

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université 20 Aout 1955-Skikda

Faculté de : Technologie

Département: Pétrochimie

Polycopie de Cours

Corrosion et protection des installations

Destiné aux étudiants : **Master 2 Génie pétrochimique**

Filière : Industries pétrochimiques

Réalisé par Dr : KHERRAF SIHEM

Avril 2025

Intitulé du Master : Génie Pétrochimique

Semestre : 3

Objectifs de l'enseignement :

Présenter les types et les phénomènes de corrosion des matériaux métalliques et les bases scientifiques qui y sont associées. Ces informations sont destinées à établir des lignes de conduite pour le choix des procédés et des matériaux dans le domaine de la lutte contre la corrosion.

Connaissances préalables recommandées :

Cinétique, chimie minérale et organique.

Contenu de la matière 2 UEF 3 B: Corrosion et protection des installations

1. Introduction : définitions, thermodynamique de la corrosion, première approche des processus de corrosion humide et corrosion sèche
2. Aspects thermodynamique et cinétique de la corrosion :
 - 2.1. Cas de la corrosion humide : Principaux mécanismes d'oxydation et de réduction, diagramme d'Evans, tension mixte, cinétiques de corrosion, courbes de polarisation, passivité et métaux passivables, calcul de la vitesse de réaction, caractérisation des couches formées
 - 2.2. Cas de la corrosion sèche : Rôle des défauts, Vitesse de corrosion dans le cas de la formation d'une couche compacte, processus élémentaires, diagrammes d'Ellingham, méthodes d'études et mécanismes de l'oxydation et de la protection
3. Méthodes de protection contre la corrosion
 - 3.1. Protection par revêtement métallique (anodique et cathodique) et non métallique (peinture et matière plastique),
 - 3.2. Les procédés de revêtement métalliques
 - 3.3. La protection électrochimique
 - 3.4. La protection cathodique

3.4.1. Par anode réactive Proposition de Canevas Coursus Master Intégré 184

3.4.2. Par courant imposé

3.5. La protection anodique

4. Les courants vagabonds et moyens de protection

5. Inhibiteurs de corrosion

5.1. Les différents types d'inhibiteurs

5.2. Modes d'action

5.3. Les inhibiteurs de corrosion

6. Corrosion sèche des métaux

6.1. Définition

6.2. Les différentes lois d'oxydation

6.3. Mécanisme

Mode d'évaluation : Continu et Examen

Références

A.J. Bard, L. Faulkner « électrochimie, principes et applications », J. Besson,
« Thermodynamique et cinétique électrochimiques ».

Liste des figures

Figure I.1: Le cycle de corrosion de l'acier.....	2
Figure I.2: cellule de corrosion.	6
Figure I.3 : Pile galvanique de Fe-Cu dans l'eau.	7
Figure I.4 : Pile de concentration du sel	8
Figure I.5 : corrosion d'une plaque métallique du fer recouvert d'une goutte d'eau.....	9
Figure I.6: la corrosion à la ligne d'eau.....	10
Figure I.7 : pile géologique.....	10
Figure I.8 : Mécanisme de la corrosion électrochimique.	12
Figure I.9 : Formation de la rouille	14
Figure I.10 : joints de grain.....	15
Figure I.11: Exemple de fissures d'un acier inoxydable en service dans l'eau bouillante, dans une zone de forte écrouissage de surface.....	16
Figure I.12: Effet de la température sur le fer dans l'eau aérée. Cas des circuits ouverts et fermés	17
Figure I.13: Effet de la concentration de l'oxygène sur la corrosion de l'acier au carbone.	17
Figure I.14 : Effet du pH sur la corrosion du fer dans l'eau aérée à la température ambiante.	18
Figure I.15 : formation de la couche d'oxyde.....	20
Figure I.16: Mécanisme de croissance d'un film d'oxyde.....	21
Figure I.17 : Diffusion des cations par interstitiels ou par lacunes dans un oxyde MO.....	22
Figure I.18: Corrosion uniforme.	23
Figure I.19 : Morphologie de la corrosion des piqures	24
Figure I.20: Mécanisme de la corrosion par piqure.....	25
Figure I.21 : Corrosion galvanique.....	25
Figure I.22 : Corrosion sélective.....	26

Figure I.23 : a : Appauvrissement en chrome des joints de grains ; b : corrosion intergranulaire ; c : corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable.	26
Figure I.24: Corrosion transgranulaire d'un acier inoxydable et une micrographie montrant le développement des fissures.....	27
Figure I.25 : Corrosion par crevasses.	28
Figure I.26 : Corrosion par fatigue.....	28
Figure I.27 : Fragilisation par hydrogène et formation des soufflures.....	29
Figure I.28 : Corrosion –érosion	30
Figure I.29: Étapes de la corrosion par cavitation.....	31
Figure I.30 : Attaque par cavitation.....	31
Figure I.31 : Tribocorrosion.....	32
Figure II.1 : Modèle générale de la double couche à l'interface métal-solution.	33
Figure II.2 : Modèle de la double couche électrique de Helmholtz.	34
Figure II.3: Modèle de de Gouy-Chapman.....	34
Figure II.4 : Modèle de Stern.....	35
Figure II.5 : Circuit électrique équivalent de l'interface métal- électrolyte.	36
Figure II.6 : Electrode standard à hydrogène.....	37
Figure II.7 : Electrode au calomel.....	38
Figure II. 8 : Electrode argent/ chlorure d'argent.	39
Figure II.9: Diagrammes de Pourbaix du fer.	43
Figure II.10: Système électrochimique à l'équilibre.	46
Figure II.11 : Montage d'une polarisation anodique d'une électrode réversible.	46
Figure II.12: Polarisation cathodique d'une électrode réversible.	47
Figure II.13: Courbe de polarisation linéaire (a) : système rapide, (b) système lent.	48
Figure II.14 : Dispositif de mesure des courbes de polarisation.....	49
Figure II.15 : Variation de l'énergie libre.....	50
Figure II.16 : Profil d'énergie libre.	51
Figure II.17: Courbe de polarisation à l'échelle logarithmique ($\log i = f(E)$).	54

Figure II.18 : Illustration du concept de résistance de polarisation.	56
Figure II.19 : Polarisation de concentration.....	57
Figure II.20 : Courbe de polarisation à l'échelle logarithmique d'un système de corrosion....	59
Figure II.21 : Courbe de polarisation anodique d'un métal passivable.	61
Figure II.22 : Principaux types des courbes d'Evans.	62
Figure II.23 : Diagramme d'Ellingham de quelques oxydes.	66
Figure II.24 : différentes lois de la corrosion sèche	68
Figure II.25 : Évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps.....	69
Figure II.26 : Détermination de la résistance de polarisation.	71
Figure II.27: représentation dans le plan complexe de l'impédance :	72
Figure III.1 : Réservoirs : a) dans lesquels il y a accumulation d'eau ; b) pouvant être vidangés complètement.	77
Figure III.2 : corrosion sous dépôt, dans une canalisation non inclinée.....	77
Figure III.3 : Exemple de conception conduisant à des corrosions par couplage galvanique. .	78
Figure III.4: Corrosion galvanique d'une pompe en eau de mer entre le corps de la pompe en aluminium et le raccord en laiton.	78
Figure III.5 : Exemple de conception conduisant à des corrosions-érosions.....	79
Figure III.6 : Représentation en milieu acide du rôle d'un inhibiteur anodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.....	80
Figure III.7 : Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.	80
Figure III.8 : Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux.	81
Figure III.9 : Courbes élémentaires de polarisation présentent la passivation du métal par inhibiteurs passivants.....	82
Figure III.10 : Revêtement anodique et cathodique.	88
Figure III.11 : Protection cathodique par anode sacrificielle.....	94
Figure III.12 : Anode sacrificielle d'aluminium installée dans un échangeur de chaleur.	94
Figure III.13 : Protection cathodique par courant imposé.	99

Figure III.14 : corrosion par les courants vagabonds.	101
Figure III.15 : Protection par drainage électrique.	103

Liste des tableaux

Tableau I.1 : potentiel standard des métaux à 25°C.....	6
Tableau III.1 : Composition chimique de groupes fonctionnels d'inhibiteurs organiques.....	82
Tableau III.2 : Comparaison des anodes sacrificielles.....	97

Liste des abréviations et des symboles

v : nombre stoechiométrique.

ΔG^\ddagger : enthalpie libre d'activation .

η : surtension

η_a : la surtension anodique.

b_a : pente anodique de Tafel.

b_c : pente cathodique de Tafel.

$\Delta_r H^\circ$: enthalpie standard de la réaction.

$\Delta_r S^\circ$: entropie standard de la réaction.

a_a et a_c : constantes.

C_{Ox} : concentration de l'oxydant.

C_{Red} : concentration de réducteur.

m_f : masse finale.

m_i : masse initiale du métal.

i_0 : densité courant d'échange.

i_a : densité de courant anodique.

i_c : densité de courant cathodique .

C_0 : concentration de l'espèce dans la solution.

C_{ele} : concentration de l'espèce à la surface de l'électrode.

E° : le potentiel normal (standard) du métal.

E_F : potentiel de flade.

E_p : potentiel de passivation.

E_t : potentiel de transpassivation.

F : constante de Faraday ($F=96500 \text{ C}$).

i : densité de courant.

I : intensité de courant.

I_p : densité de courant de passivation .

I_{pp} : densité de courant de passivité.

m : la masse du métal.

A : masse atomique du métal.

n : nombre des électrons échangés.

Ox : oxydant.

pH : potentiel d'hydrogène.

R : constante des gaz parfaits.

Red : réducteur.

S : surface de l'électrode métallique.

T : la température absolue.

t : temps.

$V_{\text{métal}}$: volumes du métal.

V_{oxyde} : volumes d'oxyde.

a_{Red} : activités du réducteur.

a_{Ox} : activités de l'oxydant.

δ : l'épaisseur de la couche de diffusion .

Sommaire

Avant-propos.....	1
-------------------	---

Chapitre I : Introduction à la corrosion

I.1 Introduction.....	2
I.2 Tendance à la corrosion.....	2
I.3 Thermodynamique de la corrosion.....	3
I.4 Définition de la corrosion.....	3
I.5 Aspect économique de la corrosion	3
I.5.1 Pertes directes	3
I.5.2 Pertes indirectes	3
I.6 Types de corrosion	4
I.6.1 Selon la nature du milieu corrodant.....	4
I.6.2 Selon le mécanisme réactionnel	4
I.6.3 Selon l'aspect du métal corrodé.....	5
I.7 Corrosion humide ou aqueuse.....	5
I.7.1 Eléments de base de la corrosion électrochimique	5
I.7.2 Piles de corrosion.....	6
I.7.2.1 Piles galvaniques	6
I.7.2.2 piles de concentration	8
I.7.3 Mécanisme électrochimique de la corrosion humide.....	11
I.7.4 Facteurs de la corrosion	14
I.7.4.1 Facteurs liés au métal	14
I.7.4.2 Facteurs liés à la solution.....	16
I.8 Corrosion sèche	19

I.8.1 Mécanisme.....	19
I.8.2 Processus de la formation de la couche d'oxyde	20
I.8.2.1 Mécanisme de la croissance de la couche d'oxyde	20
I.8.3 Type d'oxydes	22
I.8.3.1 Rapport de Pilling-Bedworth	22
I.9 Formes de la corrosion	23
I.9.1 La corrosion uniforme.....	23
I.9.2 Corrosion localisée.....	23
I.9.2.1 Corrosion par piqures	23
I.9.2.2 Corrosion galvanique.....	25
I.9.2.3 Corrosion sélective	25
I.9.2.4 Corrosion intergranulaire	26
I.9.2.5 Corrosion sous contrainte (Corrosion sous tension).....	27
I.8.2.6 Corrosion caverneuse (par crevasses).....	27
I.9.2.7 Corrosion par fatigue	28
I.9.2.8 Attaque de fragilisation par hydrogène.....	29
I.9.2.9 Corrosion-érosion et corrosion abrasion	30
I.9.2.10 Corrosion frottement.....	31

Chapitre II : Aspects thermodynamique et cinétique de la corrosion

II.1 Introduction	33
II.2 Aspect thermodynamique et cinétique de la corrosion humide.....	33
II.2.1 Interface métal- solution	33
II.2.1.1 Modèles de la double couche.....	34
II.2.1.2 Analogie électrique de la double couche.....	35
II.2.2 Potentiel d'électrode	36
II.2.2.1 Potentiel d'équilibre (potentiel réversible)	36

II.2.2.2 Potentiel de corrosion	37
II.2.3 Mesure des potentiels	37
II.2.3.1 Electrode Standard à Hydrogène (ESH).....	37
II.2.3.2 Electrode au calomel	37
II.2.3.3 Les électrodes argent/ chlorure d'argent	38
II.2.4 Thermodynamique de la corrosion	39
II.2.4.1 Diagrammes de pourbaix (diagramme pH-E).....	41
II.2.5 Cinétique de la corrosion	44
II.2.5.1 Notions de base	44
II.2.5.2 Loi de Faraday	45
II.2.5.3 Phénomène de polarisation	45
II.2.5.4 courbe de polarisation	47
II.2.5.5 Montage expérimental.....	48
II.2.5.6 Cinétique des réactions aux électrodes.....	49
II.2.5.7 Corrosion des métaux passivable	60
II.2.5.8 Diagramme d'Evans (E- log i).....	62
II.3 Thermodynamique et cinétique de la corrosion sèche	64
II.3.1 Aspect thermodynamique	64
II.3.1.1 Diagramme d'Ellingham.....	64
II.3.2 Cinétique de la corrosion sèche.....	68
II.3.2.1 Lois d'oxydation des métaux.....	68
II.4 Méthodes d'étude de la corrosion	69
II.4.1 Méthodes électrochimiques.....	69
II.4.1.1 Suivi de l'évolution du potentiel en fonction du temps.....	69
II.4.1.2 Tracé des courbes de polarisation (i-E).....	70
II.4.1.3 Mesure de la résistance de polarisation R_p	70
II.4.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique	71
II.4.2 Méthode gravimétrique	72
II.4.3 Analyse chimique	72

II.4.4 Méthodes optiques.....	73
-------------------------------	----

Chapitre III : Méthodes de protection contre la corrosion

III.1 Introduction	74
III.2 Méthodes de protection contre la corrosion	74
III.2.1 Choix des matériaux.....	74
III.2.2 Prévention par une forme adaptée des pièces	76
III.2.3 Protection par inhibiteurs de corrosion.....	79
III.2.3.1 Inhibiteur de corrosion	79
III.2.3.2 Effet de l'inhibiteur sur les réactions électrochimiques partielles.....	79
III.2.3.3 Mécanismes d'action des inhibiteurs	81
III.2.3.4 Inhibiteurs particuliers	83
III.2.3.5 Utilisations industrielles des inhibiteurs de corrosion	84
III.2.3.6 Perspectives d'avenir des inhibiteurs de corrosion	84
III.2.4 Protection par revêtement	85
III.2.4.1 Préparation de la surface	85
III.2.4.2 Types de revêtements.....	85
III.2.4.3 Applications industrielles des revêtements	92
III.2.5 Protection électrochimique	93
III.2.5.1 Protection cathodique.....	93
III.2.5.2 Protection anodique	100
III.3 Courants vagabonds et protection par drainage	100
III.3.1 Origine des courants vagabonds.....	101
III.3.2 Mécanisme de corrosion causée par les courants vagabonds	102
III.3.3 Protection contre l'effet des courants vagabonds.....	102
III.3.3.1 Protection par drainage électrique	102

III.3.3.2 Protection par anodes sacrificielles.....	103
---	-----

Avant-propos

La corrosion est un phénomène complexe qui touche une large variété de matériaux, notamment les métaux et alliages utilisés dans l'industrie pétrochimique. Elle désigne la dégradation progressive des matériaux sous l'effet des conditions environnementales. Dans les secteurs pétrochimique et de raffinage, la corrosion représente une problématique majeure en raison des défaillances d'équipements coûteuses qu'elle peut provoquer, des arrêts de production imprévus, des risques accrus pour la sécurité, ainsi que des impacts environnementaux significatifs.

Ainsi, le développement de technologies de protection à la fois efficaces, économiques et respectueuses de l'environnement représente un défi majeur pour les ingénieurs, qui doivent acquérir une expertise approfondie en science de la corrosion.

Ce cours s'adresse aux étudiants de deuxième année de Master en Génie Pétrochimique, Filière : Industries Pétrochimiques. Il est conçu et structuré de manière à fournir aux étudiants les connaissances fondamentales et les outils nécessaires pour concevoir et gérer les installations pétrochimiques tout en minimisant les risques de corrosion, et en garantissant la sécurité ainsi que la rentabilité des opérations.

Le premier chapitre de ce travail présente les différents types de corrosion, ses mécanismes et ses diverses formes. Cette partie est essentielle pour comprendre les processus de corrosion des métaux dans des milieux aqueux et secs.

Le deuxième chapitre se divise en deux parties : la première se consacre à la thermodynamique et à la cinétique de la corrosion humide, tandis que la seconde se concentre sur la corrosion sèche, ainsi que sur les techniques de surveillance de la corrosion.

Le troisième chapitre aborde les méthodes de protection contre la corrosion. Il permet de comprendre l'application des revêtements protecteurs, des techniques de protection cathodique et anodique, ainsi que l'utilisation des inhibiteurs de corrosion pour prolonger la durée de vie des matériaux.

Chapitre I

Introduction à la corrosion

I.1 Introduction

La corrosion, du latin "corrōdere", est une destruction non voulue des métaux sous l'action de milieux corrosifs. Ce phénomène affecte pratiquement tous les domaines de l'activité humaine, depuis le bâtiment jusqu'aux installations et appareils les plus sophistiqués, tels que les circuits électroniques, les avions, les centrales nucléaires, en passant par les usines chimiques et les installations pétrolières.

I.2 Tendance à la corrosion

Dans la nature, les métaux sont généralement présents sous forme de minerais, c'est-à-dire d'oxydes métalliques ou de sels. Ces minerais constituent l'état à teneur en énergie la plus faible, c'est-à-dire la forme la plus stable. À partir de ces minerais, on fabrique des métaux par un apport d'énergie considérable. Le métal obtenu se trouve de ce fait dans un état de contrainte riche en énergie. C'est pourquoi tous les métaux usuels ont tendance à passer à leur état pauvre en énergie, par exemple en oxydes, en sels ou en minerais, cela à l'aide du milieu environnant (Figure I.1).

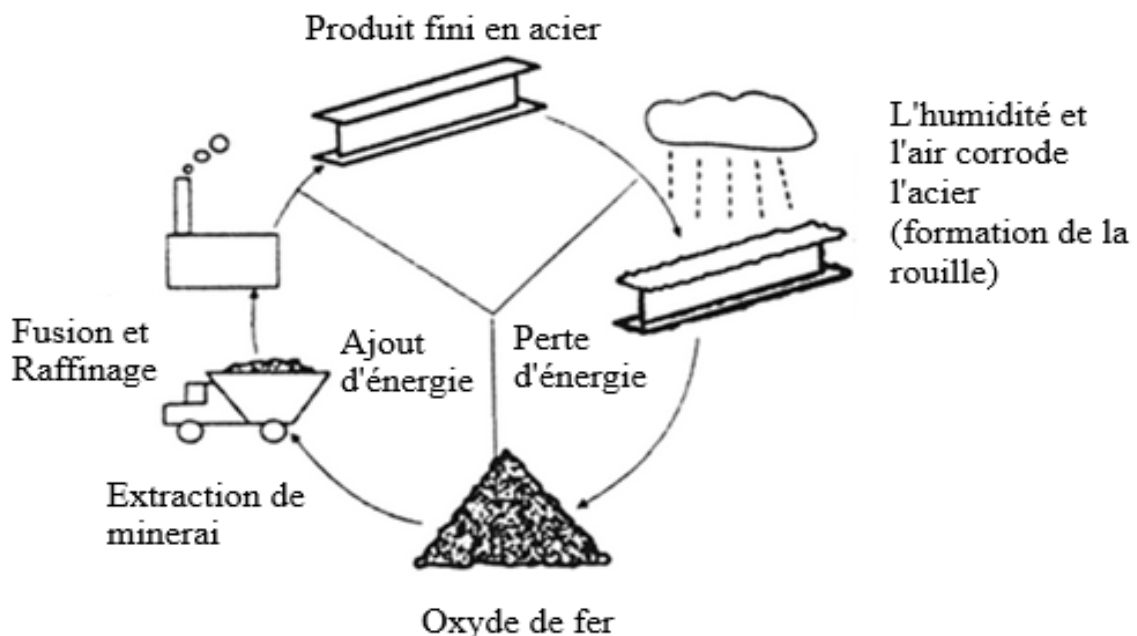


Figure I.1: Le cycle de corrosion de l'acier.

I.3 Thermodynamique de la corrosion

La thermodynamique joue un rôle clé dans le phénomène de la corrosion, en particulier dans la compréhension des conditions sous lesquelles un métal se corrode. Pour que la corrosion d'un métal soit thermodynamiquement possible, la réaction globale entre le métal et son environnement doit dégager de l'énergie libre, c'est-à-dire l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG) doit être inférieure à zéro.

I.4 Définition de la corrosion

L'union internationale de la chimie fondamentale et appliquée précise que la corrosion est une réaction interfaciale irréversible entre un matériau (métal, céramique,...) et son environnement, qui conduit à la dégradation du matériau.

