l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;

— la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles

— l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

4.6.3. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs :

— la corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charge électronique) ;

— l'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution étant peu

probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface (au contact du métal).

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

— l'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ;

— le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde, ces sels étant des produits de corrosion ;

4.6.4. Classes d'inhibiteurs

4.6.4.1. Inhibiteurs organiques

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule mère possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...), soit de rendre l'analyse de la formulation inhibitrice plus difficile. Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière.

Comme il a été vu précédemment, les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P.

4.6.4.1.1 Composés organiques azotés

Ce sont essentiellement les amines, les pyridines et les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine...).

- Mécanisme d'action

En plus du rôle important joué par l'adsorption de ces composés à la surface des métaux comme il a déjà été dit au paragraphe précédent, les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques :

- effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif ;
- action filmante à la surface du métal ;
- hydrophobisation de la surface du métal.

a) Effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu

La plupart des amines et de leurs dérivés ont des propriétés de bases faibles qui peuvent être exploitées pour abaisser l'activité des protons de la solution corrosive :

- en milieu légèrement acide ;
- en milieu neutre à température élevée où l'activité des ions

H^+ devient suffisante pour que le rôle de l'oxygène comme espèce cathodique puisse être négligé ;

— en milieu neutre à température ordinaire, le déplacement du pH amenant le métal dans une zone où la corrosion est ralentie.

Exemple : utilisation de l'ammoniac et des amines neutralisantes dans les installations de distillation du pétrole ou de traitement des eaux de chaudières:

— ammoniac : bien qu'à la limite de la définition d'un inhibiteur, l'ammoniac est injecté dans les tours de distillation des hydrocarbures pour neutraliser les vapeurs de HCl en tête de colonne et amener le pH du mélange gazeux dans une zone où l'agressivité de H_2S vis-à-vis des aciers ordinaires est minimale ($5 < pH < 6$) ;

— amines neutralisantes : elles combinent des propriétés de bases faibles à des propriétés spécifiques d'adsorption. Les plus volatiles (morpholine, cyclohexylamine) peuvent être utilisées à côté ou à la place de l'ammoniac. Les risques de fragilisation caustique dus à l'accumulation d'ions OH^- par suite de phénomènes d'hydrolyse dans les

zones de confinement du milieu corrosif sont alors limités par rapport à ceux que peut présenter l'ammoniac. Ces amines ne protègent pas contre la corrosion liée à la présence d'oxygène dans l'eau, au contraire des amines filmantes.

b) Action filmante à la surface des métaux (aciers)

Cette action est caractéristique des amines à longue chaîne (C_{16} ou C_{18}). L'ancrage sur la surface métallique se fait par l'intermédiaire du ou des atomes d'azote de la molécule. L'extrémité non adsorbée sur le métal peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbure, provoquant un accroissement de l'épaisseur de la barrière hydrophobe.

Il existe en général une longueur optimale de la chaîne aliphatique en relation avec l'efficacité inhibitrice de la molécule. Plusieurs explications sont proposées pour rendre compte des relations entre la structure de la molécule et les propriétés inhibitrices dans ce cas:

— allongement de la chaîne entraînant une amélioration du pouvoir filmant de l'amine, mais tendant à gêner les possibilités d'adsorption pour des raisons d'encombrement stérique ;

— optimum de longueur de chaîne en relation avec les propriétés hydrophobes de l'extrémité non adsorbée ;

— effet de l'allongement sur la solubilité de l'amine : on tend vers des composés de moins en moins solubles (paraffines par exemple).

c) Hydrophobisation de la surface du métal

L'adsorption de l'inhibiteur se fait alors par l'extrémité hydrophile de la molécule, l'extrémité hydrophobe libre étant celle de la chaîne aliphatique.

Il est possible de définir un coefficient d'hydrophobie $lg P$ pour chaque centre actif ou pour la molécule inhibitrice dans son ensemble à partir du coefficient de partage P de cette molécule entre deux phases, l'une aqueuse, l'autre organique. On a montré qu'il existe, pour certains inhibiteurs, une relation entre coefficient d'hydrophobie et efficacité

inhibitrice. Il semble qu'il existe une meilleure corrélation lorsqu'est associé, à l'effet d'hydrophobie, un effet électronique des centres actifs de la molécule inhibitrice.

- Principales classes de composés azotés utilisés dans la pratique

Les composés organiques azotés sont plus particulièrement utilisés dans le domaine du décapage acide des métaux et dans celui de l'industrie pétrolière.

a) Décapage acide

_ Amines primaires (RNH_2)

Les amines primaires utilisées pour le décapage acide des métaux sont de nature très diverse :

— alkylamines (10 à 12 carbones) ;

— arylamines (aniline et ses dérivés nitrés, chlorés, etc.) ;

— diamines.

_ Amines secondaires ($\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$)

Dans cette classe, les amines éthoxylées, saturées ou insaturées, sont plus particulièrement utilisées ($\text{R}_1 = \text{C}_{10}$ à C_{22} et $\text{R}_2 = \text{H} (\text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---O})_n$).

_ Amines tertiaires ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$)

— La plus connue est l'hexaméthylènetétramine $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, dont les produits de réaction avec HCl (chlorodiméthyléther) ont cependant des propriétés cancérogènes.