La norme ISO 8044 définit la corrosion comme une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant, entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie.

I.5 Aspect économique de la corrosion

La corrosion représente un enjeu économique majeur à l'échelle mondiale. Chaque année, les dommages causés par ce phénomène entraînent des pertes considérables, se chiffrant en milliards de dollars. Ces pertes se répartissent en deux catégories principales: les pertes directes et indirectes.

I.5.1 Pertes directes

Elles incluent les coûts liés à la réparation, au remplacement ou à l'entretien des structures et équipements corrodés.

I.5.2 Pertes indirectes

- **Arrêt d'installation**

Les frais de remplacement des équipements corrodés sont souvent négligeables comparativement aux pertes de production durant les arrêts intempestifs.

- **Perte de produits coûteux**

Les fuites de mazout, par exemple, à partir des conduites corrodées ne sont pas dispendieuse en soi. Toutefois, la décontamination des lieux peut atteindre un coût astronomique lorsque ce produit a touché un cours d'eau ou un lac.

- **Perte de rendement**

L'accumulation des produits de corrosion sur les échangeurs de chaleur diminue leur efficacité, ce qui génère des coûts permanents.

- **Contamination des produits**

L'utilisation de la soudure au plomb dans les aqueducs, par exemple, entraîne la contamination de l'eau par le plomb, ce qui constitue un danger pour la santé publique.

- **Sécurité et perte de vies**

La corrosion peut entraîner des problèmes de sécurité et de pertes de vies, étant reconnue comme responsable d'accidents d'avions, d'éclatement des conduites enfouies, et d'écrasement de plates-formes de forage.

I.6 Types de corrosion

I.6.1 Selon la nature du milieu corrodant

- **Corrosion humide (corrosion aqueuse)**

Ce type de corrosion se manifeste dans les solutions aqueuses.

- **Corrosion sèche**

C'est une corrosion qui se produit lorsqu'un métal est en contact avec des gaz secs tels que SO_2 , Cl_2 ...

I.6.2 Selon le mécanisme réactionnel

- **Corrosion électrochimique**

La corrosion électrochimique est due à des réactions d'oxydo-réduction. C'est le phénomène de corrosion le plus important et elle se manifeste lorsque le réactif est un liquide conducteur de courant et lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le réactif. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile (anode et cathode).

- **Corrosion chimique**

Il s'agit d'une réaction chimique hétérogène directe entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse. Le processus de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec le milieu sans présence d'électrolyte.

I.6.3 Selon l'aspect du métal corrodé

- **Corrosion généralisée**

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposé au milieu.

- **Corrosion localisée**

Ce mode d'attaque n'affecte que certaines zones spécifiques du métal.

I.7 Corrosion humide ou aqueuse

La corrosion humide ou aqueuse représente la corrosion en présence d'un électrolyte aqueux tel que: eau de mer, solutions acides, atmosphère humide, le sol, le béton..... La corrosion humide est due essentiellement à des réactions d'oxydo-réduction qui résultent du fonctionnement des piles électriques microscopiques qui se constituent à cause de l'hétérogénéité du métal ou du milieu environnant.

I.7.1 Eléments de base de la corrosion électrochimique

- **L'anode:** c'est la région du métal où la réaction d'oxydation a eu lieu et d'où partent les cations métalliques dans la solution. On lui attribue le signe négatif (-).
- **La cathode:** c'est la région du métal où la réaction de réduction a eu lieu. On lui attribue le signe positif (+).
- **L'électrolyte :** est une solution conductrice de courant électrique,
- **La connexion électrique :** L'anode et la cathode doivent être connectées électriquement pour permettre au courant électrique de passer dans la cellule de corrosion (dans le cas où l'anode et la cathode font partie du même métal une connexion physique n'est pas nécessaire).

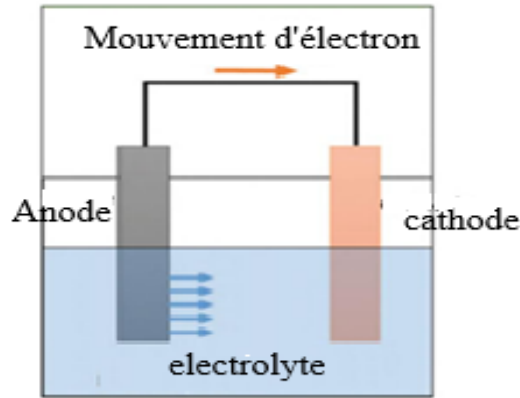


Figure I.2: cellule de corrosion.

I.7.2 Piles de corrosion

I.7.2.1 Piles galvaniques

Les piles galvaniques peuvent se former lorsque deux métaux différents sont en contact ou en raison de l'hétérogénéité de la même surface métallique. Le métal ayant le potentiel le plus faible dans la série électrochimique sera oxydé (Tableau I.1).

Tableau I.1 : potentiel standard des métaux à 25°C.

Métal/ ion	Potentiel en volts
Li/Li ⁺	-3.045
K/K ⁺	-2.925
Ca/Ca ⁺⁺	-2.866
Na/Na ⁺	-2.714
Mg/Mg ⁺⁺	-2.363
Al/Al ⁺⁺⁺	-1.662
Zn/Zn ⁺⁺	-0.763
Cr/Cr ⁺⁺⁺	-0.744
Ni/Ni ⁺⁺	-0.23
Sn/Sn ⁺⁺	-0.136
Fe/Fe ⁺⁺	-0.45
H ₂ /2H ⁺	0.000
Cu/Cu ⁺⁺	+0.337
Ag/Ag ⁺	+0.80
pt/pt ⁺⁺	+1.2
Au/Au ⁺⁺⁺	+1.42

Moins noble (anodique) ↑
 référence
 ↓ plus noble (cathodique)

Exemple d'une pile galvanique

Considérons une pile constituée de deux électrodes, l'une en fer et l'autre en cuivre, plongées dans l'eau de mer (Figure 3). Lorsque les électrodes sont mises en court-circuit, les électrons passent du fer (anode) vers le cuivre (cathode) ; le courant de corrosion circule du cuivre vers le fer.

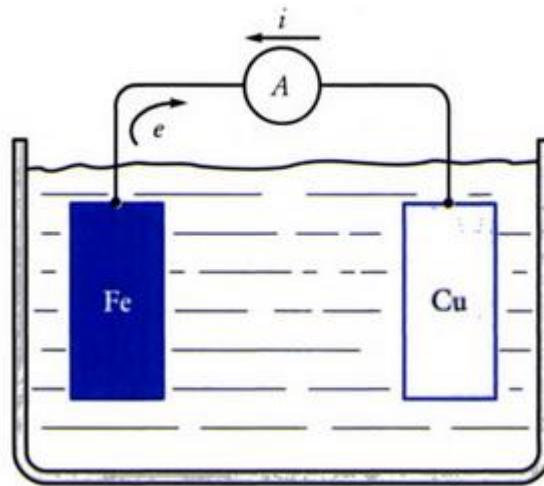
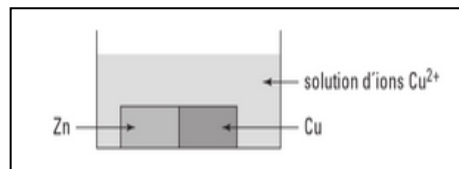


Figure I.3 : Pile galvanique de Fe-Cu dans l'eau.

Exercice I.1 : La pile zinc-cuivre

Répondre par vrai ou faux avec explication.



- a) Au cours du temps, le zinc se dissout.
- b) Des ions de Cu^{+2} se déposent sur le zinc sous la forme de cuivre métallique.
- c) Au cours du temps, le cuivre se recouvre d'une couche de cuivre.

Données : $E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 = 0.34 \text{ V}$, $E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^0 = -0.76 \text{ V}$, $E_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}}^0 = -0.44 \text{ V}$,
 $E_{\text{Cr}^{+3}/\text{Cr}}^0 = -0.74 \text{ V}$.

Solution

- a) **Vrai** : la lame est l'anode de la pile.
- b) **Faux** : la lame de zinc se dissout selon la réaction : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$.
- c) **Vrai** : la lame de cuivre est la cathode de la pile et tant qu'il reste des ions Cu^{+2} dans la solution, ceux-ci se déposent sur le bloc de cuivre.

I.7.2.2 piles de concentration

I.7.2.2.1 pile de concentration de sel

Par exemple, si une électrode de cuivre est exposée à une solution concentrée de sulfate de cuivre, et une autre à une solution diluée de sulfate de cuivre. En court-circuit, le cuivre en contact avec la solution diluée se dissout (anode) (Figure I.4).

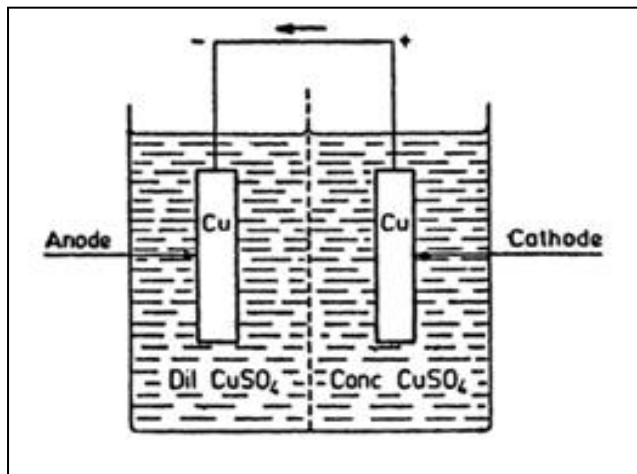
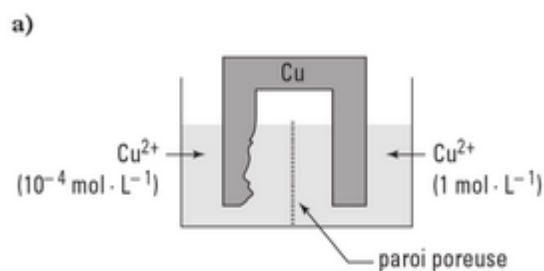


Figure I.4: pile de concentration de sel.

Exercice I.2

Interpréter en terme de piles les phénomènes de corrosion suivants :



Solution

Il s'agit d'une pile de concentration. Du cuivre passe en solution dans le compartiment de gauche selon la réaction : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$.

Sur la lame de cuivre de droite, les électrons servent à la réduction d'ions Cu^{2+} en Cu selon la réaction suivante : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$.

I.7.2.2 piles de la concentration d'oxygène ou piles d'aération différentielle

La différence de la concentration d'oxygène sur une surface métallique conduit à la formation de piles d'aération différentielle. Les parties métalliques les plus aérées fonctionnent comme cathodes, et les parties les moins aérées fonctionnent comme anode, et sont par suite attaquées.

Exemples :**a) Corrosion par une goutte d'eau**

Lorsqu'une goutte d'eau est déposée sur une lame métallique, comme du fer par exemple (Figure I.5), la périphérie de la goutte est mieux aérée que la partie centrale. Cette différence d'aération conduit à la formation d'une pile électrochimique, dans laquelle la zone métallique au centre de la goutte agit comme une zone anodique et subit une corrosion localisée.

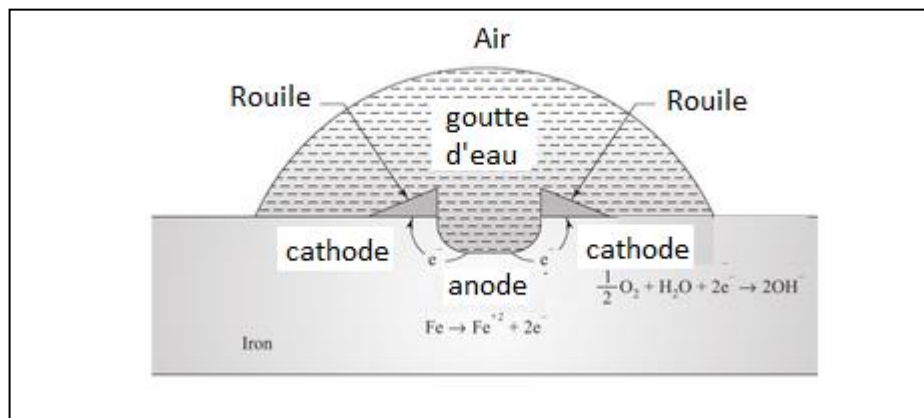


Figure I. 5 : corrosion d'une plaque métallique du fer recouvert d'une goutte d'eau.

b) corrosion à la ligne d'eau

Lorsqu'un morceau de métal est partiellement immergé dans une solution ou de l'eau, la partie du métal au-dessus de la surface de la solution est plus aérée et se comporte comme une zone cathodique, tandis que les parties immergées, ayant un accès réduit à l'oxygène, se comportent

comme des zones anodiques. Ce type de corrosion peut être observé dans les réservoirs d'eau et les bateaux.

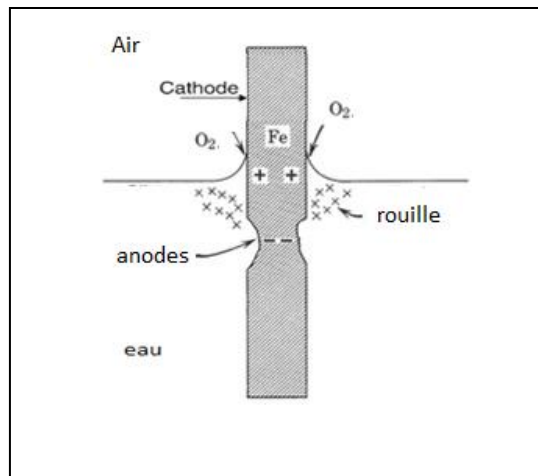


Figure I.6: la corrosion à la ligne d'eau

c) Corrosion par les piles géologiques

Dans le cas d'une canalisation métallique enterrée avec un remblai constitué de deux matériaux différents, par exemple de l'argile et du calcaire (Figure I.7), à chaque jonction de ces deux matériaux de remblai, au contact du métal, la pile d'Evans va fonctionner et provoquer la corrosion de la canalisation.

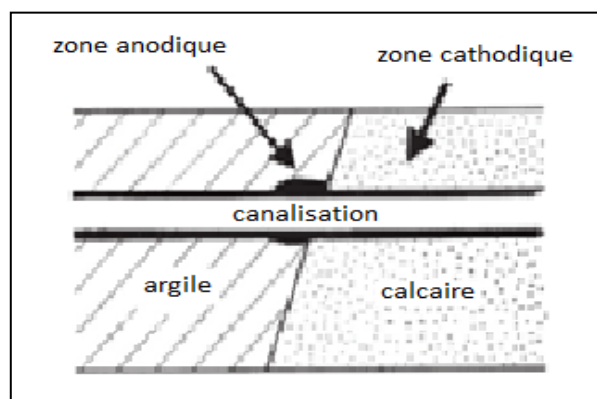
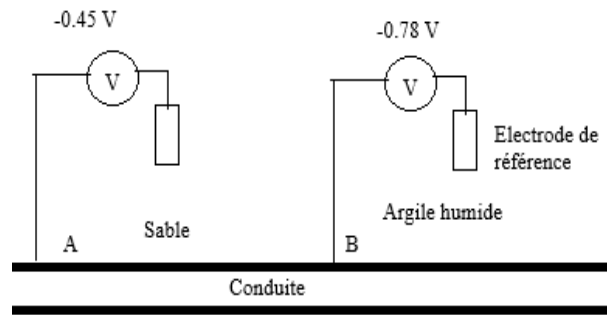


Figure I.7 : pile géologique.

Exercice I.3

Il apparaît une corrosion sur une conduite métallique enterrée dans deux milieux géologiques très différents (le sable et l'argile). Voici le schéma de la canalisation enterrée et les résultats des mesures de potentiel effectuées (en A et B).



En raisonnant sur les potentiels affichés, indiquer le sens de circulation du courant dans la conduite enterrée.

Solution

Le potentiel du point B est inférieur à celui du point A. Dans la zone entourant B, on a donc une libération d'électrons, donc une oxydation ("zone anodique"). Dans la zone entourant A, on a la zone cathodique. Les électrons se déplacent donc du point B vers le point A.

I.7.2.2.3 Piles de température

Si une même surface métallique possède deux parties situées à des températures très différentes, alors il se forme entre ces deux parties une pile de corrosion. Ces piles peuvent être observées dans les échangeurs de chaleur, les chaudières et les fours.

Exemples :

1. Dans une solution de sulfate de cuivre, l'électrode de cuivre à la température la plus élevée est la cathode, et l'électrode de cuivre à la température la plus basse est l'anode.
2. Pour le fer immergé dans des solutions diluées de chlorure de sodium aéré, l'électrode chaude est anodique par rapport au métal le plus froid de même composition.

I.7.3 Mécanisme électrochimique de la corrosion humide

La corrosion est due à la présence de cellules galvaniques à la surface du métal.

Réaction anodique : c'est la réaction d'oxydation du métal.



Réaction cathodique : c'est la réaction de réduction des oxydants présents dans la solution.

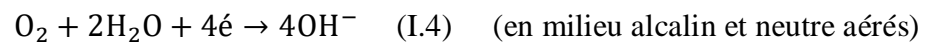


Les réactions cathodiques possibles sont :

- **Réaction de réduction des ions H^+** : cette réaction se produit dans les solutions acides.



- **Réaction de réduction de l'oxygène dissous dans le milieu :**



- **Réaction des cations métalliques**

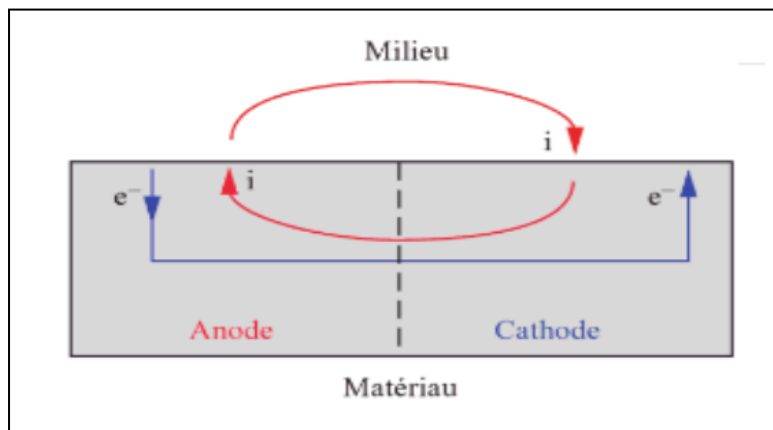
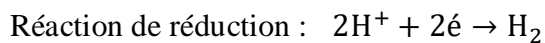
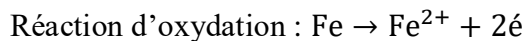


Figure I.8 : Mécanisme de la corrosion électrochimique.

Exemple

La corrosion du fer dans une solution acide est le résultat de deux réactions :



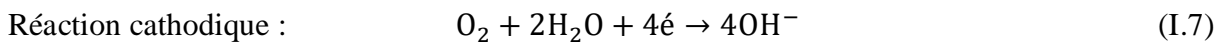
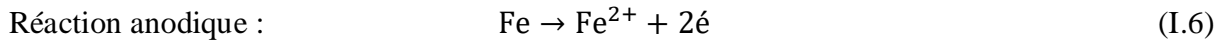
I.7.3 Produits de corrosion

Les produits de corrosion résultent de la précipitation des espèces chimiques contenues dans l'électrolyte et de celles obtenues par les réactions électrochimiques. Dans le cas des alliages de fer, les produits de corrosion constituent la rouille.

Les produits de corrosion peuvent protéger les métaux contre la corrosion s'ils sont insolubles dans le milieu, adhérents à la surface métallique et denses.

Exemple : Formation de la rouille

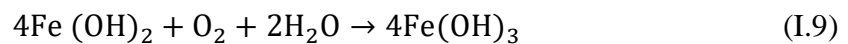
Considérons la corrosion aqueuse de l'acier (alliage de fer) dans l'eau.



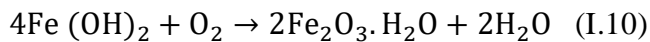
Les ions hydroxydes OH^- réagissent avec les ions ferreux Fe^{+2} en formant l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou la rouille.



L'oxygène dissous oxyde $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pour donner l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



Par oxydation rapide : L'hydroxyde ferreux est converti par l'oxygène en oxyde ferrique hydraté ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):



Les réactions suivantes se produisent ensuite :



Par vieillissement :



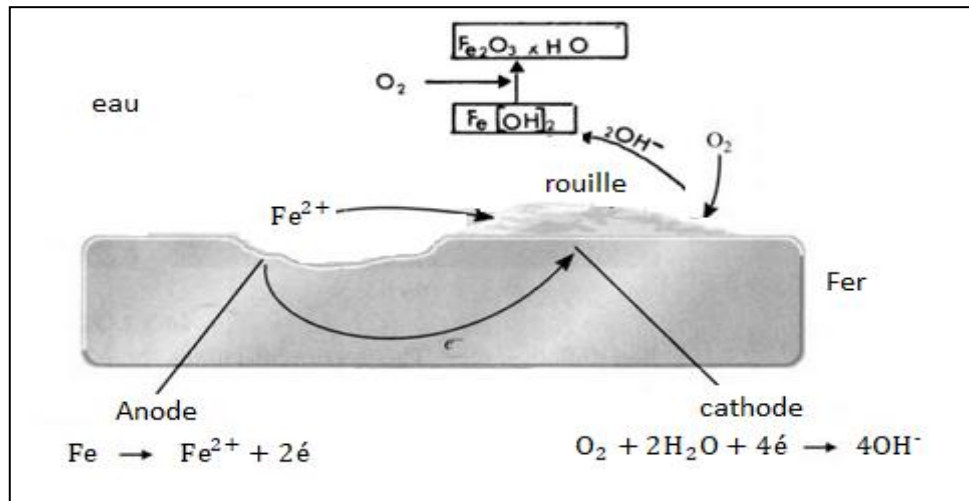


Figure I.9 : Formation de la rouille

I.7.4 Facteurs de la corrosion

I.7.4.1 Facteurs liés au métal

I.6.4.1.1 Facteurs métallurgiques

En pratique, les métaux ne sont jamais purs et homogènes ; en effet, ils renferment toujours des hétérogénéités qui créent localement des micropiles de corrosion.