— La série des triazoles, caractérisée par un groupement entrant dans un cycle le plus souvent pentagonal, est également d'une utilisation très courante dans le domaine de l'inhibition du cuivre et de ses alliages : benzotriazole ($\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_5$),

tolyltriazole ($\text{C}_7\text{N}_3\text{H}_8$), etc. Cependant, l'utilisation principale de ces produits concerne les milieux aqueux naturels.

_ Ammoniums quaternaires

Il s'agit en général de dérivés halogénés de sels d'ammonium: $(R_1R_2R_3R_4N)^+(X)^-$

_ Hétérocycles azotés aromatiques

Ce sont des composés dérivés de la pyridine et de la quinoléine.

Ils sont utilisés sous forme de sels du type: $N^+ - RA^-$.

_ Autres composés

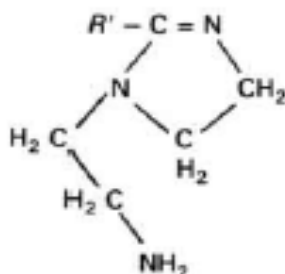
Les autres fonctions azotées ayant des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux utilisés en milieu acide sont les oximes ($R_1R_2C.N.OH$ par exemple), les nitriles ($RC.N$), les composés nitrés (RNO_2).

Produits de condensation amine primaire + acide carboxylique (amides et imidazolines)

_ Amides : acide carboxylique : chaîne de 16 à 18 C, saturée ou insaturée ; amine primaire : en général une polyamine de formule globale : $H_2N(-R NH)_x-H$, avec $x > 1$, mais faible ;

Exemple : $R = CH_2-CH_2$ et $x = 2$ (diéthylènetriamine).

_ Imidazolines : produits de condensation d'une amine et d'un acide carboxylique, par exemple : vis-à-vis de certains biocides (chlore et dérivés chlorés).



avec $R' =$ acide gras ($C > 10$).

_ Sels d'ammonium quaternaire

$R_1R_2R_3R_4N+X^-$, où X^- est un ion halogénure.

_ Amines, amides et imidazolines polyoxyalkylés

L'oxyalkylation a en général pour but de modifier la solubilité ou la dispersibilité des inhibiteurs.

_ Composés azotés hétérocycliques

Ce sont en général des dérivés de la pyridine (C_5H_5N) ou de la pipéridine ($C_5H_{11}N$).

4.6.4.1.2. Composés organiques soufrés

Ces composés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée.

L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier.

Les domaines d'utilisation de ce type de composés sont les mêmes que pour les composés azotés : décapage des métaux, industrie pétrolière.

Les produits les plus connus sont les dérivés de la thio-urée

($H_2N - CS - NH_2$). Sont également utilisés :

— les mercaptans ($R - SR'$) ;

— les composés sulfonium ($RR'R''S$) ;

— les sulfoxydes ($RR'SO$) ;

— les thiocyanates ($RSCN$) ;

— les thiazoles (C_3H_3NS).

L'addition de formaldéhyde est classique dans le but de minimiser les risques de pénétration de l'hydrogène.

Il faut faire une place particulière au mercaptobenzothiazole (C_6S_2NH), qui, au même titre que le benzotriazole et, plus récemment, le tolyltriazole et qui ne contiennent pas d'atome de soufre, est couramment utilisé pour la protection du cuivre et de ses alliages en milieu aqueux. Le choix de l'un plutôt que de l'autre de ces trois composés (auquel il faudrait ajouter le benzimidazole), est fonction de critères de prix d'achat et de stabilité vis-à-vis de certains biocides (chlore et dérivés chlorés).

4.6.4.1.3. Composés organiques contenant de l'oxygène

Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux au regard des composés azotés ou soufrés cités précédemment. Quelques cas particuliers doivent cependant être remarqués étant donné leur importance.

_ Alcools acétyléniques

Composés très utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide ; les plus connus sont :
 $R-C\equiv C-CH_2OH$

— l'alcool propargylique ($HC\equiv C-CH_2OH$) ;

— le butyne-2diol 1-4 ($HOCH_2-C\equiv C-CH_2OH$).

Ces composés ont une tenue intéressante en température.

_ Acides carboxyliques et carboxylates

Le plus simple et le mieux connu de ce type d'inhibiteurs est le benzoate de sodium $C_6H_5-COONa$. C'est un bon inhibiteur pour les aciers ordinaires, et, dans une moindre mesure, pour l'aluminium et le cuivre. Il a l'avantage de n'être pas dangereux (corrosion localisée) s'il est utilisé à trop faible concentration. Enfin, il ne présente pas de toxicité apparente.

Les carboxylates sont des inhibiteurs des aciers.

Les cinnamates sont en plus de bons inhibiteurs de la corrosion du zinc, ce qui vaut d'être signalé, étant donné le peu de produits efficaces sur ce métal. Les sébaçates $(\text{CH}_2)_8-(\text{COO}-)_2$ protègent bien l'acier et la fonte.

4.6.4.1.4. Huiles solubles

Utilisés à des concentrations de 1 à 2 % pour la protection de circuits d'eau de faible volume, ces composés agissent en formant une couche hydrophobe à la surface des métaux. La couche ainsi déposée semble jouer un rôle efficace dans le cas de phénomènes d'érosion-corrosion.

4.6.4.2. Inhibiteurs inorganiques

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivants ou en inhibiteurs passivants. Les premiers agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante. On peut remarquer que la quasi-totalité des molécules inorganiques inhibitrices contiennent de l'oxygène dans leur formule.

4.6.4.2. Inhibiteurs passivants

4.6.4.2.1. Composés du type (x = 1, 2 ou 3)

Dans cette série de composés à anions structurellement voisins, MO_4^{x-} , M représente un métal. Ces composés dont le plus représentatif est l'anion chromate, sont parfois appelés de manière impropre inhibiteurs oxydants.

- Chromates et bichromates : CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Les plus utilisés sont les composés inorganiques Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. L'anion chromate CrO_4^{2-} présente une efficacité supérieure à celle de l'anion bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: la concentration minimale efficace (cme) du premier est environ trois fois plus faible dans des solutions à pH neutre.

- Molybdates : MoO_4^{2-}

De structure analogue à l'anion chromate, l'anion molybdate possède cependant un pouvoir inhibiteur moins marqué, et son action doit être combinée à celle d'un oxydant (le plus souvent l'oxygène) pour aboutir à un état de passivation satisfaisant du fer en solution neutre. Les concentrations minimales efficaces sont de l'ordre de 1 à 2 g/L. À plus faible concentration, il y a risque d'accélération de la corrosion et éventuellement de localisation de celle-ci.

La tendance depuis les années 70 à l'utilisation plus fréquente des molybdates provient essentiellement du fait que ces produits ne sont pas considérés comme toxiques et pourraient donc se substituer aux chromates. En milieu acide, ils déposent des composés colorés du molybdène.

- Tungstates : WO_4^{2-}

Les tungstates sont des composés aux propriétés inhibitrices voisines de celles des molybdates. Ils accélèrent la corrosion des métaux ferreux à concentration trop faible, sauf à pH suffisamment alcalin (> 9), où ce risque n'existe plus.

- Vanadates VO_4^{3-} (ortho-) et VO_3^- (méta-)

L'orthovanadate de sodium a des caractéristiques d'inhibiteur identiques à celles qui viennent d'être décrites. Le métavanadate, en revanche, n'accélère pas la corrosion à faible concentration. Il s'agit d'un inhibiteur mixte qui devient préférentiellement anodique lorsque sa concentration augmente.

- Nitrites

Les nitrites, quoique très efficaces, sont considérés comme dangereux parce que conduisant fréquemment à des phénomènes de corrosion par piqûres. Ce risque ne devrait pas exister si la concentration en nitrite est maintenue à un niveau suffisant, mais ce niveau dépend largement de la nature et de la concentration des anions agressifs présents dans le milieu corrosif, ainsi que du pH de celui-ci.

Ces composés présentent moins de risques dans leur utilisation que les nitrites inorganiques, même s'ils augmentent également la densité de courant de corrosion lorsqu'ils sont utilisés à trop faible concentration. Le nitrite de dicyclohexylammonium (le plus utilisé des inhibiteurs en phase vapeur) et les dinitrobenzoates sont les plus connus de cette catégorie d'inhibiteurs.

4.6.4.2.2. Inhibiteurs non passivants formant des composés peu solubles

- Phosphates et polyphosphates

Parmi les mono (ou ortho) phosphates, seuls le phosphate trisodique (Na_3PO_4) et le monohydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4) présentent de véritables propriétés inhibitrices. L'effet inhibiteur est partiellement dû à l'alcalinisation du milieu corrosif (pH 11 à 13 pour Na_3PO_4 entre 0,1 et 2 g L^{-1} , et de 8,5 à 9 pour Na_2HPO_4) et à la formation de couches protectrices qui sont des mélanges de phosphates ferriques insolubles et de Fe_2O_3 .

À trop faible concentration, il peut y avoir accélération de la corrosion. Moins toxiques pour l'environnement que les chromates, les phosphates sont plus largement utilisés à l'heure actuelle, même si les rejets à l'effluent ne doivent pas se faire de manière inconsidérée (risques d'eutrophisation = nourriture des algues).

- Phosphonates

Bien que d'utilisation constante depuis un certain nombre d'années, ce sont des composés dont la mise au point est toujours d'actualité.

Ils présentent beaucoup des avantages notés dans le cas des polyphosphates.

4.6.4.3. Inhibiteurs en phase vapeur

4.6.4.3.1 Définition

Ils sont destinés à la protection temporaire des matériaux métalliques placés à l'atmosphère, essentiellement en condition de stockage ou de transport. L'utilisation se fait soit sous forme de papiers d'emballage imprégnés de produit, soit sous forme de poudre, soit par aspersion d'une solution (solvant volatil).

4.6.4.3.2 Caractéristiques

Les inhibiteurs en phase vapeur (VPI = vapeur phase inhibitor, ou VCI = volatile corrosion inhibitor) sont des sels de base faible azotée : cyclohexylamine, dicyclohexylamine, guanidine, et d'acide faible : acide nitreux, acide carbonique, acide benzoïque.