• Effet de la structure cristallographique du métal

Les métaux usuels ne sont pas des monocristaux ; ils sont formés d'un grand nombre de grains séparés par des joints de grains (Figure I.10). Puisque, dans les joints de grains, les atomes n'occupent pas des positions qui correspondent aux nœuds des réseaux cristallographiques des grains adjacents, leur énergie est légèrement plus élevée que celle des atomes situés aux nœuds du réseau cristallin ; le potentiel de dissolution des joints de grains est donc inférieur (anode) à celui des grains (cathode).

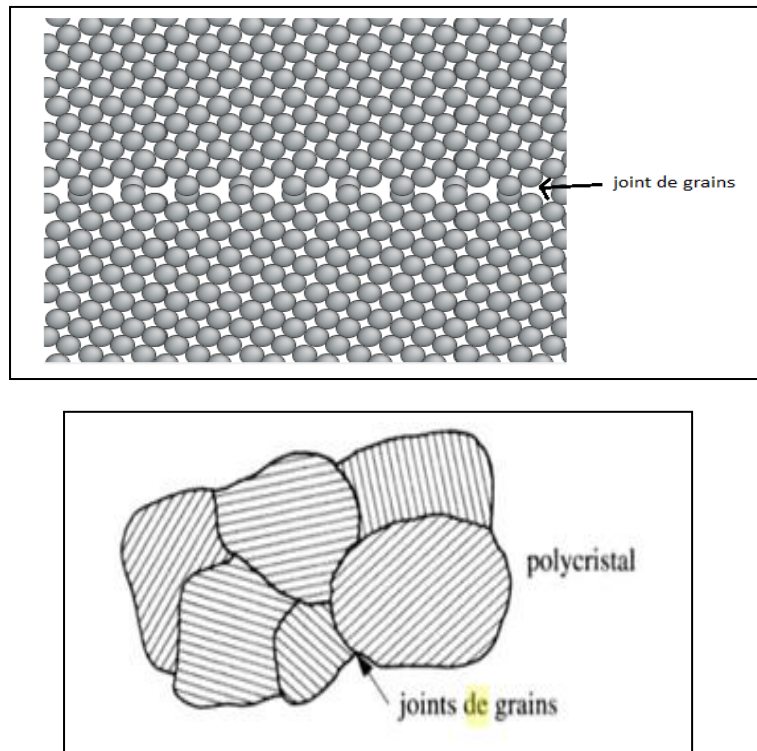


Figure I.10 : joints de grain.

- **Effet des impuretés (inclusions) du métal**

La plupart des alliages sont constitués de plusieurs phases, et ils renferment des inclusions (impuretés) non métalliques. Ces divers constituants n'ont évidemment pas le même potentiel électrochimique et, de ce fait, l'alliage se compose d'un très grand nombre d'anodes et de cathodes. Le métal contenant des atomes étrangers s'attaque plus rapidement dans un réactif chimique donné que le même métal pris à un degré de pureté élevé.

- **Effet de l'état de surface**

La présence de dépôts, de trous, de rayures sur la surface du métal conduit à la corrosion localisée.

- **Effet de l'écrouissage**

Un métal déformé plastiquement par écrouissage est souvent le siège de contraintes résiduelles. Son énergie interne est supérieure à celle du même métal à l'état recuit ; une zone écrouie est donc anodique par rapport à une zone non écrouie.

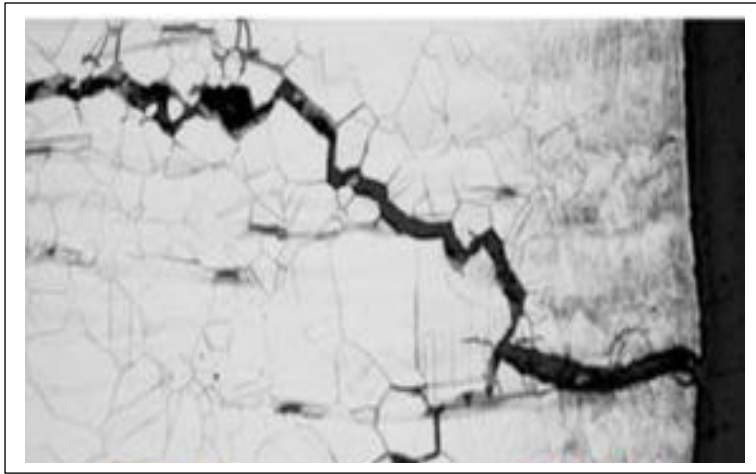


Figure I.11: Exemple de fissures d'un acier inoxydable en service dans l'eau bouillante, dans une zone de forte écrouissage de surface.

I.7.4.2 Facteurs liés à la solution

- **Influence de la température**

La vitesse des réactions électrochimiques augmente avec l'augmentation de la température; cependant la diminution de la solubilité des gaz dissous, consécutive à l'augmentation de la température, peut diminuer la vitesse des réactions électrochimiques.

Exemple : Effet de la température sur le fer dans l'eau aérée, cas des circuits ouverts et fermés (Figure I.12).

- dans un système clos, l'oxygène ne pouvant s'échapper et la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à la consommation totale de O_2 .
- Dans un système ouvert, il y a échappement de l'oxygène, on remarque que la vitesse de corrosion augmente jusqu'à $80^\circ C$ et au-delà de cette valeur, elle chute et atteint une faible valeur à la température d'ébullition $100^\circ C$.

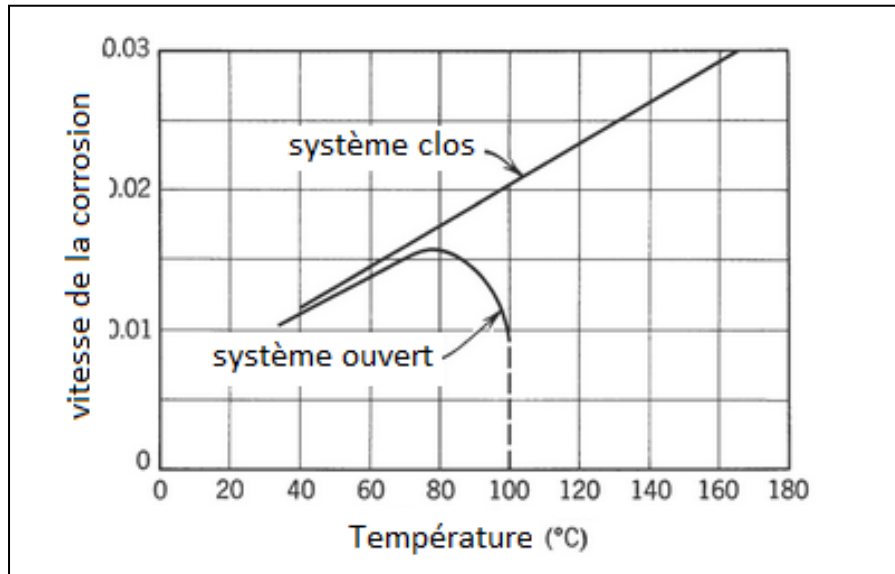


Figure I.12: Effet de la température sur le fer dans l'eau aérée. Cas des circuits ouverts et fermés

- **Influence de l'oxygène dissous**

Son rôle est double : il agit comme dépolarisant ou comme transformateur des produits de corrosion (transformation de Fe^{+2} en Fe^{+3}) (Figure I.13).

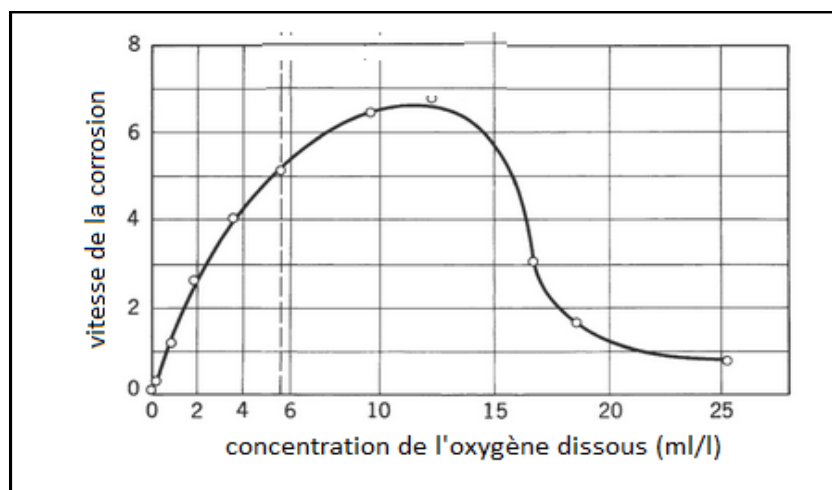


Figure I.13: Effet de la concentration de l'oxygène sur la corrosion de l'acier au carbone.

- **Influence de pH**

L'agressivité des milieux corrosifs augmente généralement quand leur pH s'écarte de la neutralité, particulièrement du côté acide.

Exemple : effet du pH sur la corrosion du fer dans l'eau aérée à la température ambiante (Figure I.14).

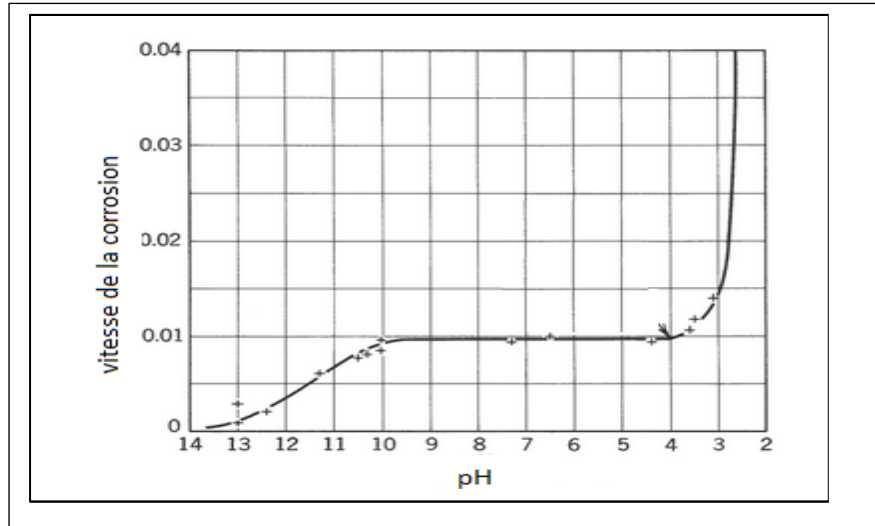


Figure I.14 : Effet du pH sur la corrosion du fer dans l'eau aérée à la température ambiante.

- Dans le domaine de pH compris entre 4 et 10, la vitesse de corrosion ne dépend pas de pH.
- Dans le domaine de pH < 4. Le film d'oxyde ferreux est dissous et le fer est plus ou moins en contact direct avec le milieu.
- Au-dessus de pH 10, la vitesse de corrosion diminue car le fer devient très rapidement passif.

- **Influence de la salinité**

La présence de divers sels dissous dans l'eau a pour effet d'augmenter la conductivité du milieu.

- Les sels acides (AlCl_3 , FeCl_2 , NH_4Cl) s'hydrolysent pour donner des solutions acides.
- Les sels alcalins (Na_3PO_4 , Na_2CO_3) s'hydrolysent et donnent des solutions alcalines.

- **Influence des bactéries**

Les bactéries, selon leur type et leur métabolisme, provoquent des modifications ou contribuent à la création d'espèces agressives.

Les bactéries sulfato-réductrices (BSR)

Les bactéries sulfato-réductrices sont des bactéries anaérobies qui ont la faculté de réduire les sulfates en sulfure d'hydrogène. Ces bactéries augmentent la vitesse de corrosion par :

- La dépolarisation des sites cathodiques.
- La formation de sulfure de fer FeS corrosif.
- Le risque de fragilisation par hydrogène.

Les ferrobactéries (Gallionella siderocapsa)

Les ferrobactéries sont des bactéries aérobies qui augmentent la vitesse de corrosion par la consommation et la transformation des ions ferreux en hydroxyde ferrique insoluble, qui devient une partie de la gaine formée autour de la cellule.

Les bactéries nitrifiantes

Ces bactéries augmentent la vitesse de la corrosion par la production d'acide nitrique.

I.8 Corrosion sèche

La corrosion sèche se développe en l'absence d'électrolyte (d'humidité), à des températures élevées ou ambiantes, lorsque le métal est exposé à un gaz sec tel que : O₂, H₂, SO₂, N₂, CO₂.

Le cas le plus classique de la corrosion sèche est celui de l'oxydation par l'oxygène.

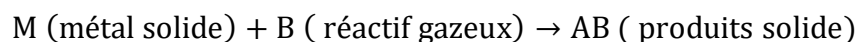
La corrosion sèche joue un rôle déterminant dans tous les appareils qui fonctionnent à haute température, comme les chaudières et les fours de raffineries.

Exemples :

- corrosion par les gaz de combustion ;
- corrosion par l'air ambiant au voisinage de la tuyauterie chaude.

I.8.1 Mécanisme

La corrosion sèche se développe en absence d'humidité suivant une réaction chimique de la forme :



I.8.2 Processus de la formation de la couche d'oxyde

La formation de la couche d'oxyde se fait en quatre étapes (Figure I.15):

- a) **Adsorption chimique de l'oxygène à la surface du métal** : Cette adsorption conduit à la formation, entre l'oxygène et les ions métalliques, de liaisons en général ioniques.
- b) **Germination de l'oxyde à la surface du métal.**
- c) **Croissance latérale des germes**, ce qui entraîne un recouvrement complet de la surface du métal par un film d'oxyde.
- d) **La croissance uniforme de l'oxyde** se poursuit ensuite selon une direction perpendiculaire à la surface du métal.

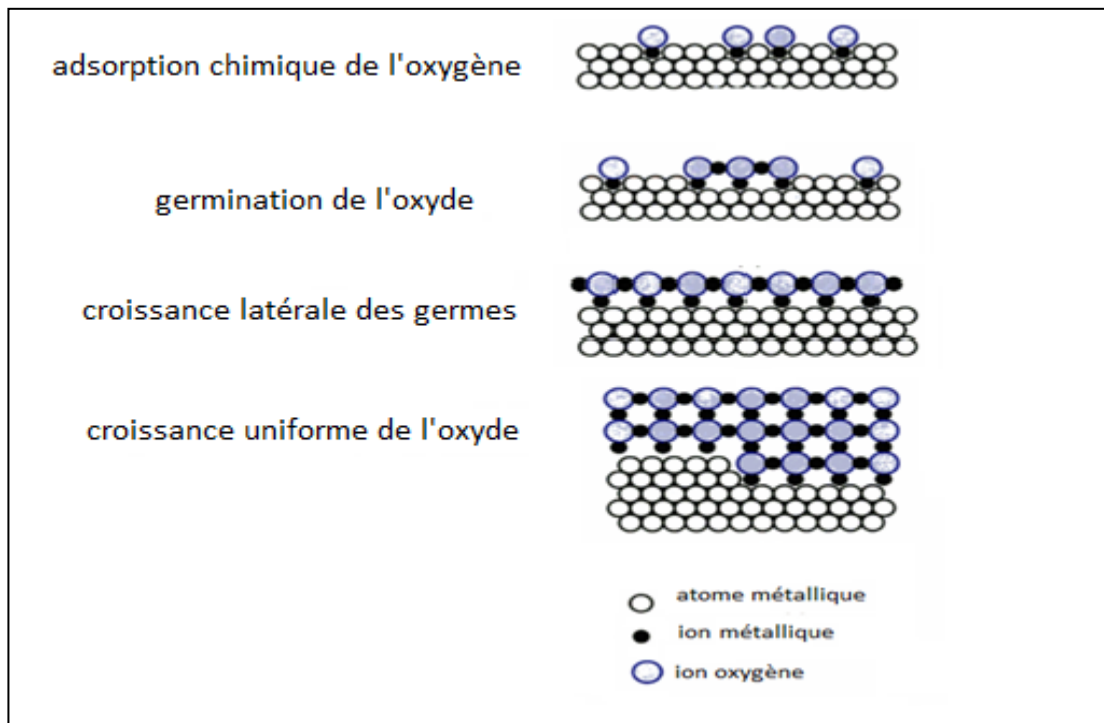


Figure I.15 : formation de la couche d'oxyde.

I.8.2.1 Mécanisme de la croissance de la couche d'oxyde

La croissance des couches d'oxydes implique un déplacement des cations M^{n+} ou des anions O^{2-} dans l'oxyde.

Les réactions qui peuvent se produire sont :

- **À l'interface métal/ oxyde** : le métal s'oxyde selon la réaction



- À l'interface oxyde / gaz : l'oxygène est réduit en O^{2-} suivant la réaction .

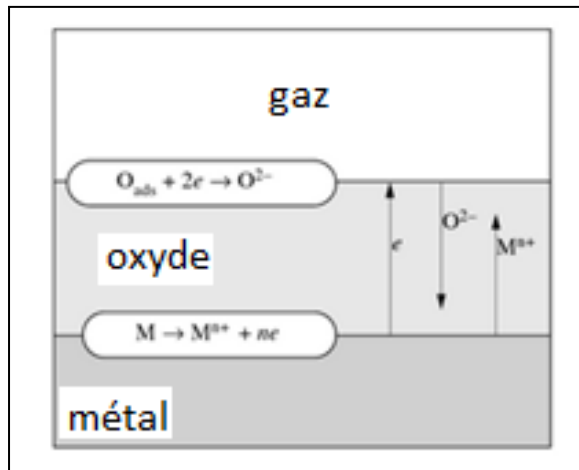
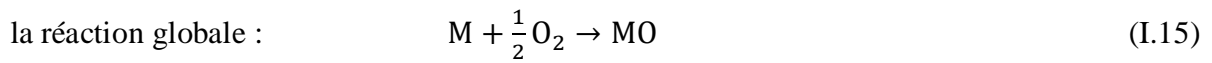
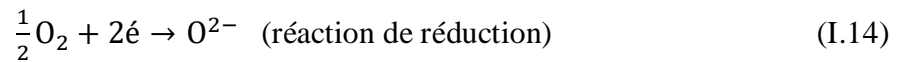


Figure I.16: Mécanisme de croissance d'un film d'oxyde.

I.8.2.1.1 Mécanisme de diffusion

La diffusion dans les oxydes dépend de la présence de défauts ponctuels : ions interstitiels et lacunes (Figure I.17).

• Diffusion interstitielle

Les atomes diffusent par sauts d'une position interstitielle à la plus voisine (site identique vide). Dans les oxydes ioniques, les cations peuvent diffuser entre eux, mais les anions ne sont généralement pas assez petits pour le faire.

• Diffusion lacunaire

Lorsqu'il y a formation de lacunes, la permutation entre atomes et lacunes voisines s'interprète comme une migration unique des lacunes.

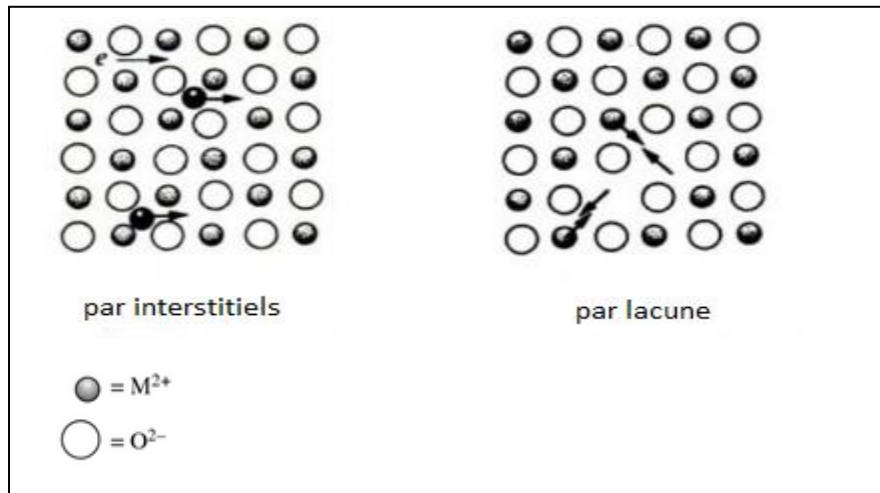
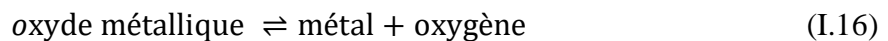


Figure I.17 : Diffusion des cations par interstitiels ou par lacunes dans un oxyde MO.