4.6.5 Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice. Les expressions les plus courantes sont :

— le taux d'inhibition, le plus souvent utilisé :

$$\tau\% = \frac{U_0 - U}{U_0} \cdot 100$$

où U_0 est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en l'absence d'inhibiteur, et U la mesure en présence d'inhibiteur ;

— le coefficient d'inhibition : qui différencie mieux des inhibiteurs entre eux lorsque le taux d'inhibition devient très élevé ;

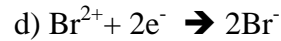
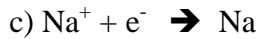
$$\gamma = \frac{U_0}{U}$$

— la concentration minimale efficace (cme), qui ne fait pas référence au comportement du système en l'absence d'inhibiteur, mais suppose qu'un critère d'efficacité (vitesse de corrosion maximale admissible) ait été défini.

EXERCICES

Exercice 1:

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



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

Solution 1:

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

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

Exercice 2:

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

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

Solution 2:

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

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

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

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

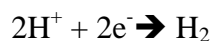
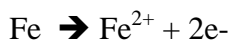
Exercice 3:

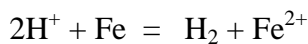
Un clou de masse 500 mg est plongé dans 50 ml d'acide chlorhydrique à $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$.

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

Solution 3:

a)





b) Les coefficients nous montrent qu'une mole de Fe correspond à un dégagement de une mole de H_2 , donc :

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

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

Si on prend comme volume molaire normal $22,4 \text{ l}$:

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

c) Il y a des Fe^{2+} , des $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}^+)$, des Cl^- , des OH^- .

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

$$[\text{Fe}^{2+}] = 8,96 \cdot 10^{-3} / 50 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,179 \text{ mol.l}^{-1}$$

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

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

Par contre :

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

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

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

Exercice 4:

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

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

Solution 4:

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

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

Exercice 5:

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

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

Expliquez ce qu'il se passe.

Solution 5:

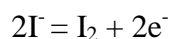
Le couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ est plus oxydant que I_2/I^- : du côté du chrome, il va se passer une réduction, c'est donc le pôle + de la pile ; du côté de l'iode, on a oxydation, c'est le pôle négatif.

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

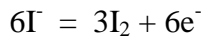
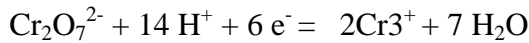


On équilibre au début la matière, puis on équilibre les charges en prenant un certain nombre de e^- .

Pour l'iode :



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



Exercice 6:

a) Comment constituer une pile faisant intervenir les couples Cu^{2+}/Cu et Ni^{2+}/Ni ?

b) Quel est le pôle positif de la pile ? Que vaut sa f.é.m ?

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

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

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

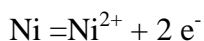
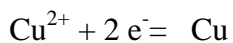
Solution 6:

a)

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

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

c) On a les réactions :



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

On a :

$$Q = n1\text{e}^- = It$$

n_1 étant le nombre d'électrons. Il vaut :

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

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

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

On peut aussi utiliser le Faraday :

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

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

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

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

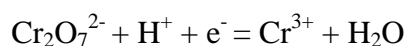
$$n(\text{Ni}) = n/2 = 3,73 \cdot 10^{-4}$$

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

Exercice 7:

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

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



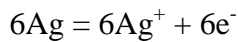
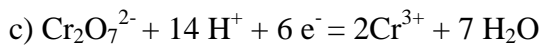
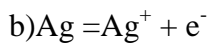
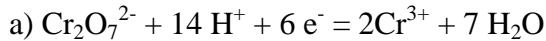
- Equilibrez cette demi-équation.
- Ecrivez la demi-équation correspondant à l'élément argent.

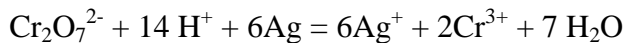
c) Ecrivez l'équation bilan totale.

d) Trouvez la masse de bichromate de potassium qu'il faut pour traiter 0,2 g d'argent.

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

Solution 7:





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

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

$m(\text{bichromate}) = 294 \cdot 0,2/6 \cdot 108$

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

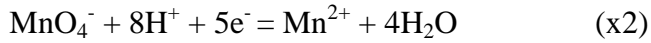
Exercice 8:

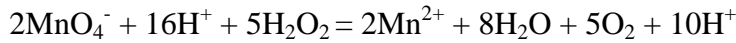
On veut doser une solution d'eau oxygénée (H_2O_2) : on en met 10 ml dans un bécher avec un peu d'acide sulfurique. On y verse du permanganate de potassium (KMnO_4) de concentration $C_0 = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. La couleur violette persiste à partir d'un volume versé $v_0 = 19,6 \text{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

a) Ecrire la réaction.

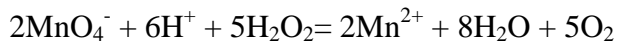
b) Trouver la concentration C_1 de l'eau oxygénée.

Solution 8:





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



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

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

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

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

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

On peut aussi, tout de suite écrire :

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

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

Exercice 9:

Pour protéger la coque d'un navire, on y fixe un plaque de magnésium dont le potentiel oxydo-réducteur est - 2,6 V.

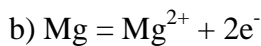
a) Expliquer pourquoi, tant qu'il reste du magnésium, la coque n'est pas attaquée.

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

- Quelle quantité d'électricité a circulé dans la coque ?
- Quelle masse de fer aurait été oxydée en l'absence de magnésium?

Solution 9:

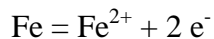
a) C'est le métal de potentiel oxydo-réducteur le plus faible qui sera oxydé, donc ici le magnésium.