I.8.3 Type d'oxydes

a) **Oxyde de nature stable**, il adhère légèrement à la surface du métal et agit comme un revêtement protecteur qui empêche une oxydation supplémentaire (cas de Al, Sn, pb).

b) **Un film d'oxyde de corrosion instable** à la surface du métal, se décompose en métal et en oxygène.



c) **Film d'oxyde volatil à la surface du métal**, exposé à une attaque supplémentaire de l'oxygène, entraînant une corrosion continue, par exemple, l'oxyde de molybdène (MoO_3) est de nature très volatile.

d) **La couche d'oxyde est de nature poreuse**. L'oxygène atmosphérique a un accès facile à la surface métallique sous-jacente, à travers les pores ou les fissures de la couche, ce qui entraîne la corrosion continue de la surface métallique (exemple : l'oxyde formé sur le fer)

e) **La couche d'oxyde est dense et compacte** : Cette couche est protectrice.

I.8.3.1 Rapport de Pilling-Bedworth

C'est le rapport entre le volume de l'oxyde formé et celui du métal oxydé.

$$R_{P-B} = \frac{V_{\text{oxyde}}}{V_{\text{métal}}} \quad (\text{I.17})$$

$V_{\text{métal}}$ et V_{oxyde} : volumes du métal et oxyde respectivement.

Si R est supérieur à 1, le volume d'oxyde est supérieur au volume de métal, Le film d'oxyde sera protecteur.

Si $R_{P-B} < 1$, le volume d'oxyde est inférieur au volume de métal, le film d'oxyde sera poreux (non protecteur).

Si $1 < R_{P-B} < 2.4$ Il ya formation d'une couche protectrice d'oxyde, compacte et continue

Si $R_{P-B} > 2.4$, le volume d'oxyde formé est si important qu'il provoque, par gonflement, des fissures par lesquelles l'oxygène peut pénétrer jusqu'au métal.

I.9 Formes de la corrosion

I.9.1 La corrosion uniforme

C'est la forme de corrosion la plus rencontrée dans la pratique ; mais c'est aussi l'aspect le moins dangereux. Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposé au milieu (Figure I.18).

L'attaque de la surface sera très importante si cette dernière est rugueuse. À l'échelle macroscopique, on ne distingue pas les lieux cathodiques des lieux anodiques, la surface entière du métal étant simultanément cathode et anode.

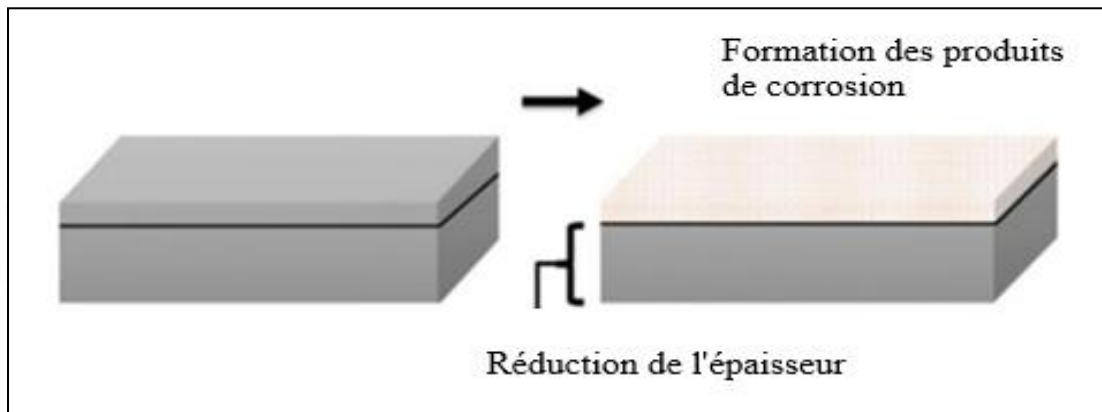


Figure I.18: Corrosion uniforme.

I.9.2 Corrosion localisée

Dans ce mode d'attaque, la perte de métal n'affecte que certaines zones spécifiques du métal.

I.9.2.1 Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse et concerne essentiellement les matériaux à l'état passif : acier inoxydable, alliages d'aluminium. L'attaque se limite à des

zones anodiques très localisées et peut progresser rapidement en profondeur, alors que le reste du métal reste intact. Les piqûres se produisent par certains anions, notamment le chlorure, sur des métaux protégés par un film d'oxyde. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres.

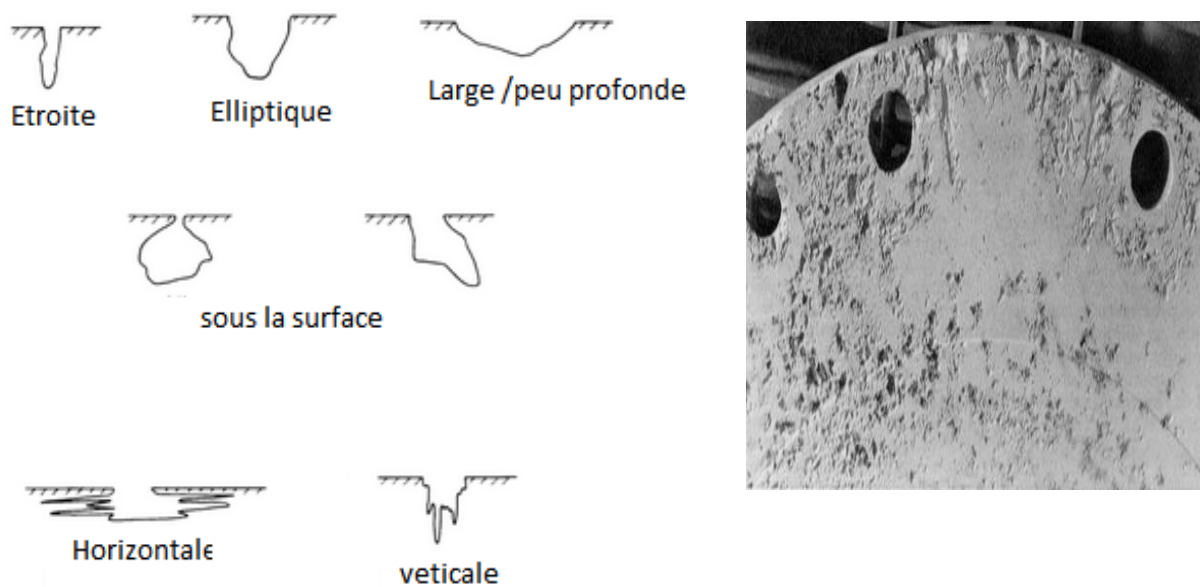


Figure I.19 : Morphologie de la corrosion des piqûres

I.9.2.1.1 Mécanisme

Le phénomène de piqûres se divise en deux étapes (Figure I.20) :

- **L'amorce** : Elle est due à l'hétérogénéité de la surface métallique, à la rupture locale du film passif, aux limites des grains métalliques, et à la présence des piles de concentration dans la solution.
- **La propagation** : Elle est due à la dissolution du métal dans un milieu local très acide et très concentré en chlorures.

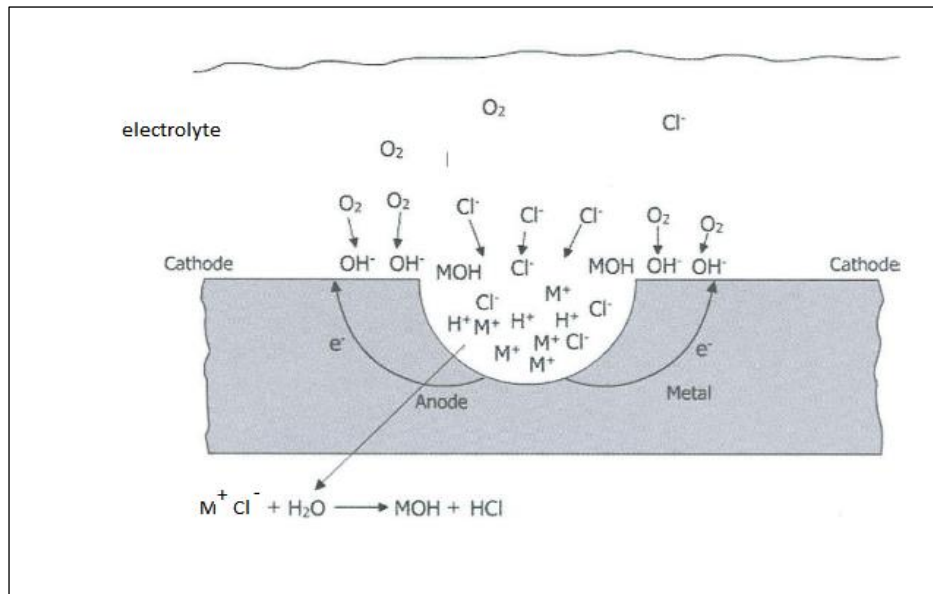


Figure I.20: Mécanisme de la corrosion par pique.

I.9.2.2 Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux, et la dégradation du métal le moins résistant s'intensifie (Figure I.21).

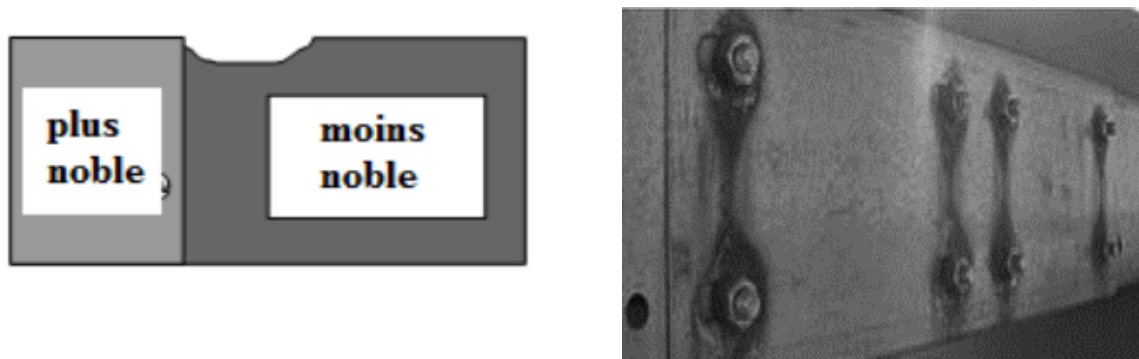


Figure I.21 : Corrosion galvanique.

I.9.2.3 Corrosion sélective

Ce mode de dissolution se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage. L'alliage devient poreux (spongieux) et très fragile. L'exemple le plus connu est la dissolution sélective du zinc des laitons (alliage cuivre-zinc).



Figure I.22 : Corrosion sélective.

I.9.2.4 Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Elle est due à la présence d'impuretés ou à la précipitation des composés métalliques tels que les carbures aux joints de grains.

La corrosion intergranulaire se traduit par une décohésion des grains de la structure métallique et conduit à une perte de la résistance mécanique du métal. Cette forme de corrosion se produit dans les aciers inoxydables et les alliages à base de nickel, aluminium, magnésium, cuivre et zinc.

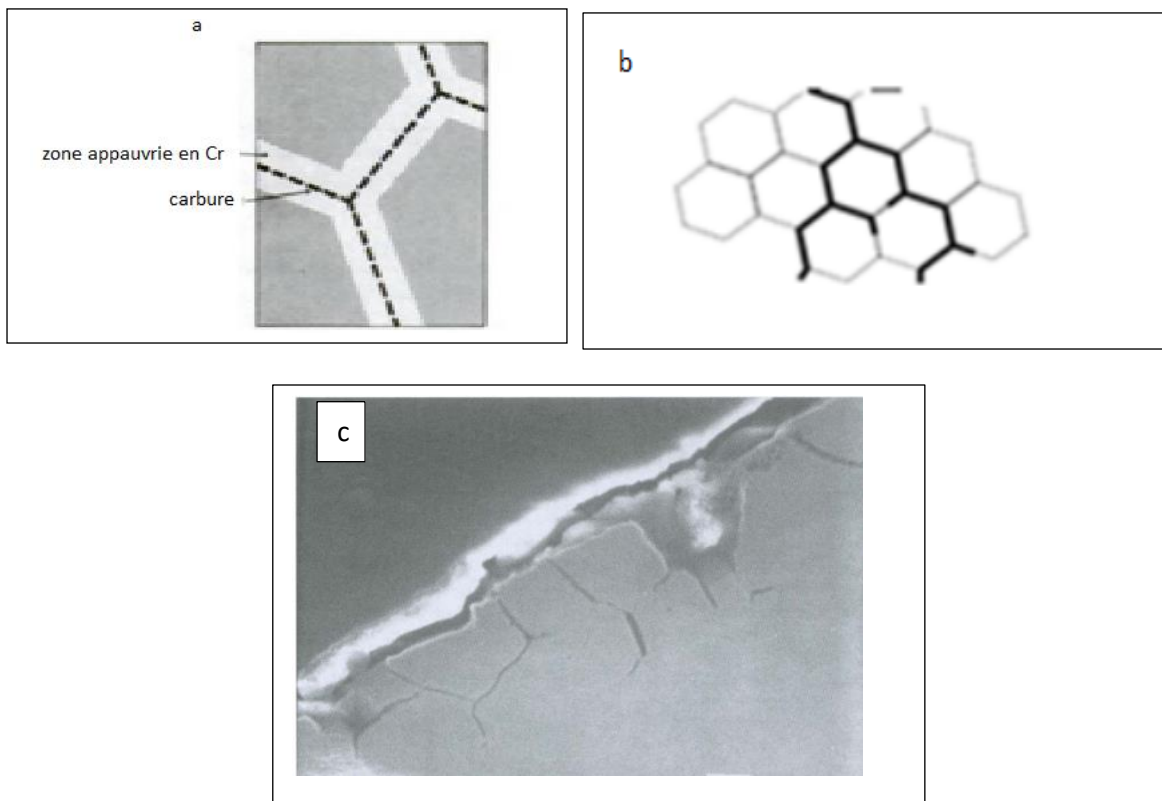


Figure I.23 : a : Appauvrissement en chrome des joints de grains ; b : corrosion intergranulaire ; c : corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable.

I.9.2.5 Corrosion sous contrainte (Corrosion sous tension)

Ce mode de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce. Il résulte d'une action conjuguée de la corrosion et d'une contrainte de traction statique (résiduelle ou appliquée).

Ce type de corrosion est particulièrement dangereux pour les installations, et se caractérise par l'apparition de fissures intergranulaires et transgranulaires plus ou moins ramifiées. Les fissures sont initiées, la plupart du temps, par des défauts de surface : rupture du film passif (piqûres), corrosion préférentielle aux joints de grains. Le temps nécessaire à la rupture d'une pièce peut varier de quelques minutes à quelques années.

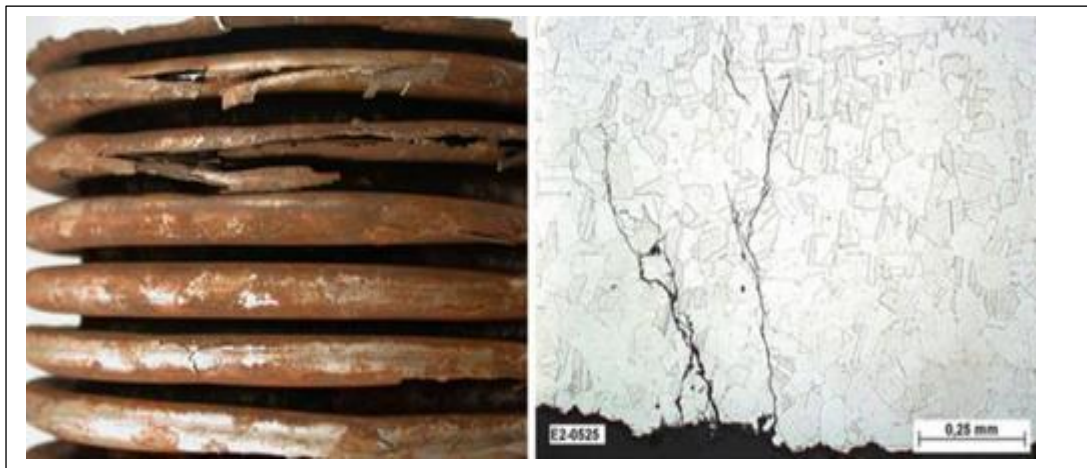


Figure I.24: Corrosion transgranulaire d'un acier inoxydable et une micrographie montrant le développement des fissures.

I.8.2.6 Corrosion caverneuse (par crevasses)

Elle peut apparaître lorsqu'une pièce métallique est en contact avec un électrolyte dont le renouvellement n'est pas assuré : interstices entre matériaux de même nature ou dépôts (Figure I.25).

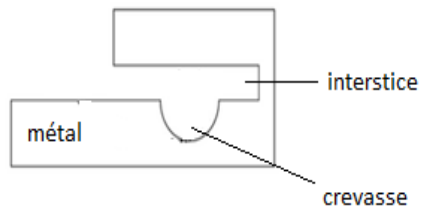


Figure I.25 : Corrosion par crevasses.

I.9.2.7 Corrosion par fatigue

Ce type de corrosion apparaît sous l'action conjuguée d'un milieu corrosif et de contraintes cycliques. Les fissures créées sont habituellement transgranulaires et ne présentent pas de branches, contrairement à plusieurs fissures de corrosion sous contrainte (Figure I.26).

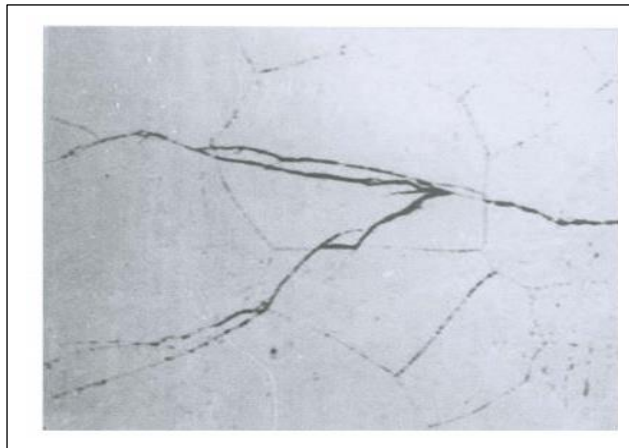


Figure I.26 : Corrosion par fatigue.

I.9.2.8 Attaque de fragilisation par hydrogène

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique peut entraîner d'importantes détériorations du métal et peut conduire à la rupture de pièces ou de structures. Les atomes d'hydrogène peuvent avoir pour origine : l'atmosphère environnante, les réactions électrochimiques.

I.9.2.8.1 Mécanisme

Après l'adsorption des atomes d'hydrogène à la surface métallique, ces atomes peuvent diffuser dans le métal et provoquer plusieurs types de dégâts par :

- **Fragilisation par décarburation**

Ce phénomène survient à partir de 200°C et s'accompagne de la formation de méthane.

- **Fragilisation par hydrogène et formation de soufflures**

Ce phénomène est dû à la recombinaison de l'hydrogène qui pénètre dans le métal sous forme atomique en hydrogène moléculaire susceptible d'établir des pressions très élevées dans des poches à l'intérieur du métal.

- **Fragilisation par l'hydrogène en présence de contrainte** : C'est le phénomène le plus dangereux (car sa propagation est très rapide), le plus complexe (car on ne peut pas définir une cause). Aussi, il est moins connu.

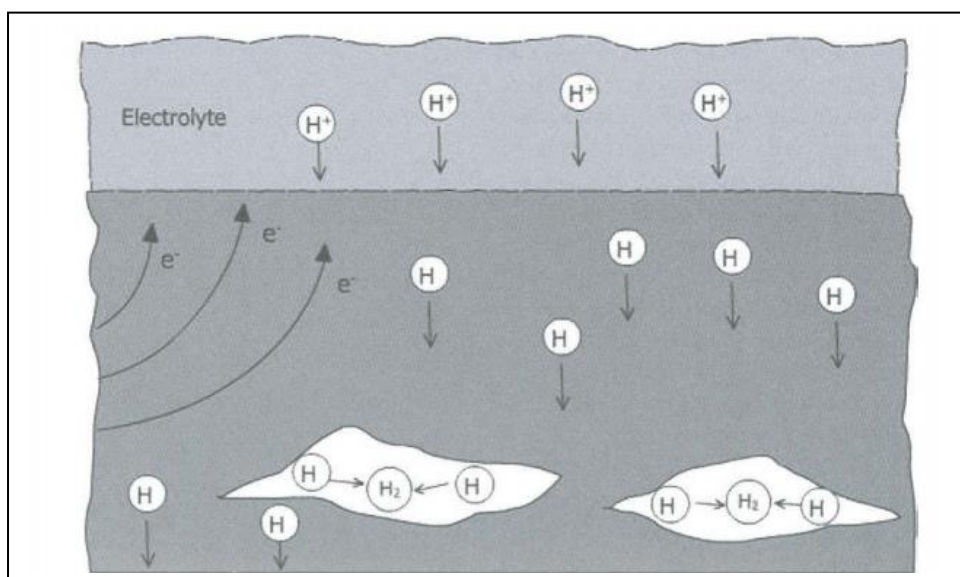


Figure I.27 : Fragilisation par hydrogène et formation des soufflures.

I.9.2.9 Corrosion–érosion et corrosion abrasion

I.9.2.9.1 Corrosion abrasion

Ce mode de corrosion se rencontre lorsque le fluide en contact avec le métal contient des solides en suspension. Ces derniers peuvent détériorer, voire éliminer, les couches protectrices ou films passifs.