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

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

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



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

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

Exercice 10:

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

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

Solution 10:

Longueur de canalisation de surface d'un mètre :

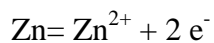
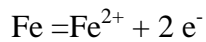
$$S = \pi d \cdot l$$

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

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

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

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



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

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

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

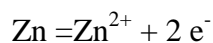
Exercice 11:

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

Calculer la durée de vie maximale de l'anode.

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

Solution 11:



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

$$t = Q/I = 5,902.10^6 \text{ s}$$

$$t = 68 \text{ jours } 8 \text{ h}$$

Exercice 12:

Données :

- a) Masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : $M(\text{Fe}) = 55,8$; $M(\text{Zn}) = 65,4$
- b) Masse volumique du fer : $\rho(\text{Fe}) = 7,9\cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
- c) Quantité d'électricité portée pas une mole d'électrons : le Faraday. $1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$
- d) Potentiels standard des couples d'oxydoréduction : $E^\circ_1(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ V}$;

$$E^\circ_2(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$$

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

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

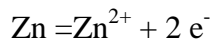
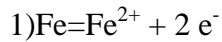
$$P_c = 1,2\cdot 10^{-4} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}.$$

Ceci signifie qu'il disparaît $1,2\cdot 10^{-4} \text{ kg}$ de fer, par m^2 de paroi, et par heure.

3. Cette plate-forme n'est pas protégée contre la corrosion :
 - a) Calculer la masse de fer disparue par oxydation, en un an, par mètre carré de plaque.
 - b) Exprimer, puis calculer, la quantité d'électricité Q , mise en jeu par cette oxydation, en un an, par mètre carré de plaque.
4. Cette plate-forme est protégée de la corrosion par des plots de zinc.
 - a) Justifier le choix du zinc comme élément protecteur. Quel est le nom de ce type de protection ?

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

Solution 12:



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

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

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

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

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

C'est la protection par anode sacrifiée.

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

Exercice 13:

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

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

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

- 1 / Ecrire et équilibrer l'équation-bilan de la réaction qui se produit dans le haut-fourneau.
- 2 / Calculer les nombres de moles des 2 réactifs présents avant la réaction. Quel est le réactif en excès ?
- 3 / Calculer la masse de fer obtenu lorsque tout l'oxyde de fer a été consommé.
- 4 / Calculer le volume de dioxyde de carbone gazeux dégagé, exprimé en m³.

On donne.

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

- le volume molaire V_M = 24 L.mol⁻¹.

Solution 13:



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

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

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

D'après l'équation, avec $2,5 \cdot 10^3$ moles de C, il faudrait :

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

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

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

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

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

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

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

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

$$V(\text{CO}_2) = 45.10^3 \text{ L}$$

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

AUTRES EXERCICES PROPOSES

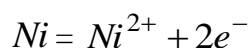
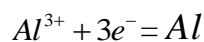
Exercice 1:

Ecrire les demi-équations électroniques des couples indiqués dans le tableau.

Oxydant	Couple	Réducteur
ion or	Au^{3+}/Auor
ion platine II.....	Pt^{2+}/Ptplatine
ion mercure II.....	Hg^{2+}/Hgmercure
ion argent.....	Ag^+/Agargent
ion cuivre II.....	Cu^{2+}/Cucuivre
ion hydrogène.....	H^+/H_2dihydrogène
ion plomb.....	Pb^{2+}/Pbplomb
ion étain.....	Sn^{2+}/Snétain
ion nickel.....	Ni^{2+}/Ninickel
ion fer II.....	Fe^{2+}/Fefer
ion zinc.....	Zn^{2+}/Znzinc
ion aluminium.....	Al^{3+}/Alaluminium
ion magnésium.....	Mg^{2+}/Mgmagnésium
ion sodium.....	Na^+/Nasodium
ion potassium.....	K^+/Kpotassium
ion lithium.....	Li^+/Lilithium

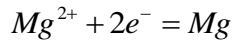
Exercice 2:

Dans les demi-équations électroniques suivantes indiquer l'oxydant, le réducteur, et le nombre d'électrons transférés.



Exercice 3:

Indiquer si les demi-équations ci-dessous sont des oxydations ou des réductions :



Exercice 4:

Ecrire la demi-équation électronique du couple H^{+} / H_2

Exercice 5:

La corrosion est-elle une oxydation ou une réduction ?

1.2 Classification des couples redox.

Exercice 6:

1- Indiquer le plus réducteur et le moins réducteur des métaux figurants dans la classification électrochimique ci-dessus.

2- Ecrire la réaction naturelle qui correspond à ces deux couples.

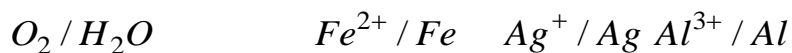
Exercice 7:

Du Fer et du Zinc sont mis dans une solution acide.

Indiquer les couples concernés et les réactions possibles.

Exercice 8:

1- Indiquer les demi-équations électroniques des couples suivants en milieu basique :



2- Ecrire les réactions d'oxydoréduction entre chaque métal et l'oxygène.

3- En réalité les ions métalliques formés réagissent ensuite avec les ions hydroxyde formés.

Ecrire les réactions de précipitations qui se produisent.

4- Rechercher quelle est la réaction qui permet de transformer l'hydroxyde de fer obtenu en rouille.