I.9.2.9.2 Corrosion–érosion

Cette corrosion résulte du mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. On assiste à l'apparition de sillons, de vallées, de trous, de surfaces ondulées. La plupart des métaux et alliages sont sensibles à ce type de corrosion : cuivre, plomb, aluminium et aciers inoxydables.

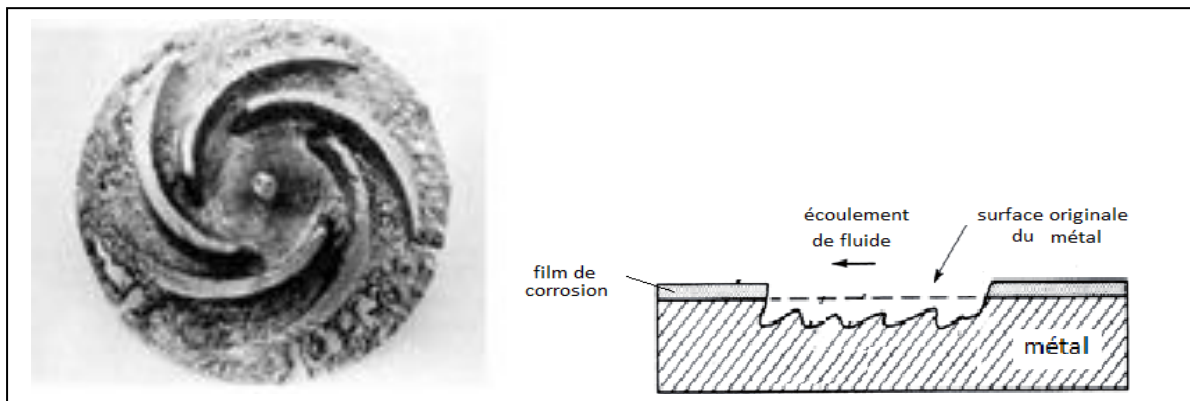
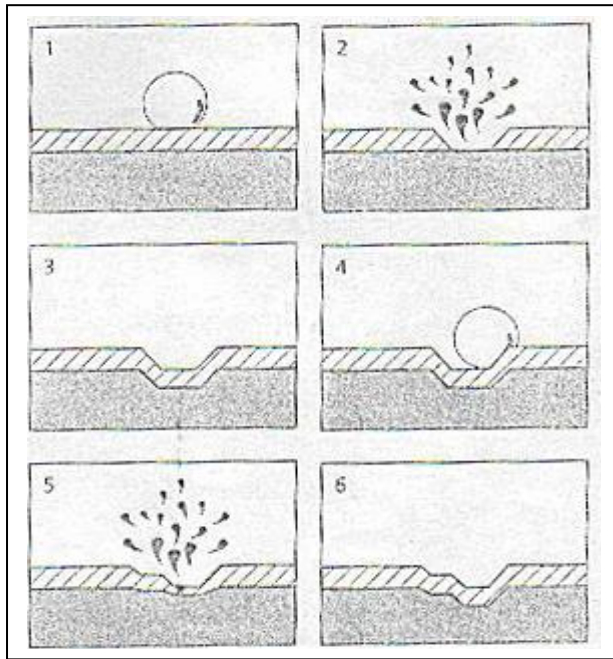


Figure I.28 : Corrosion –érosion

I.9.2.9.3 Corrosion – cavitation

C'est une forme particulière d'érosion provoquée par l'impulsion de bulles de vapeur sur une surface métallique. Elle est souvent associée à des variations brutales de pression liées aux paramètres hydrodynamiques du fluide (comme ceux rencontrés avec les aubes de turbines hydrauliques).



1: les bulles se forment sur le film protecteur.

2: les bulles éclatent et détruisent le film.

3: le métal ainsi dénudé se corrode et le film se reconstitue;

4,5,6: répétition de ce processus conduit à la

Figure I.29: Étapes de la corrosion par cavitation.



Figure I.30 : Attaque par cavitation.

I.9.2.10 Corrosion frottement

I.9.2.10.1 Le frottement–corrosion ou tribocorrosion

Ce mode de corrosion concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques, soumises à des mouvements cycliques très faibles allant de quelques μm à des distances de l'ordre du mm.

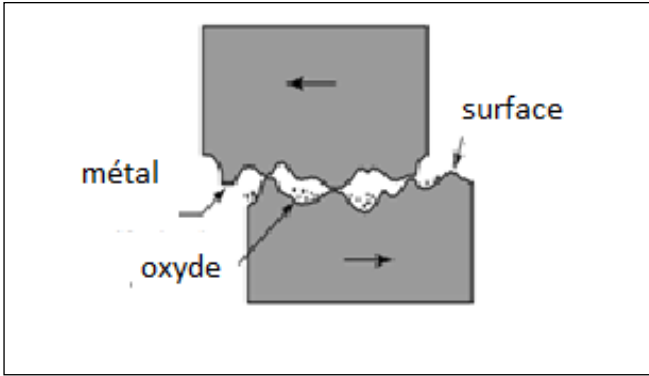


Figure I.31 : Tribocorrosion.

Chapitre II

Aspects thermodynamique et cinétique de la corrosion

II.1 Introduction

La thermodynamique du processus de corrosion constitue un outil essentiel pour évaluer la tendance théorique des métaux à se corroder. Elle permet ainsi de déterminer les conditions thermodynamiques sous lesquelles la corrosion se produit et de développer des approches pour prévenir ce phénomène à l'interface métal/environnement. Toutefois, la thermodynamique ne permet pas de prédire la vitesse à laquelle la réaction de corrosion se déroule. Cette dernière doit, en effet, être estimée à l'aide de la cinétique de la réaction électrochimique.

II.2 Aspect thermodynamique et cinétique de la corrosion humide

II.2.1 Interface métal- solution

Si un métal M, de valence n plongé dans un électrolyte, les ions métalliques M^{n+} passent dans la solution alors que les électrons e^- restent à la surface du métal (équation I.1):



La répartition des charges au niveau de l'interface métal/solution est connue sous le nom de la double couche électrochimique (DCE). La figure II.1 montre le schéma d'une telle région.

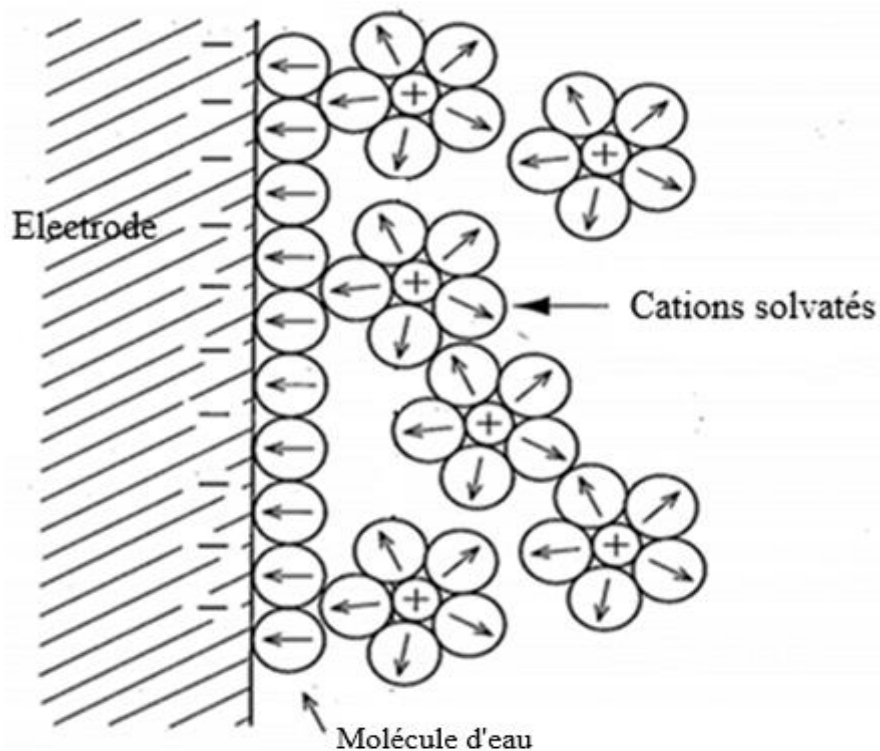


Figure II.1 : Modèle générale de la double couche à l'interface métal-solution.

II.2.1.1 Modèles de la double couche

Il existe plusieurs modèles pour décrire la structure de la double couche électrochimique, chacun représentant différemment la distribution des charges à l'interface métal/électrolyte.

- **Modèle de Helmholtz**

Le premier et le plus simple modèle de la double couche électrique est apparu avec le chimiste Allemand Hermann Von Helmholtz (1879). Dans ce modèle, Helmholtz suppose que les charges positives et négatives sont situées dans deux plans séparés par une distance d'environ 0,2 à 0,3 nm.

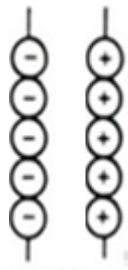


Figure II.2 : Modèle de la double couche électrique de Helmholtz.

- **Modèle de Gouy-Chapman**

Le physicien français Georges Gouy (1910) et le chimiste anglais David Leonard Chapman considèrent que la distribution des ions dans l'électrolyte est totalement diffuse. En effet, ces ions n'occupent pas une position fixe dans le plan de Helmholtz, mais ils sont répartis dans une zone située à proximité de la surface, appelée *double couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman*.

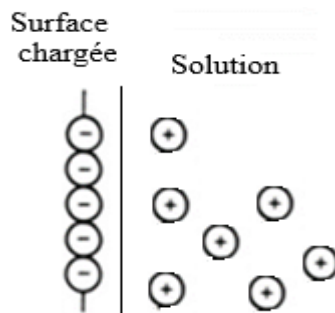


Figure II.3: Modèle de de Gouy-Chapman.

- **Modèle de Stern**

Le modèle de Stern, proposé en 1924 par le chimiste allemand Otto Stern, décrit la double couche électrique à l'interface métal/électrolyte comme un modèle intermédiaire entre le modèle de Helmholtz et le modèle de Gouy-Chapman (figure II.4). Selon ce modèle, la double couche est composée de deux régions distinctes : une couche compacte d'ions, où les ions solvatés sont attachés à la surface métallique par des forces de Van der Waals, et une couche diffuse, qui correspond au modèle de Gouy-Chapman. La couche compacte forme la partie principale de l'interface du côté de la solution, tandis que la couche diffuse est solidaire de la solution et se déplace avec elle.

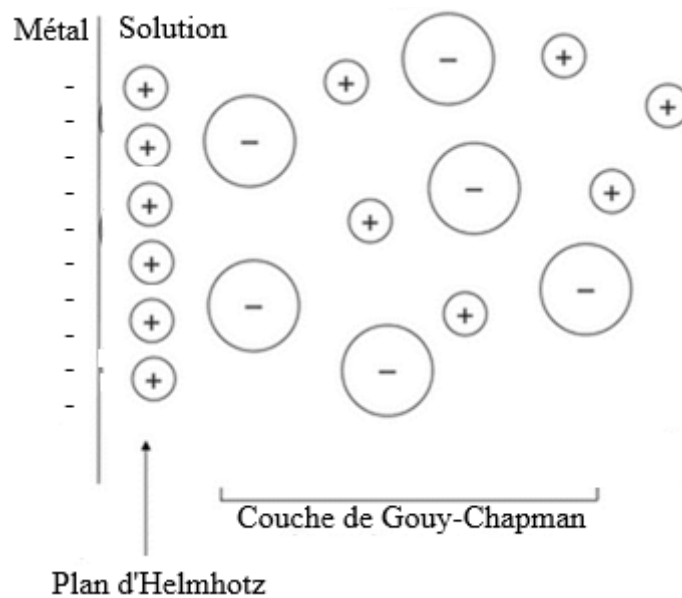


Figure II.4 : Modèle de Stern

II.2.1.2 Analogie électrique de la double couche

À la double couche, la valeur absolue de la charge du métal par unité de surface q_M est équivalente à celle de l'électrolyte adjacent q_e et leur signe est opposé. On a alors :

$$q_M + q_e = 0$$

Le comportement électrique d'une interface métal- solution s'apparente ainsi à une capacité branchée en parallèle avec une résistance (Figure II.5). Cette dernière, appelée résistance de transfert de charges.

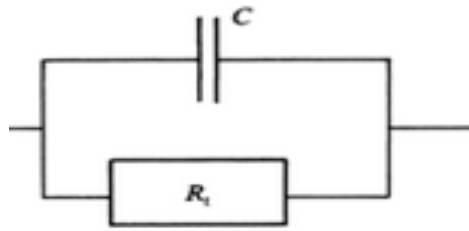


Figure II.5 : Circuit électrique équivalent de l'interface métal- électrolyte.

II.2.2 Potentiel d'électrode

La double couche électrochimique est caractérisée par une différence de potentiel entre le métal et la solution, que l'on appelle potentiel ou tension d'électrode.

II.2.2.1 Potentiel d'équilibre (potentiel réversible)

Le potentiel d'équilibre est le potentiel que prend un métal ou une électrode par rapport à une solution de l'un de ses sels, appelé aussi potentiel réversible.



La thermodynamique permet de le calculer en utilisant l'équation de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (\text{volts}) \quad (\text{II.3})$$

Cette relation peut être écrite à 25°C comme suit :

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (\text{II.4})$$

n : nombre des électrons échangés;

R : constante des gaz parfaits;

T : la température absolue;

F : constante de Faraday ($F=96500 \text{ C}$);

a_{ox} et a_{Red} : activités de l'oxydant et le réducteur;

E° : le potentiel normal (standard) du métal. Il représente le potentiel d'équilibre dans le cas où les activités de toutes les espèces ont la valeur 1.

II.2.2.2 Potentiel de corrosion

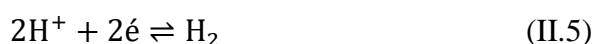
Appelé aussi potentiel de dissolution, potentiel irréversible, potentiel au repos, potentiel libre, potentiel d'abondant ou potentiel mixte. Ce potentiel dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature, de la concentration, de la température, de l'agitation du réactif et également de l'état de surface du métal. La réaction électrochimique n'est plus réversible puisque l'interface métal-solution se modifie avec le temps. Cependant, le potentiel de corrosion tend généralement vers une valeur stationnaire dépendant du métal et de la solution. Il indique la tendance du métal à passer en solution.

II.2.3 Mesure des potentiels

Il est impossible de mesurer directement, avec un millivoltmètre, le potentiel d'électrode. Il faut le mesurer par rapport à une électrode de référence.

II.2.3.1 Electrode Standard à Hydrogène (ESH)

Elle est constituée d'une plaque de platine platinée immergée dans une solution aqueuse d'acide dont le pH est connu et constant. La solution est saturée en hydrogène que l'on fait barboter à une pression de 1 bar.



$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \quad (\text{II.6})$$

$$E = E^{\circ} - 0.059 \text{ pH} \quad (\text{II.7})$$

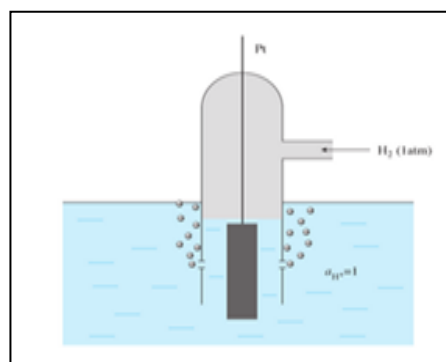


Figure II.6 : Electrode standard à hydrogène.

II.2.3.2 Electrode au calomel

Les électrodes de référence au calomel sont constituées de mercure en contact avec une solution de concentration connue de chlorure de potassium, saturée en chlorure de mercure.



Le potentiel de l'électrode au calomel à l'équilibre est :

$$\mathbf{E = E^0 - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}} \quad (\text{II.9})$$

À 25°C, le potentiel de l'électrode au calomel saturé est égal à 0.241 V/ESH.

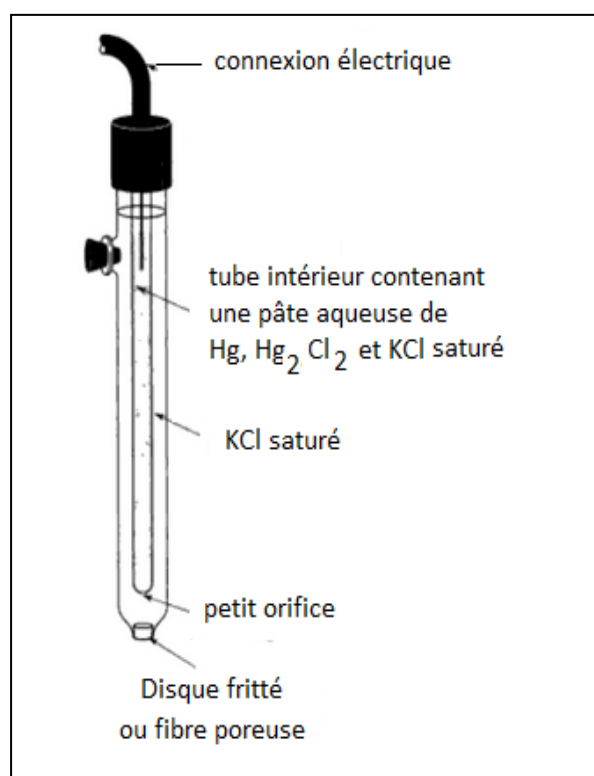


Figure II.7 : Electrode au calomel.

II.2.3.3 Les électrodes argent/ chlorure d'argent

Elle est constituée d'un fil d'argent revêtu d'une fine couche de chlorure d'argent plongé dans une solution de chlorure de potassium saturée par du chlorure d'argent.



Le potentiel de l'électrode au calomel à l'équilibre est :

$$\mathbf{E = E^0 - 0.059 \log a_{\text{Cl}^-}} \quad (\text{II.11})$$

À 25°C, le potentiel de l'électrode au calomel saturé est égal à 0.239 V/ESH.

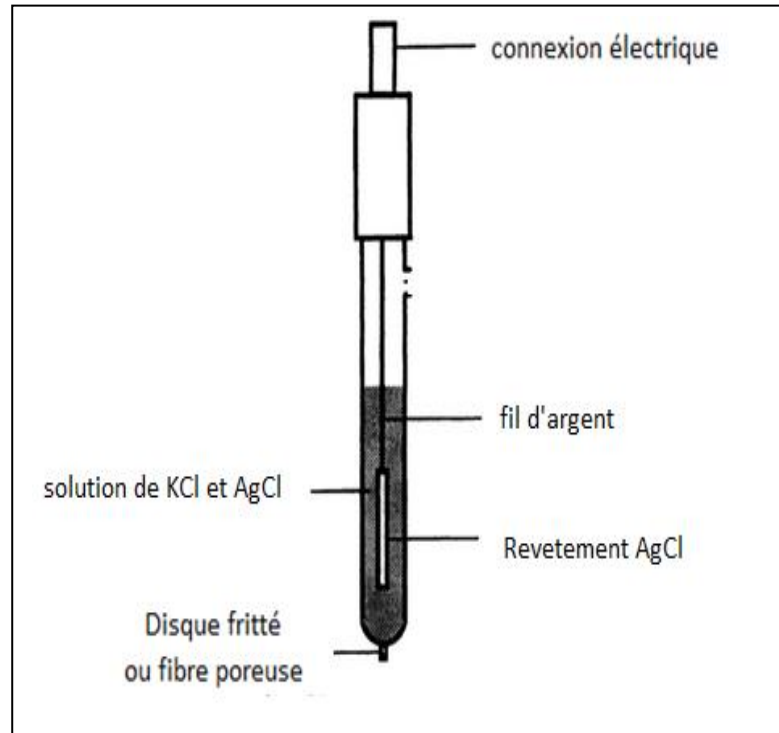


Figure II. 8 : Electrode argent/ chlorure d'argent.

II.2.4 Thermodynamique de la corrosion

Puisque la corrosion est de nature électrochimique, La variation de l'enthalpie libre ΔG d'une cellule de corrosion peut être exprimée par la relation suivante :

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (\text{II.12})$$

ΔE : différence de potentiel de la cellule de corrosion

La corrosion ne peut se produire que si le système formé par le métal et le milieu environnant possède « une enthalpie libre » négative ($\Delta G < 0$).

$$\Delta G < 0 \Rightarrow \Delta E > 0 \quad (\text{II.13})$$

Et

$$\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \quad (\text{II.14})$$

$$\Delta E > 0 \Rightarrow E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} > 0 \quad (\text{II.15})$$

$$\Rightarrow E_{\text{cathode}} > E_{\text{anode}} \quad (\text{II.16})$$

C'est-à-dire, le potentiel d'équilibre de la réaction cathodique doit être plus positif (plus noble) que celui du processus anodique.

Exercice II.1

Considérons une plaque de nickel immergée dans une solution de NiCl_2 de concentration 10^{-6}M et $\text{pH}=2$.

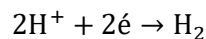
Évaluer la tendance à la corrosion du nickel dans le milieu considéré .

Données : $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0.23 \text{ V}$; $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$; $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$.

Solution

Aux zones anodiques, il se produit la réaction d'oxydation du nickel : $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$.

Aux zones cathodiques, il se produit la réaction de réduction des ions H^+ :



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \quad \text{et on a : } n=2 \quad \text{et } p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm ; } E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 + \frac{0.059}{2} \log(a_{\text{H}^+}^2)$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{Ni}^{2+}}}{a_{\text{Ni}}} \quad \text{on a } a_{\text{Ni}} = 1 \text{ (état métallique) et}$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0.23 \text{ V et } n=2$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0.23 + \frac{0.059}{2} \log a_{\text{Ni}^{2+}}$$

$$\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$$

$$\Delta E = 0 + \frac{0.059}{2} \log(a_{\text{H}^+}^2) - \left[-0.23 + \frac{0.059}{2} \log a_{\text{Ni}^{2+}} \right] = +0.23 + \frac{0.059}{2} \log \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Ni}^{2+}}}$$

$$\Delta E = +0.23 + \frac{0.059}{2} \log \frac{(10^{-2})^2}{10^{-6}} = 0.289 \text{ V}$$

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

$$\Delta G = -2.96500 \cdot 0.289 = -55.77 \text{ KJ/mol} \quad \text{donc } \Delta G < 0 \Rightarrow \text{ la corrosion est possible}$$

II.2.4.1 Diagrammes de pourbaix (diagramme pH-E)

Les diagrammes de Pourbaix, aussi appelés diagrammes potentiel-pH (ou E-pH), furent initialement développés par Marcel Pourbaix en 1938. Ils permettent de déterminer rapidement les espèces dissoutes et solides, stables dans des conditions données de pH et de potentiel.

Ces diagrammes représentent trois domaines :

Domaine d'immunité : Dans cette région aucune réaction n'est thermodynamiquement possible.

Domaine de corrosion : Le produit de corrosion possède une forme soluble.

Domaine de passivation : Le produit de corrosion est un solide insoluble, susceptible de protéger le métal.

Les diagrammes de Pourbaix sont des outils puissants pour analyser la stabilité des espèces chimiques en fonction du potentiel et du pH dans des systèmes aqueux. Cependant, bien qu'ils soient très utiles, ils présentent certaines **limitations**. Voici les principales :

Hypothèses de l'équilibre thermodynamique :

Les diagrammes de Pourbaix sont basés sur l'hypothèse que toutes les réactions chimiques se produisent à l'équilibre thermodynamique. Cependant, dans de nombreuses situations réelles, les systèmes électrochimiques peuvent ne pas atteindre cet équilibre, en particulier si les cinétiques des réactions sont lentes. Ainsi, un système peut être loin de l'équilibre, ce qui peut rendre les prévisions du diagramme incorrectes dans certaines conditions.

- **Absence d'informations sur la cinétique des réactions :**

Les diagrammes de Pourbaix ne tiennent pas compte de la vitesse à laquelle les réactions se produisent. Par exemple, une espèce peut être théoriquement stable dans une certaine zone du diagramme, mais si la réaction est extrêmement lente, la corrosion ou l'oxydation du matériau pourrait ne pas se produire de manière significative pendant une période donnée.

- **Simplification des équilibres chimiques :**

Les diagrammes de Pourbaix ne tiennent pas toujours compte de tous les processus chimiques présents dans un système. Par exemple, dans une solution complexe, plusieurs réactions secondaires peuvent influencer la corrosion, comme les interactions avec des impuretés, des ions complexes, ou des agents réducteurs/oxydants qui ne sont pas représentés explicitement dans le diagramme.

- **Solubilité des espèces et effets des concentrations :**

Les diagrammes de Pourbaix ne prennent pas en compte les effets des concentrations des différentes espèces dans la solution. Par exemple, la solubilité de certaines espèces chimiques (comme les oxydes, hydroxyde ou sel) peut être influencée par la concentration, ce qui n'est pas toujours pris en compte dans un diagramme de Pourbaix standard.

- **Température :**

Les diagrammes de Pourbaix sont souvent construits à température constante, typiquement à 25°C. Cependant, la température peut affecter les équilibres chimiques et électrochimiques. Par exemple, la température peut influencer les potentiels d'électrode, les constantes de dissociation et la solubilité des différentes phases.

- **Effet des impuretés et contaminants :**

Les diagrammes de Pourbaix ne prennent généralement pas en compte les effets des impuretés et des contaminants dans le système. Des ions tels que les chlorures, ou d'autres anions peuvent influencer fortement les équilibres, accélérer la corrosion, ou favoriser des réactions électrochimiques secondaires.

- **Complexité des systèmes réels :**

Les diagrammes de Pourbaix sont plus efficaces pour les systèmes simples (comme les métaux purs), mais dans des systèmes complexes (par exemple, des alliages métalliques, des solutions contenant plusieurs types d'ions, des matériaux composites), les diagrammes deviennent difficiles à interpréter et peuvent ne pas refléter correctement la réalité du comportement du matériau.

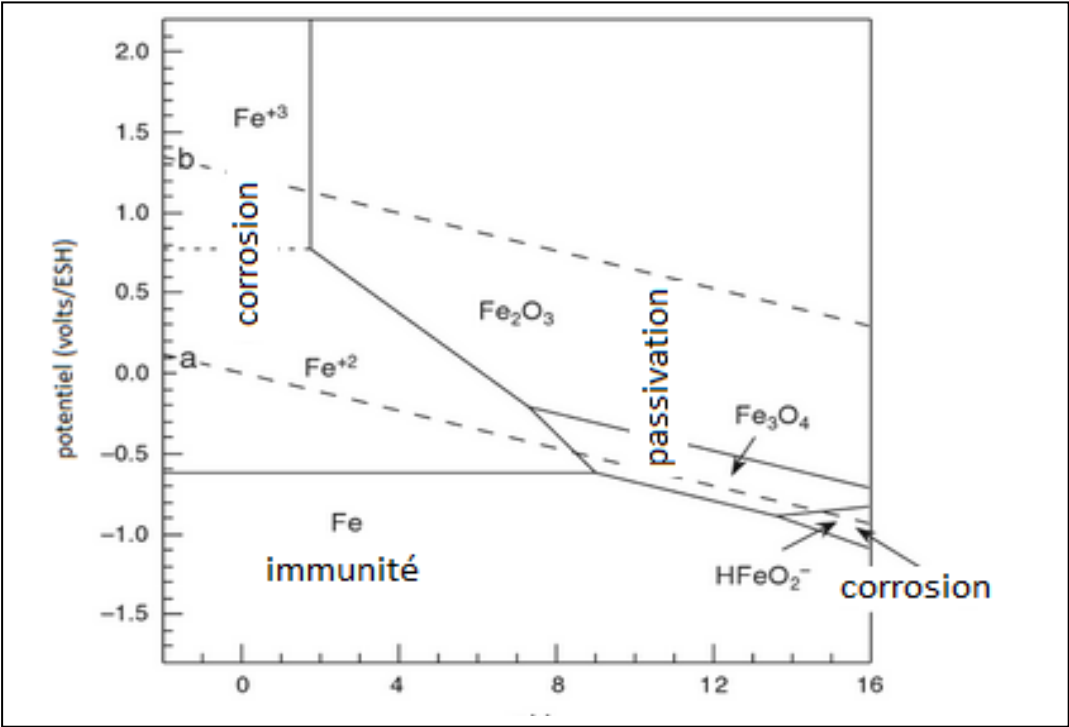


Figure II.9: Diagrammes de Pourbaix du fer.

II.2.5 Cinétique de la corrosion

II.2.5.1 Notions de base

II.2.5.1.1 Electrode simple (électrode réversible)

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

En l'absence de courant externe, le potentiel métal/solution (potentiel au repos) prend la valeur du potentiel d'équilibre de la réaction électrochimique.

Exemple: le cuivre immergé dans une solution de sulfate de cuivre désaérée.



II.2.5.1.2 Electrode mixte (électrode multiple, électrode de corrosion)

Lorsque plusieurs réactions d'électrode peuvent avoir lieu simultanément sur la surface de l'électrode, on dit qu'il s'agit d'une électrode mixte. On appelle le potentiel au repos d'une électrode mixte le potentiel de corrosion ou potentiel mixte.

Exemple

Considérons une électrode de zinc, immergée dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl). Les réactions suivantes pourraient alors avoir lieu :



Seules les deux réactions (a) et (b) se poursuivent. Sous les conditions de repos, le potentiel assumé par l'électrode est le potentiel mixte, et sa valeur se situe entre le potentiel d'équilibre de l'hydrogène et celui du zinc. Il est à noter que le potentiel de corrosion (E_{corr}) n'est pas le potentiel d'équilibre de l'une ou l'autre des réactions, mais c'est un potentiel intermédiaire déterminé par les deux réactions anodiques et cathodiques.

II.2.5.2 Loi de Faraday

La loi de Faraday exprime que la masse du métal passée à la solution est proportionnelle à l'intensité du courant (I) selon l'expression :

$$m = \frac{At}{nF} I \quad (\text{II.21})$$

m : la masse du métal ;

A : masse atomique du métal (g/mol) ;

t : temps (s) ;

I: intensité de courant (A).

En divisant la masse réagie par le temps et la surface, la vitesse de corrosion (v_{corr}) est obtenue comme suit :

$$v_{\text{corr}} = \frac{m}{tS} = \frac{A}{nF} i \quad (\text{II.21})$$

S : surface de l'électrode métallique,

i : densité de courant.

II.2.5.3 Phénomène de polarisation

II.2.5.3.1 Electrode simple

Un métal M, plongé dans un électrolyte contenant des ions M^{n+} , est soumis à la réaction d'équilibre (II.2) :



À l'équilibre, l'électrode prend la valeur du potentiel d'équilibre de la réaction électrochimique, et la vitesse d'oxydation est égale à la vitesse de réduction.

$$E = E_{\text{eq}} \quad , \quad i_a = -i_c = i_0 \quad (\text{II.22})$$

i_0 : densité courant d'échange.

et le courant total est nul $i = i_a + i_c = 0$ (II.23)

i_a : densité de courant anodique ;

i_c : densité de courant cathodique .

Par convention, un courant anodique est compté positivement et un courant cathodique est compté négativement.

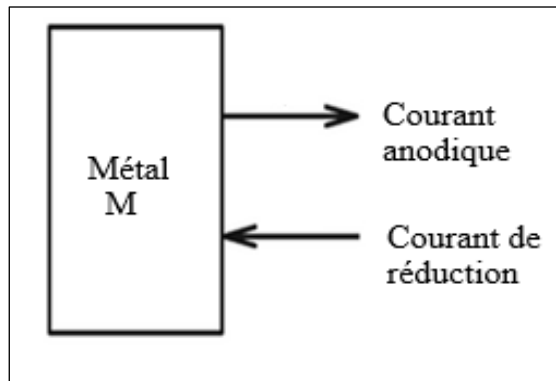


Figure II.10: Système électrochimique à l'équilibre.

Si le potentiel de l'électrode précédente varie par rapport à sa valeur d'équilibre, un courant électrique traverse l'interface électrode/électrolyte. Le changement de potentiel est appelé polarisation, et sa valeur est la surtension η .

$$\eta = E - E_{eq} \quad (II.24)$$

- Dans le cas d'une polarisation anodique ($\eta = E - E_{eq} > 0$), l'électrode est une anode, siège de la réaction d'oxydation.

Une surtension anodique (positive) indique qu'un courant anodique (positif) traverse l'interface.

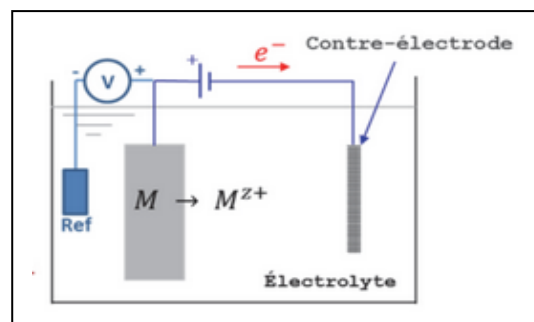


Figure II.11 : Montage d'une polarisation anodique d'une électrode réversible.

- Dans le cas d'une polarisation cathodique ($\eta = E - E_{eq} < 0$), l'électrode est une cathode, siège de la réaction de réduction.

Une surtension cathodique (négative) induit un courant cathodique (négatif) qui traverse l'interface.

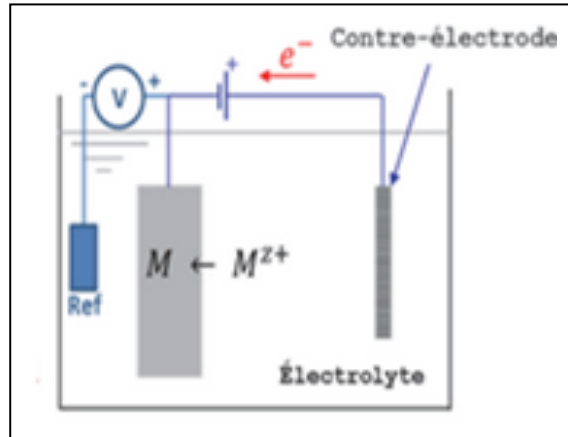


Figure II.12: Polarisation cathodique d'une électrode réversible.

II.2.5.3.2 Electrode mixte

La polarisation exprime l'écart entre le potentiel de l'électrode mixte polarisée et son potentiel de corrosion :

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \quad (\text{II.25})$$

Polarisation anodique : $\eta = E - E_{\text{corr}} > 0$ et un courant positif traverse l'interface.

Polarisation cathodique : $\eta = E - E_{\text{corr}} < 0$ et un courant négatif traverse l'interface.

II.2.5.4 courbe de polarisation

Une courbe de polarisation indique la variation de la densité de courant mesurée en fonction du potentiel $i=f(E)$ ou la variation du potentiel en fonction de la densité de courant $E=f(i)$.

Les courbes $i=f(\eta)$ ou $\eta=f(i)$ sont également appelés courbes de polarisation.

Les courbes de polarisation peuvent être obtenues en mode potentiostatique ou potentiodynamique.

- **Mode potentiostatique** : La polarisation peut être appliquée par étapes.
- **Mode potentiodynamique** : La polarisation peut être appliquée de façon continue.

II.2.5.4.1 Allure des courbes de polarisation

L'allure des courbes de polarisation dépend de la vitesse des réactions électrochimiques ayant lieu sur la surface métallique.

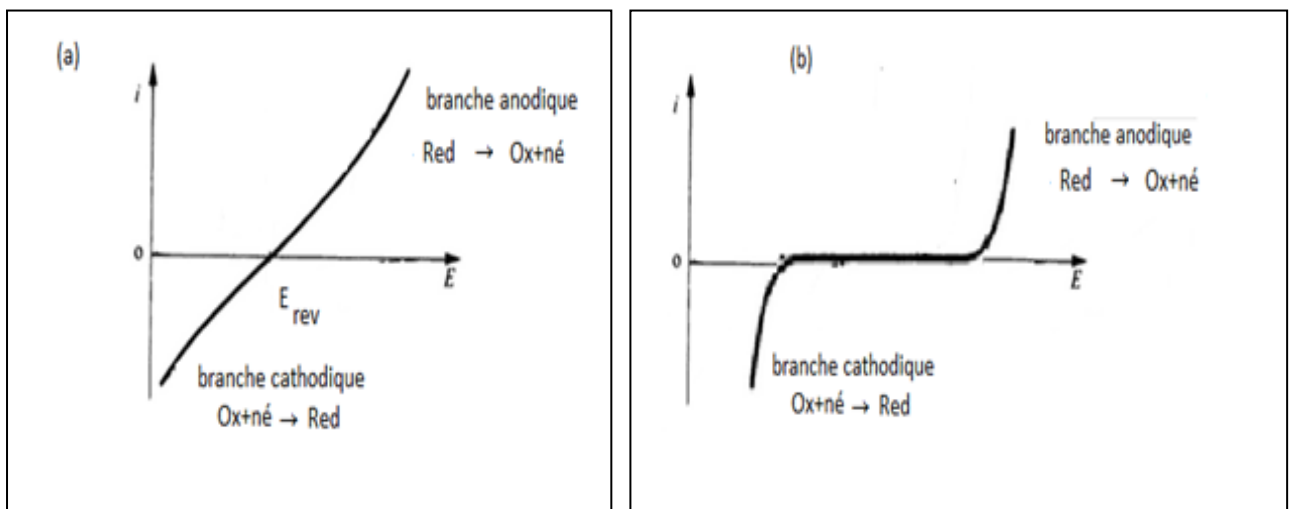


Figure II.13: Courbe de polarisation linéaire (a) : système rapide, (b) système lent.

II.2.5.5 Montage expérimental

Le montage expérimental est constituée d'un potentiostat et d'une cellule contenant la solution et trois électrodes :

Un potentiostat : Son rôle est d'appliquer les différents potentiels entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Électrode de travail : est constituée du métal à étudier.

Électrode auxiliaire (la contre électrode): constituée d'un conducteur métallique inerte (fil de platine ou graphite). Cette électrode permet le passage et la mesure du courant.

Électrode de référence : pour mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et la référence.

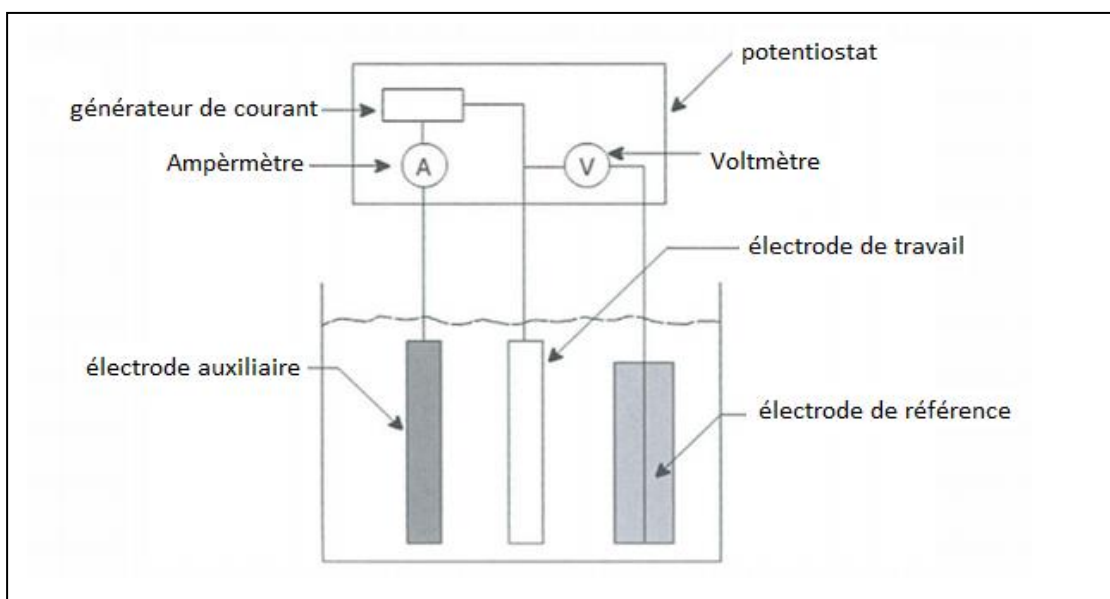


Figure II.14 : Dispositif de mesure des courbes de polarisation.

II.2.5.6 Cinétique des réactions aux électrodes

II.2.5.6.1 Electrode simple

II.2.5.6.1.1 polarisation d'activation

Les réactions électrochimiques ne se produisent pas instantanément ; leur cinétique dépend de certaines réactions intermédiaires qui peuvent faire passer momentanément un des produits ou un des réactants par un état activé (état d'énergie plus élevée).

- **Équation de Butler-Volmer**

Soit la réaction : $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + n\text{e}^-$ (II.26)

On peut exprimer les vitesses de la réaction anodique et cathodique comme suit :

$$v_a = C_{\text{Red}} K_a \quad (\text{II.27})$$

$$v_c = C_{\text{Ox}} K_c \quad (\text{II.28})$$

et
$$K = k \exp \frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \quad (\text{II.29})$$

$$v_a = C_{\text{Red}} k_a \exp \frac{-\Delta G_a^\ddagger}{RT} \quad (\text{II.30})$$

$$v_c = C_{\text{Ox}} k_c \exp \frac{-\Delta G_c^\ddagger}{RT} \quad (\text{II.31})$$

ΔG^\ddagger : enthalpie libre d'activation ;

C_{Red} : concentration de réducteur ;

C_{Ox} : concentration de l'oxydant.

Les indices a et c se rapportent respectivement aux réactions anodique et cathodique.

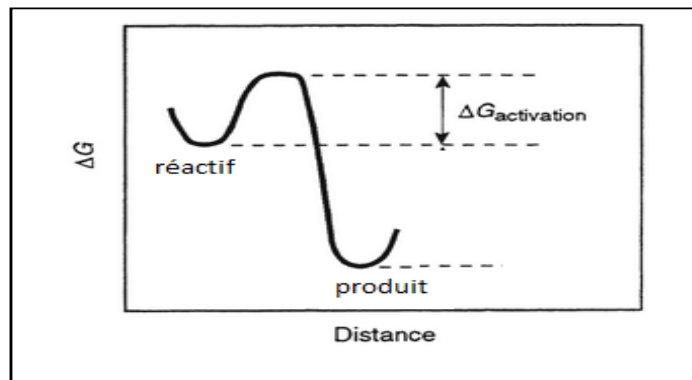


Figure II.15 : Variation de l'énergie libre.