La formule chimique de la rouille est Fe_2O_3

Exercice 9:

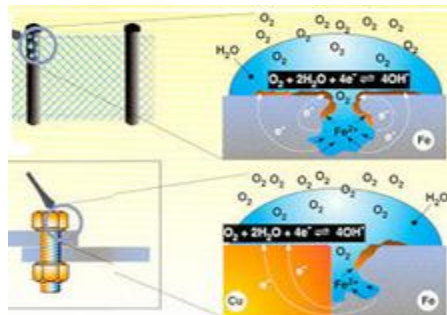
1- Indiquer la réaction naturelle qui se produit entre les couples Na^+ / Na et Cl_2 / Cl^-

2- Indiquer la réaction inverse (que l'on peut réaliser par électrolyse).

Exercice 10:

1- Analyser le schéma ci-dessous et indiquer sur le schéma à quel endroit se produit l'oxydation et la réduction.

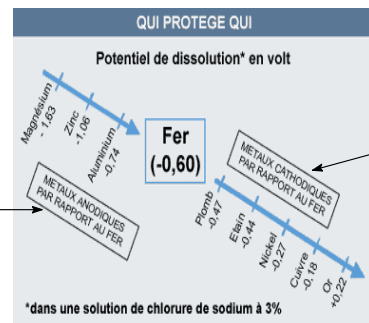
2 Pourquoi parle-t-on de phénomène de pile ?



Exercice 11:

1- Dans le schéma ci-contre indiquer ce que signifie métaux cathodiques et métaux anodiques :

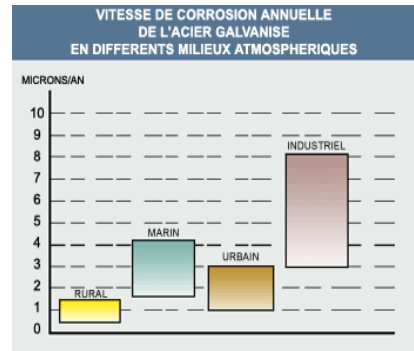
2-Dans le cas où l'on met en contact avec le fer un autre métal indiquer lequel des deux est oxydé.



Exercice 12:

Quelle épaisseur de galvanisation doit-on prévoir selon le milieu indiqué pour que l'acier reste intact pendant 50 ans ?

Répondez en vous aidant du document ci-dessous extrait de la norme NF EN ISO 14713 :



Exercice 13:

- 1.) Expliquer ce qu'on appelle corrosion électrochimique.
- 2.) Comment lutter contre cette corrosion en utilisant une protection électrochimique. Expliquer.
- 3.) Le long de la coque d'acier d'un bateau on fixe une masse $m = 50 \text{ kg}$ de zinc. En deux ans le zinc est consommé à 50 %.
 - 3.1. Quelle est la quantité d'électricité qui a traversé la coque ? Calculer la valeur moyenne de l'intensité I du courant de protection.
 - 3.2. Sans la présence du zinc la coque aurait été transformée en rouille Fe^{3+} . Ecrire les deux étapes successives de la corrosion du fer et calculer la masse de fer m' qui aurait disparu dans les mêmes conditions qu'au 3.1. .

Exercice 14:

Pour protéger une canalisation enterrée en fonte (alliage fer-carbone), on utilise une électrode consommable en magnésium.

- 1.) A l'aide des potentiels des couples en présence, écrire la ou les réactions que l'on s'attend à observer. En déduire l'existence d'un courant dit de protection
- 2.) Etablir la formule reliant la durée de vie t (t exprimé en années) de l'électrode de protection avec sa masse m (exprimée en kg) et l'intensité I (en A) du courant de protection.

3.) Calculer la durée de vie prévisible d'une électrode de magnésium, de masse $m = 10\text{kg}$, le courant de protection ayant une intensité moyenne $I = 60\text{ mA}$.

Exercice 15:

Les plateformes métalliques plongées dans une atmosphère humide doivent être protégées de la corrosion

1. Étude de principe : on réalise une pile en associant une demi-pile formée d'une lame de fer plongeant dans une solution de sulfate de fer II (1 mol.L^{-1}), et une demi-pile formée d'une lame de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc (1 mol.L^{-1}). Ces deux compartiments sont reliés par un pont salin.

1.1. Cette pile débite dans un circuit extérieur. Écrire les équations électrochimiques. Des réactions se produisant dans chaque demi-pile ; préciser sur quelle électrode ont lieu une oxydation, une réduction. Écrire l'équation bilan. Justifier la notion de protection par le zinc.

1.2. Déterminer la polarité de cette pile et donner la valeur de sa fém E .

2. Les plates-formes, dont la nature sera assimilée à du fer, sont protégées par des plots de zinc. Cette protection est prévue pour 5 ans avant renouvellement ; l'intensité du courant résultant de la formation de cette pile a une valeur moyenne de $I = 50\text{ mA}$. Calculer la masse de zinc à prévoir, sachant que la masse de zinc effectivement consommée n'est que de 60 % de la masse disposée sur les plates-formes.

Données : $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{ e}^-$ potentiel standard $E^\circ_1 = -0,44\text{ V}$

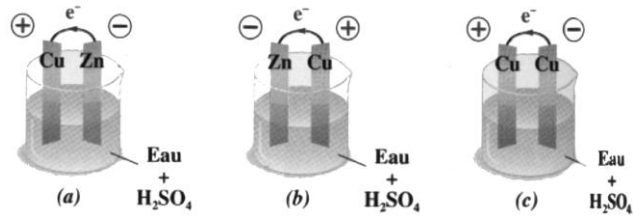
$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{ e}^-$ potentiel standard $E^\circ_2 = -0,76\text{ V}$

Charge de l'électron : $1,60 \cdot 10^{-19}\text{ C}$

Nombre d'Avogadro : $6,02 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$

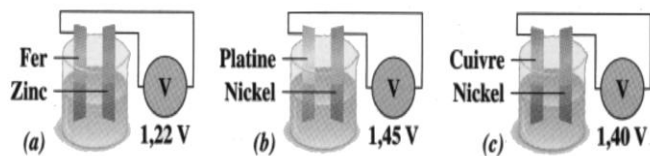
Exercice 16:

Quel est le schéma correct ? Pourquoi ?



Exercice 17:

Parmi les indications des voltmètres, une seule est correcte. Laquelle et pourquoi ?

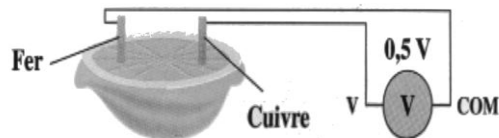


Exercice 18:

Un élève a réalisé une pile en plantant un fil de fer et un fil de cuivre dans la pulpe d'une moitié de citron. L'électrolyte est une solution acide. Il branche un voltmètre entre les fils et lit 0,5 V.

Indiquer le déplacement des électrons et le sens du courant électrique dans les fils.

Quel est le métal qui s'oxyde ? Ecrire la demi-équation électronique correspondante.

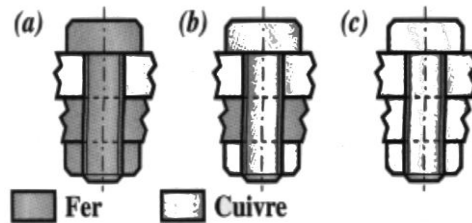


Exercice 19:

Pour protéger de la corrosion marine la coque en acier et l'hélice en bronze (cuivre + étain) d'un bateau, quel métal peut-on utiliser ? Choisir parmi les éléments suivants : fer, cuivre, zinc, plomb, magnésium.

Exercice 20:

Dans un atelier de structures métalliques, un assemblage de deux plaques métalliques peut être réalisé selon trois modèles (a), (b) ou (c). Dans quel(s) cas y a-t-il corrosion par effet de pile ? Quelle est la partie corrodée ? Expliquer.



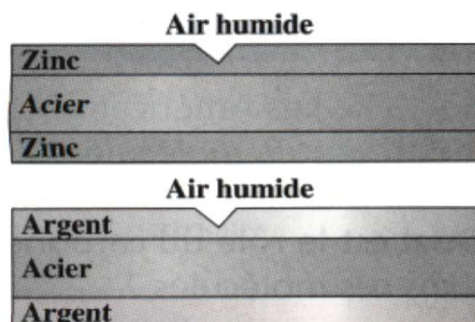
Exercice 21:

1) Une plaque en acier (contenant 95 % de fer) est recouverte d'une couche de zinc présentant un éclat si bien que l'acier est en contact avec l'air humide.

Quel est le métal qui est protégé et celui qui sera oxydé ?

A partir du phénomène de pile, indiquer sur le schéma le pôle + et le pôle - de la pile, le sens des électrons et le sens du courant.

2) La plaque d'acier est recouverte d'une couche d'argent qui présente un éclat. Mêmes questions qu'en 1).

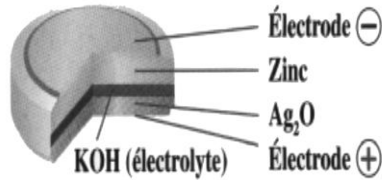


Exercice 22:

Une pile à l'oxyde d'argent est constituée des deux couples : Zn^{2+}/Zn et Ag^+/Ag .

Ecrire les demi-équations à l'anode et à la cathode.

Calculer la f.e.m théorique de cette pile bouton.



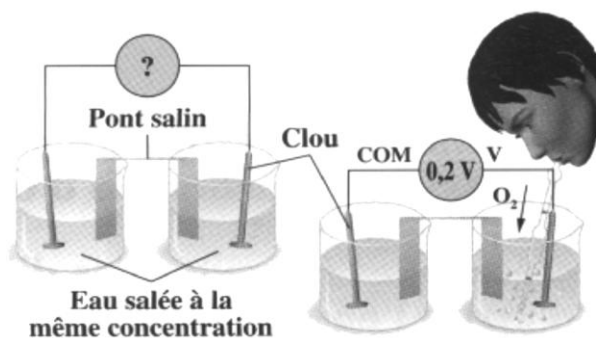
Exercice 23:

On réalise une pile constituée de deux demi-éléments identiques : béccher + eau + $NaCl$ (3%).

Dans chaque béccher on plonge un clou en acier. On relie deux clous à un voltmètre numérique. Qu'indique-t-il ?

On insuffle de l'air (dioxygène) dans un béccher à l'aide d'une pipette. Le voltmètre indique $0,2 V$.

Quelle est la borne $-$ de la pile ? Quel est le clou qui est oxydé ? Justifier la réponse.