Selon la relation :

$$v = \frac{I}{nFS} = \frac{i}{nF} \quad (\text{II.32})$$

i : densité de courant ;

S : surface de l'électrode.

$$i_a = nFC_{\text{Red}} k_a \exp \left(-\frac{\Delta G_a^\ddagger}{RT} \right) \quad (\text{II.33})$$

Par convention, le courant cathodique est négatif.

$$i_c = -nFC_{\text{Ox}} k_c \exp \left(-\frac{\Delta G_c^\ddagger}{RT} \right) \quad (\text{II.34})$$

i_a et i_c : densités de courant anodique et cathodique.

- à l'équilibre : $i_a = i_c = i_0$ et $\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_c^\ddagger$

$$i_0 = nFC_{\text{Red}} k_a \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right) = nFC_{\text{Ox}} k_c \exp\left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{II.35})$$

- Hors équilibre $E \neq E_{\text{rev}}$

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger - \alpha nF\eta \quad (\text{II.36})$$

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger + (1 - \alpha)nF\eta \quad (\text{II.37})$$

α est appelé coefficient de transfert ; sa valeur correspond à $0 < \alpha < 1$.

$$i = i_a + i_c \quad (\text{II.38})$$

$$i = nFC_{\text{Red}} k_a \exp\left(-\frac{\Delta G_a^\ddagger}{RT}\right) - nFC_{\text{Ox}} k_c \exp\left(-\frac{\Delta G_c^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{II.39})$$

$$i = nFC_{\text{Red}} k_a \exp\left[-\frac{[\Delta G_0^\ddagger - \alpha nF\eta]}{RT}\right] - nFC_{\text{Ox}} k_c \exp\left[-\frac{[\Delta G_0^\ddagger + (1-\alpha)nF\eta]}{RT}\right] \quad (\text{II.40})$$

$$i = i_0 \exp\left[\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] - i_0 \exp\left[\frac{-(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] \quad (\text{II.41})$$

$$i = i_0 \exp\left[\frac{\alpha nF(E - E_{\text{rev}})}{RT}\right] - i_0 \exp\left[\frac{-(1-\alpha)nF(E - E_{\text{rev}})}{RT}\right] \quad (\text{II.42})$$

C'est la forme de l'équation de la loi de Butler – Vollmer.

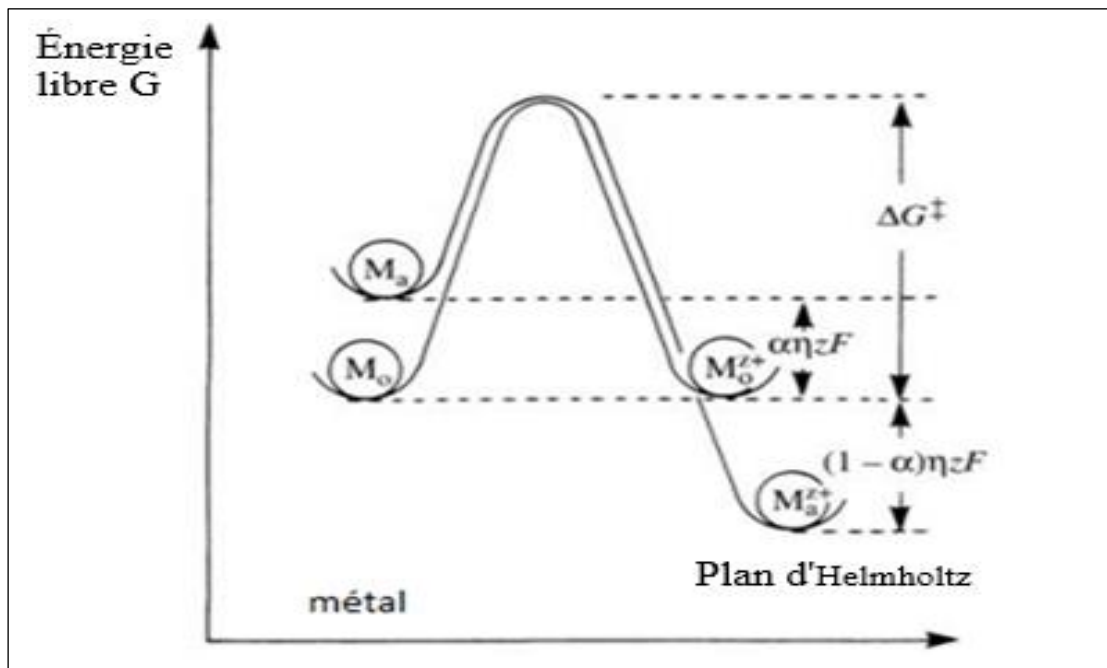


Figure II.16 : Profil d'énergie libre.

a) Equation de Tafel

De l'équation de Butler- Volmer, on peut définir les coefficients de Tafel :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (\text{II.43})$$

et

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{II.44})$$

Ce qui donne :

$$i = i_0 \exp \frac{\eta}{\beta_a} - i_0 \exp \frac{-\eta}{\beta_c} \quad (\text{II.45})$$

• Pour des valeurs suffisamment grandes ($\eta > 0,1V$), le processus de réduction a une vitesse pratiquement nulle et le processus d'oxydation subsiste donc pratiquement seul avec :

$$i = i_a = i_0 \exp \frac{\eta_a}{\beta_a} \quad (\text{II.46})$$

$$\ln i_a = \ln i_0 + \frac{\eta_a}{\beta_a} \quad (\text{II.47})$$

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{i_a}{i_0} \quad (\text{II.48})$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\eta_a = \beta_a \cdot 2.303 \log \frac{i_a}{i_0} \quad (\text{II.49})$$

On pose $b_a = 2.303 \cdot \beta_a$ (II.50)

$$\eta_a = b_a \cdot \log \frac{i_a}{i_0} \quad (\text{II.51})$$

$$\eta_a = b_a \cdot \log \frac{i_a}{i_0} \quad \text{équation de Tafel} \quad (\text{II.52})$$

b_a : est la pente anodique de Tafel

$$b_a = \frac{dE}{d \log i} = \frac{2.303 RT}{\alpha nF} \quad (\text{V/décade}) \text{ ou } (\text{mV/décade}) \quad (\text{II.53})$$

η_a est la surtension anodique.

L'équation de Tafel de la branche anodique peut être écrite sous la forme généralisée :

$$\eta_a = b_a \cdot \log i_a + a_a \quad (\text{II.54})$$

a_a : Constante ($a_a = -\frac{2.303 RT}{\alpha nF} \log i_0$)

- Pour $\eta \ll 0$ ($\eta > -0,1V$), le processus d'oxydation a une vitesse pratiquement nulle et le processus de réduction subsiste donc pratiquement seul avec :

$$i = |i_c| = i_0 \exp\left(-\frac{\eta_c}{\beta_c}\right) \quad (\text{II.55})$$

$$\ln|i_c| = \ln(i_0) - \frac{\eta_c}{\beta_c} \quad (\text{II.56})$$

$$\eta_c = -\beta_c \ln \frac{|i_c|}{i_0} \quad (\text{II.57})$$

Soit encore pour la branche cathodique :

$$\eta_c = -\beta_c \cdot 2.303 \log \frac{|i_c|}{i_0} \quad (\text{II.58})$$

On pose

$$b_c = -2.303 \cdot \beta_c \quad (\text{II.59})$$

$$\eta_c = b_c \log \frac{|i_c|}{i_0} \quad (\text{II.60})$$

b_c est la pente cathodique de Tafel

$$b_c = \frac{dE}{d \log i} = -\frac{2.303 RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{V/décade}) \text{ ou } (\text{mV/décade}) \quad (\text{II.61})$$

La surtension η_c est appelée surtension cathodique.

L'équation de Tafel de la branche cathodique peut être écrite sous la forme généralisée :

$$\eta_c = b_c \cdot \log i_c + a_c \quad (\text{II.62})$$

a_c : Constante ($a_c = \frac{2.303 RT}{(1-\alpha)nF} \log i_0$)

La détermination de la valeur du courant d'échange est réalisée par extrapolation des droites de Tafel cathodique et anodique jusqu'au potentiel réversible.

Au point E_{rev} $i_a = i_c = i_0$

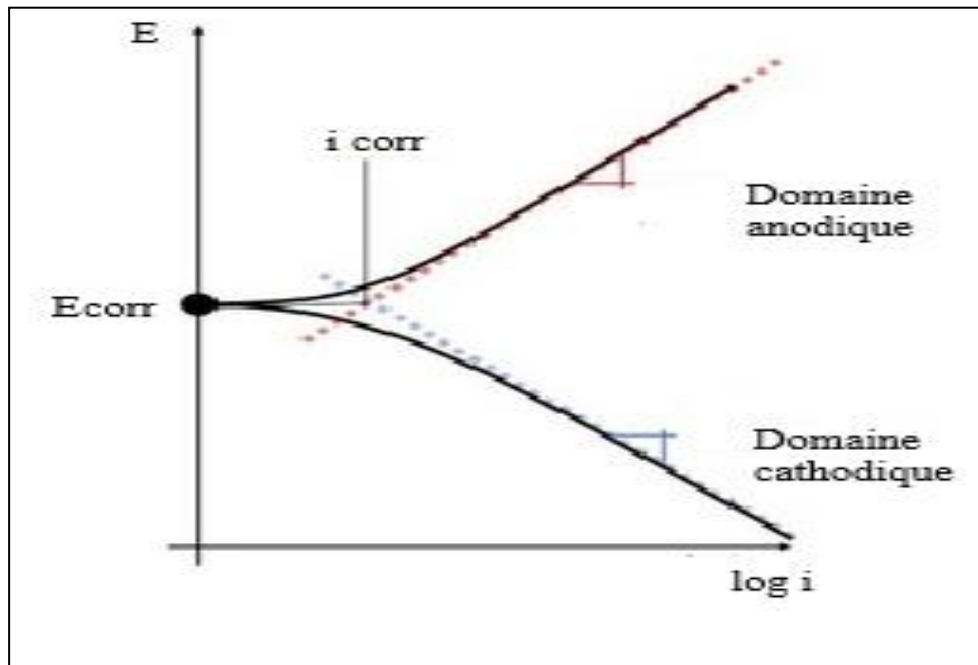


Figure II.17: Courbe de polarisation à l'échelle logarithmique ($\log i = f(E)$).

Exercice II.2

Dans une solution aqueuse acide de $\text{pH}=4$, le fer se corrodé en ions ferreux. Une étude électrochimique a conduit au tracé des droites de Tafel dont :

L'équation de la droite anodique est :

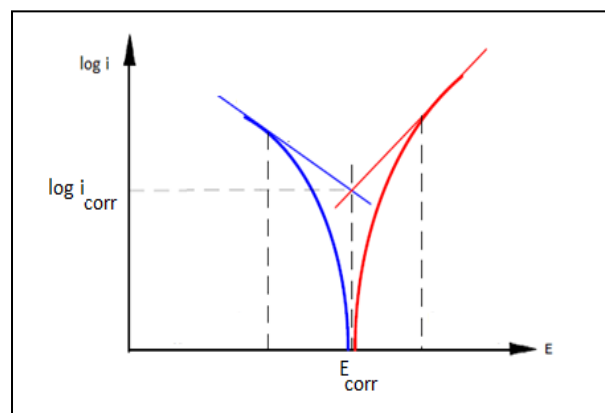
$$y = 1.0677 + 7.9435 x$$

L'équation de la droite cathodique est :

$$y = -5.3564 - 1.5864 x$$

à partir des droites de Tafel, déterminer :

les pentes anodique et cathodique.



Solution

Pour $E > E_{\text{corr}}$, c'est la branche anodique donc une pente positive. L'équation de la droite est $\log|i| = 1.0677 + 7.9435 E$

$$b_a = \frac{1}{7.9435} = 0.126 \text{ V/decade}$$

Pour $E < E_{\text{corr}}$, c'est la branche cathodique donc une pente négative. L'équation de la droite est $\log|i| = -5.3564 - 1.5864 E$

$$b_c = \frac{1}{1.5864} = 0.63 \text{ V/decade}$$

b) Résistance de polarisation (résistance de transfert de charge)

Lorsque la surtension est relativement faible (au voisinage du potentiel d'équilibre ($\eta < 5 - 10 \text{ mV}$), il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation de Butler Volmer par leurs développements limités au premier ordre $e^x = 1 + x$ et $e^{-x} = 1 - x$, on obtient alors :

$$i = i_0 \exp \frac{[\alpha n F \eta]}{RT} - i_0 \exp \frac{[-(1-\alpha)n F \eta]}{RT} \quad (\text{II.63})$$

$$i = i_0 \left(1 + \frac{[\alpha n F \eta]}{RT} \right) - i_0 \left(1 - \frac{[(1-\alpha)n F \eta]}{RT} \right) \quad (\text{II.64})$$

soit

$$i = i_0 \frac{[n F \eta]}{RT} \quad (\text{II.65})$$

On a donc une relation linéaire entre le courant et le potentiel et par analogie avec la loi d'Ohm, on définit la résistance de polarisation.

$$R_p = \frac{d\eta}{di} = \frac{RT}{i_0 n F} \quad (\text{II.66})$$

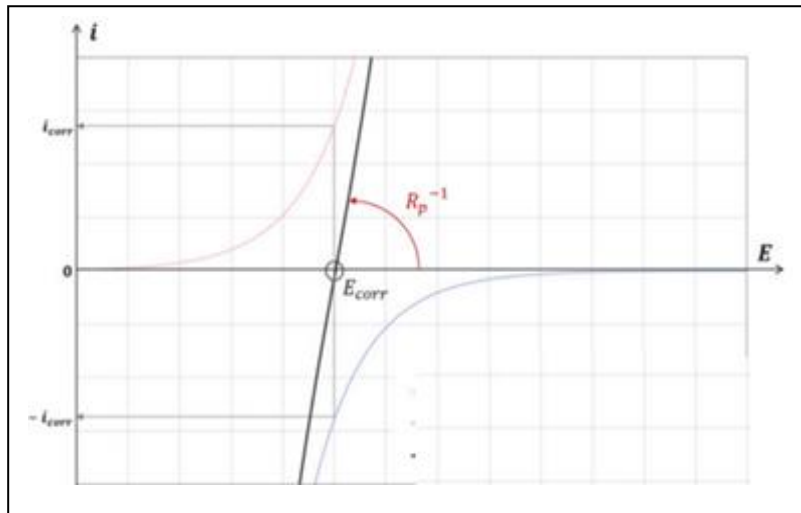


Figure II.18 : Illustration du concept de résistance de polarisation.

II.2.5.6.1.2 Polarisation de concentration

La vitesse de diffusion de l'oxydant vers la cathode détermine l'intensité du courant limite i_{lim} (Figure II.19). La polarisation de concentration varie beaucoup selon l'agitation ; une forte agitation a tendance à augmenter l'intensité du courant limite, mais elle est indépendante de la nature des électrodes.

a) densité de courant limite

Le flux de diffusion de l'espèce i s'exprime par la loi de Fick :

$$j_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (\text{II.67})$$

$$i = \pm nFj_i \quad (\text{II.68})$$

$$i = \pm nFD_i \frac{dC_i}{dx} \quad (\text{II.69})$$

$$i = \pm nFD_i \frac{(C_0 - C_{\text{ele}})}{\delta} \quad (\text{II.70})$$

δ : l'épaisseur de la couche de diffusion ;

C_0 concentration de l'espèce dans la solution ;

C_{ele} : concentration de l'espèce à la surface de l'électrode ;

\pm : traduit le courant anodique positif et cathodique négatif.

Lorsque C_{ele} est nulle ; on obtient la densité de courant limite qui correspond à la densité de courant maximum d'une réaction.

$$i_{lim} = \pm nFD_i \frac{C_0}{\delta} \quad (II.71)$$

b) polarisation de concentration

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{lim}} \right) \quad I.72$$

ou

$$\eta_{conc} = \frac{2.303 RT}{nF} \log \left(1 - \frac{i}{i_{lim}} \right) \quad (II.73)$$

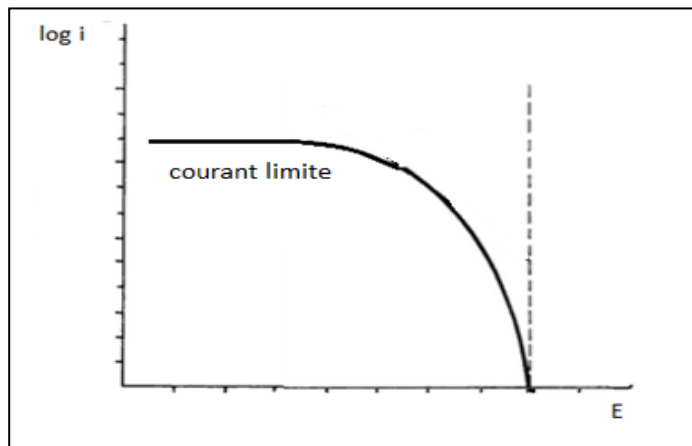


Figure II.19 : Polarisation de concentration.

II.2.5.6.1.3 Polarisation de résistance

Elle est due à la formation d'un film à la surface de l'électrode. Ce film peut être solide ou gazeux.

$$\eta^{resistance} = Ri \quad (II.74)$$

R : résistance du film ;

i: courant qui traverse le film.

II.2.5.6.2 Electrode mixte

Considérons les deux équilibres suivants qui peuvent avoir lieu simultanément sur une électrode mixte:



Ces deux réactions se caractérisent par des potentiels réversibles différents $E_{\text{rev}1}$ et $E_{\text{rev}2}$.

$$i = i_1 + i_2 = i_{a,1} + i_{c,1} + i_{a,2} + i_{c,2} \quad (\text{II.75})$$

$$i_1 = i_{a,1} + i_{c,1} = i_{0,1} \exp \frac{(E-E_{\text{rev},1})}{\beta_{a,1}} - i_{0,1} \exp \frac{-(E-E_{\text{rev},1})}{\beta_{c,1}} \quad (\text{II.76})$$

$$i_2 = i_{a,2} + i_{c,2} = i_{0,2} \exp \frac{(E-E_{\text{rev},2})}{\beta_{a,2}} - i_{0,2} \exp \frac{-(E-E_{\text{rev},2})}{\beta_{c,2}} \quad (\text{II.77})$$

à $E = E_{\text{corr}}$ la densité de courant globale i est nulle et la contribution de $i_{c,1}$ et $i_{a,2}$ s'avère généralement négligeable ($i_{a,2} = i_{c,1} = 0$):

$$i = i_{a,1}(E_{\text{corr}}) + i_{c,2} = 0 \quad (\text{II.78})$$

$$i = i_{0,1} \exp \frac{(E_{\text{corr}}-E_{\text{rev},1})}{\beta_{a,1}} - i_{0,2} \exp \frac{-(E_{\text{corr}}-E_{\text{rev},2})}{\beta_{c,2}} = 0 \quad (\text{II.79})$$

La densité de courant anodique et cathodique sont alors égales et elles valent ce qu'on appelle la densité de courant de corrosion.

$$i_{0,1} \exp \frac{(E_{\text{corr}}-E_{\text{rev},1})}{\beta_{a,1}} = i_{0,2} \exp \frac{-(E_{\text{corr}}-E_{\text{rev},2})}{\beta_{c,2}} = i_{\text{corr}} \quad (\text{II.80})$$

En observant le diagramme, il apparaît que la réponse d'un système de corrosion à une polarisation imposée suit également la loi de Butler-Volmer. Il est alors possible de définir l'équation de Butler-Volmer d'un système de corrosion. Cette équation décrit la réponse du système par rapport à son potentiel de corrosion E_{corr} .

$$i = i_{\text{corr}} \exp \frac{(E-E_{\text{corr}})}{\beta_{a,1}} - i_{\text{corr}} \exp \frac{-(E-E_{\text{corr}})}{\beta_{c,2}} \quad (\text{II.81})$$

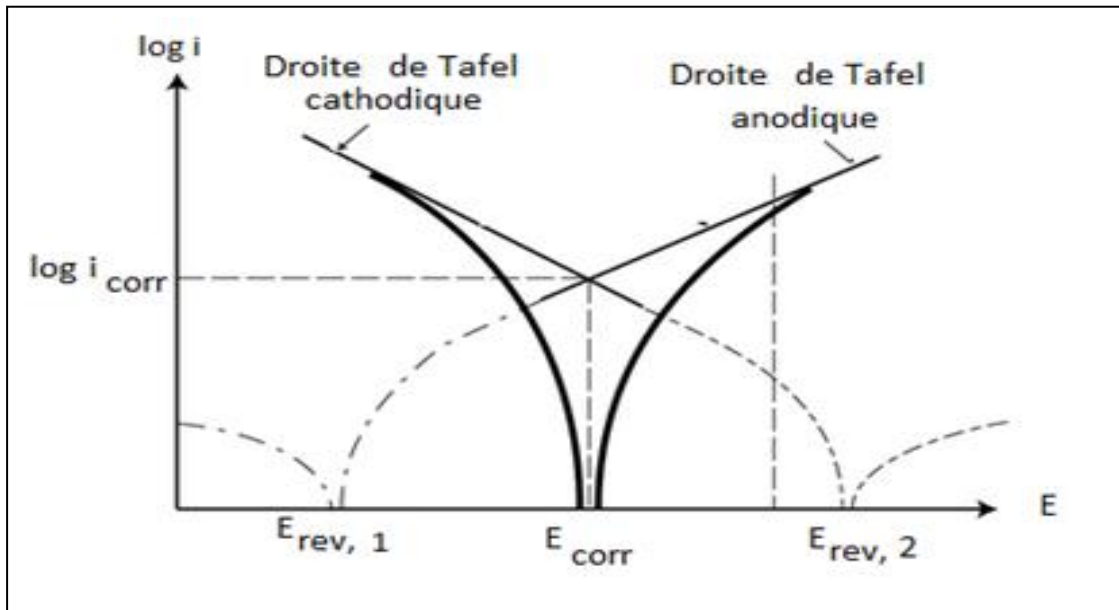


Figure II.20 : Courbe de polarisation à l'échelle logarithmique d'un système de corrosion

a) Résistance de polarisation

La résistance de polarisation linéaire R_p est définie par l'inverse de la pente de la courbe de polarisation en E_{corr} et s'exprime en ohm.cm^2 .

$$i = i_{corr} \left(1 + \frac{E - E_{corr}}{\beta_{a,1}} \right) - i_{corr} \left(1 - \frac{E - E_{corr}}{\beta_{c,2}} \right) \tag{II.82}$$

$$i = i_{corr} \frac{(E - E_{corr})}{\beta_{a,1}} + i_{corr} \frac{(E - E_{corr})}{\beta_{c,2}} \tag{II.83}$$

$$R_p = \frac{dE}{di} = \frac{\beta_{a,1} \cdot \beta_{c,2}}{\beta_{a,1} + \beta_{c,2}} \cdot \frac{1}{2.303 i_{corr}} \tag{II.84}$$

Exercice II.3

La pente de polarisation linéaire pour une électrode d'étain mesurée dans du jus de tomate est de $5 \text{ mV}/(\mu\text{A/cm}^2)$. Calculez la vitesse de corrosion. Supposer que $b_a = b_c = \pm 0.1\text{V}$.