REFERENCES

- 1 Assouli B., Étude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-Zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin. Thèse de doctorat, université IbnToafil (Kenitra-Maroc) et INSA (Lyon-France), (2002), 45-54
- 2 Azzouz N., Cours de corrosion, Ecole Normale Supérieure de Jijel, (2003)
- 3 Bachmann P., Tissot P., Précis de génie de chimie. GEORG, (1981)
- 4 Baeckmann W.V., Prinz W., Schwenk W., Handbook of Cathodic Corrosion Protection edition Gulf Professional Publishing (Elsevier Science), (1997), 42-43
- 5 Bailon J.P., Dorlot J.M., Des matériaux, 3^e édition, Presses Internationales Polytechnique, Canada, (2000), 339-360
- 6 Belahssen O. Etude comparative du comportement chimique et tribologique d'aciers nitrurés. Thèse de doctorat, université de Biskra, Algérie, (2013)
- 7 Bounoughaz M., Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage. Mémoire de maître de science, Ecole des gradues, Unive: LAVAL, (1993), 23-25.
- 8 Din-Stirbu E., Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage .Thèse de doctorat. INSA de Lyon, (2005), 46-48
- 9 Duval S., Sauvant-Moyn V., Ropital F., Eis : a powerful tool for in-situ monitoring of coating performance. Corrosion, NACE (Houston, Texas), (2003)
- 10 Eghfel D., Rhamnia R., Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs, OPU Alger, (2002)
- 11 El-Etre A.Y., Corrosion science, 40, (1998), 1141-1153
- 12 Feess H., Génie de la réaction chimique, systèmes pluriphasés, I.I.A.P, Algérie, (1984)
- 13 Gabrielli C., Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances. Techniques de l'ingénieur, traité, analyse et caractérisation,
- 14 Gastaud S., Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2002)
- 15 Gray L.G.S., Bernard R., Electrochemical impedance spectroscopy. A tool to predict remaining coating life. JPCL, (2003), 66-74
- 16 Handolt D., Traité des matériaux 12. Corrosion et chimie des surfaces. Edition: Presses polytechnique et universitaire Romandes. Lausanne, (1993)
- 17 Keller K., Electrodepos, Surf. Treat., 26, (1972)
- 18 Kning M., Scully J., Basic aspects of electrochemical impedance, application for the life prediction of organic coatings on metals. Corrosion, 46, (1990), 22-29
- 19 Lamoureux J.J., Précis de corrosion, Edition Masson, Canada, (1994), 23

- 20 Lamoureux J.J., Précis de corrosion, Edition Masson, Canada, (1994),106
- 21 Li P., Tan T.C. et Lee J.Y., Impedance spectra of the anodic dissolution of mild steel in sulfuric acid, Corrosion Science, 38, (1996), 1935-55
- 22 Lionel J., Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables: utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques. Thèse de doctorat, INAS de Lyon, (2005), 15-31
- 23 Louis Crolet J., Béranger G., corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques M 150, (1994), 3-4
- 24 Loveday D., Peterson P., Rodgers B., Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy part1: fundamental of electrochemical impedance spectroscopy.JCT Coatings Tech., (2004), 46-52
- 25 Loveday D., PetersonP., Rodgers B., Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy Part2: application of EIS to coating. JCT Coatings Tech.,(2004), 88-93
- 26 Meilus L., Innovative solutions for anticorrosive protection using new generation coating. Corrosion, NACE (Houston, Texas), (2004)
- 27 Mendibide C., Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2003), 34-43
- 28 Nazaf M., Développement de nouveaux primaires anti-corrosion à base de polymères conducteurs pour la protection de l'acier contre l'agressivité des milieux aqueux chlorurés. Mémoire de magister, Sonatrach/Institut Algérien du Pétrole, Boumerdes, (2005)
- 29 Normad B., Lebere L., Richard C., Wery M., Prévention et lutte contre la corrosion, C.E.F.R.A.C.O.R., (2004)
- 30 O'donoghue M., Terry Aben J., Clive Hare. Eis investigations of alkyd and epoxy coatings as they are chemically stripped from steel panels, corrosion,(2003), 15
- 31 Plessiset A., Gatellier C., Laboratoire de microbiologie à l' I.F.P, (1974)
- 32 Ruibah K., Mémoire de magister, (2003)
- 33 Shreir L.L., Chem C., Jarman R.A., Burstein G.T., Corrosion Volume I Metal / Environment Reactions Third edition 1994 Reprinted 2000 edition Butterworth-Heinemann, Great Britain, (2000), 1180-1206
- 34 Shreir L.L., Chem C., Corrosion Control Third edition 1994 Reprinted 2000 edition Butterworth-Heinemann, Great Britain, 2, (2000), 1268-1276
- 35 Vargel, C., corrosion de l'aluminium. Edition: Dunod. Paris, (1999)
- 36 Walter G., Application of impedance measurements to study performance of painted metals in aggressive solution. Journal of electroanal. Chem., 118, (1981), 259- 273

- 37 William J.R., Callister D., Science et génie des matériaux, 5e édition Modulo Canada, (2001), 498-520
- 38 Zoltowski P., On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour, Journal of Electroanalytical Chemistry, 443, (1998),149-54
- 39 Zou F., Thiery D., Application of localised electrochemical impedance spectroscopy to the study of the degradation of organic coating. ACS Symposium series 689.washington,(1998), 23-30