Solution

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = 5 \frac{mV}{\mu A/cm^2}$$

$$i_{corr} = \frac{b_a \times b_c}{2.3(b_a + b_c)} \times \frac{\Delta i}{\Delta E}$$

$$i_{corr} = 4.348 \mu A/cm^2$$

II.2.5.7 Corrosion des métaux passivable

Les métaux passivables sont des métaux ou alliages capables de former spontanément un film passif à leur surface lorsqu'ils sont exposés à l'environnement. Ce film est généralement stable, dense et adhère fortement à la surface métallique, ce qui permet de ralentir ou même d'empêcher les réactions de corrosion. Parmi les métaux passivables, on trouve : l'aluminium, le chrome, le titane, l'acier inoxydable. Les films passifs peuvent être aussi minces que 2 à 10 nm. La figure II.21 présente schématiquement la courbe de polarisation anodique d'un alliage passivable. Elle constitue les zones suivantes :

a) Zone active (ou zone de corrosion)

Dans cette région, le métal subit une dissolution anodique (corrosion). La densité de courant est relativement élevée, car la réaction de corrosion se produit à une vitesse rapide.

b) Zone de transition

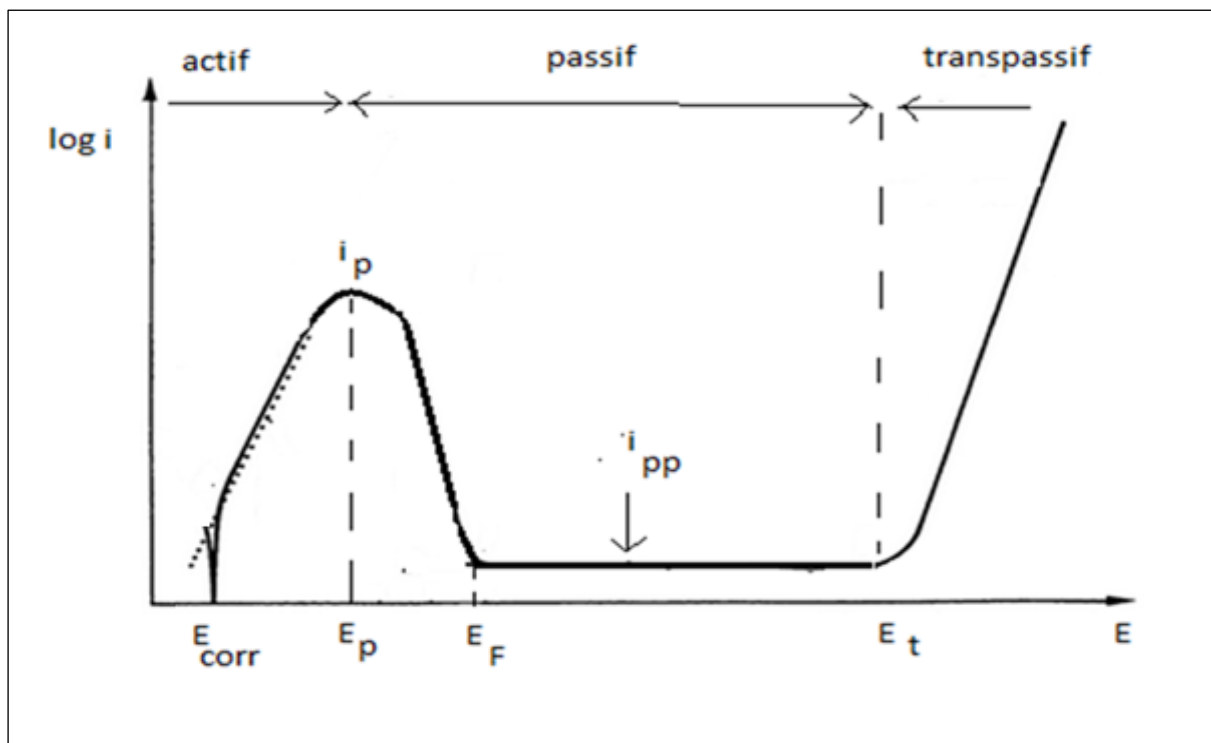
Lorsque la densité de courant augmente dans la zone active, une certaine quantité de métal se transforme en une couche passivante (généralement un oxyde ou un sel métallique). À ce stade, une partie du métal commence à former une fine couche de passivation, et l'oxyde ou le film passivant commence à se constituer sur la surface. Cette couche est généralement très mince mais d'une grande densité, ce qui réduit la vitesse de la réaction de corrosion. La formation de cette couche peut être associée à une diminution du taux de dissolution du métal.

c) Zone passive

Dans cette région, la densité de courant devient beaucoup plus faible, et la surface du métal est protégée par un film passif. Ce film empêche les ions corrosifs d'atteindre la surface du métal, réduisant ainsi les réactions de dissolution. En conséquence, la corrosion est fortement inhibée. Le courant de corrosion est presque nul dans cette zone.

d) Zone de dépassivation (ou de rupture de passivité)

Si le potentiel continue d'augmenter, on peut atteindre une zone où le film passif se dégrade ou se dissout. La rupture du film passif expose à nouveau le métal à la corrosion active et la densité de courant augmente à nouveau.



E_p : potentiel de passivation ;

I_p : densité de courant de passivation ;

I_{pp} : densité de courant de passivité ;

E_F : potentiel de flade ;

E_t : potentiel de transpassivation.

Figure II.21 : Courbe de polarisation anodique d'un métal passivable.

II.2.5.8 Diagramme d'Evans (E- log i)

Les diagrammes d'Evans sont des graphiques représentant la variation du potentiel de l'électrode en fonction de la densité de courant du système électrochimique. Ils sont nommés en l'honneur du scientifique britannique Ulick Richardson Evans en 1900. Ces diagrammes sont un outil important pour l'étude de la cinétique des réactions électrochimiques, notamment dans les piles et les batteries.

Plusieurs types de courbes se rencontrent habituellement (Figure 22) :

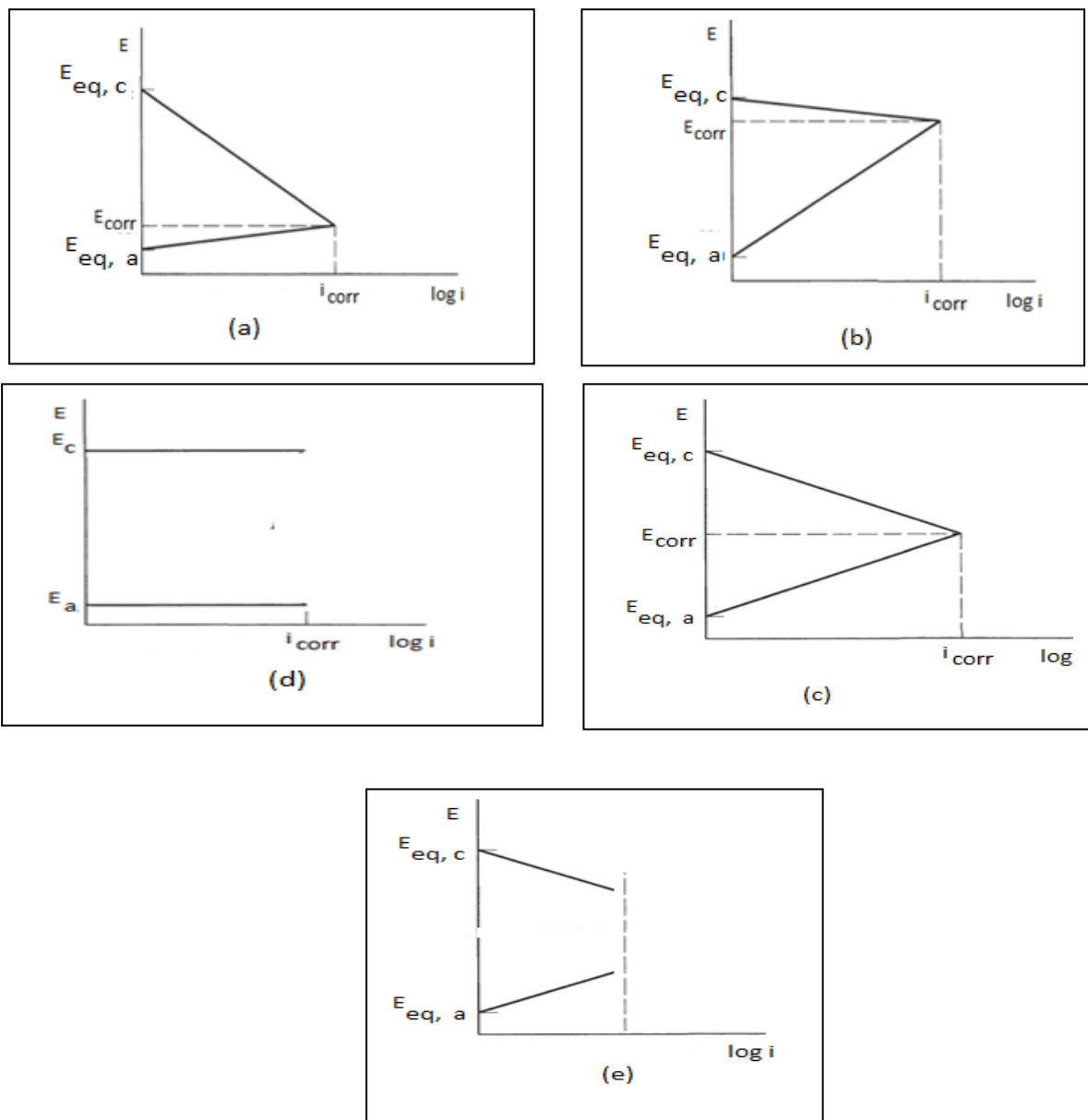


Figure II.22 : Principaux types des courbes d'Evans.

- (a): l'anode est impolarisable. On dit que la pile fonctionne sous **contrôle cathodique**.
- (b): la cathode est impolarisable. On dit que la pile fonctionne sous **Contrôle anodique**.
- (c): les deux électrodes sont polarisables. On dit que la pile fonctionne sous **contrôle mixte**.
- (d): Les deux électrodes sont impolarisables. C'est le cas de la pile : Cu-CuSO₄-ZnSO₄-Zn.
- (e) : l'une des électrodes peut se passiver. La pile fonctionne **sous contrôle ohmique**.

II.3 Thermodynamique et cinétique de la corrosion sèche

II.3.1 Aspect thermodynamique

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{a_{MO_2}}{a_M a_{O_2}} \quad (\text{II.85})$$

Avec $a_{MO_2} = a_M = 1$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 - RT \ln \frac{p_{O_2}}{p^0} \quad (\text{II.86})$$

A l'équilibre $\Delta_r G = 0$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{(a_{MO_2})_{eq}}{(a_M)_{eq} (a_{O_2})_{eq}} \quad (\text{II.87})$$

$$\Delta_r G^0 = +RT \ln \frac{(p_{O_2})_{eq}}{p^0} \quad (\text{II.88})$$

de 1 et 2

$$\Delta_r G = +RT \ln \frac{(p_{O_2})_{eq}}{p^0} - RT \ln \frac{p_{O_2}}{p^0} \quad (\text{II.89})$$

$$p^0 = 1 \text{ bar}$$

$$\Delta_r G = +RT \ln \frac{(p_{O_2})_{eq}}{p_{O_2}} \quad (\text{II.90})$$

si $p_{O_2} > (p_{O_2})_{eq} \Rightarrow \Delta_r G < 0$: L'oxydation est possible.

si $p_{O_2} < (p_{O_2})_{eq} \Rightarrow \Delta_r G > 0$: L'oxydation est impossible.

si $p_{O_2} = (p_{O_2})_{eq} \Rightarrow \Delta_r G = 0$: l'oxyde et le métal sont stables identiquement.

II.3.1.1 Diagramme d'Ellingham

Le diagramme d'Ellingham représente les enthalpies libres standard $\Delta_r G^\circ$ des oxydes en fonction de la température. Ces courbes sont largement employées pour comparer la stabilité des oxydes. Plus la position de la ligne sur le diagramme est basse, plus l'oxyde est stable.

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T) \quad (\text{II.91})$$

Chapitre II Aspects thermodynamique et cinétique de la corrosion

$\Delta_r H^\circ$: enthalpie standard de la réaction

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298\text{K}) + \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ dT \quad (\text{II.92})$$

$\Delta_r S^\circ$: entropie standard de la réaction

$$\Delta_r S^\circ(T) = \Delta_r S^\circ(298\text{K}) + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^\circ}{T} dT \quad (\text{II.93})$$

Avec

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum \nu C_p^\circ (\text{produits de la réaction}) - \sum \nu C_p^\circ (\text{réactifs de la réaction}) \quad (\text{II.94})$$

ν : nombre stoechiométrique.

Dans l'approximation d'Ellingham, on ne tient pas compte de l'influence de la température sur l'enthalpie et l'entropie standards de la réaction.

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298\text{K}) - T\Delta_r S^\circ(298\text{K}) \quad (\text{II.95})$$

Sur tout l'intervalle de température où aucun changement de phase ne se produit, $\Delta_r G^\circ(T)$ est un segment de droite dont la pente est l'opposé de l'entropie standard de la réaction étudiée.

II.3.1.1.1 Détermination de la pression d'équilibre de l'oxygène (pression de corrosion)

Pour une température T donnée, la valeur de $(p_{O_2})_{eq}$ peut être déterminée à partir du diagramme d'Ellingham en traçant une droite depuis l'origine ($T = 0$ et $\Delta_r G^\circ = 0$), passant par le point d'intersection de la ligne (M / oxyde) et la température T . la pression partielle de l'oxygène est lue à partir de son intersection avec l'échelle logarithmique du côté droit (P_{O_2}).

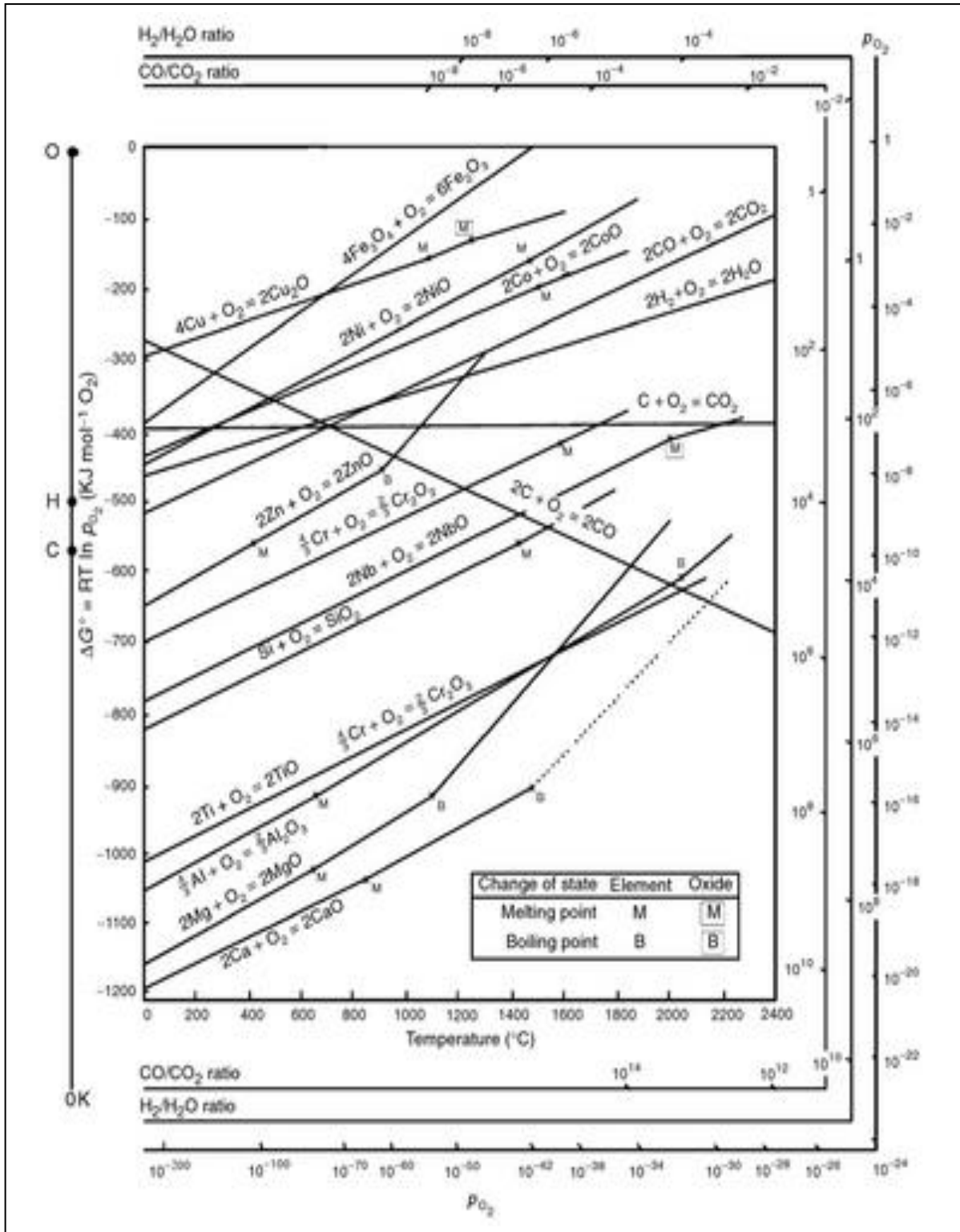
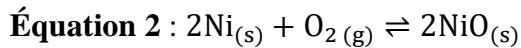
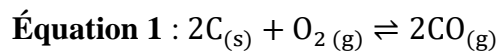


Figure II.23 : Diagramme d'Ellingham de quelques oxydes.

Exercice II.4

On considère les réactions :



- Exprimer $\Delta_r G_1^0(T)$ et $\Delta_r G_2^0(T)$.

- Tracer le diagramme d'Ellingham correspondant.

Données :

Composés	$\Delta_f H^0$ (Kj/mol)	S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
CO _(g)	-110.5	197.6
NiO _(s)	-244.3	38.0
Ni _(s)	0	29.9
C _(s)	0	5.7
O _{2(g)}	0	205

Solution

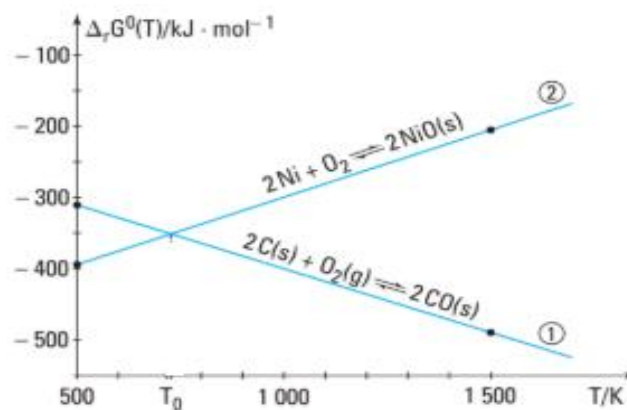
a) $\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(298\text{K}) - T\Delta_r S^0(298\text{K})$

$$\Delta_r G_1^0(T) = [2 \times (-110.5) - 0 - 2 \times 0] - [2 \times 197.6 - 205 - 2 \times 5.7] \cdot 10^{-3} T$$

$$\Delta_r G_1^0(T) = -221 - 0.1 T \text{ en kj. mol}^{-1}.$$

$$\Delta_r G_2^0(T) = [2 \times (-244.3) - 0 - 2 \times 0] - [2 \times 38 - 205 - 2 \times 29.9] \cdot 10^{-3} T$$

$$\Delta_r G_2^0(T) = -488.6 + 0.189 T \text{ en kj. mol}^{-1}.$$



II.3.2 Cinétique de la corrosion sèche

La cinétique de la corrosion sèche est régie par la loi générale de la forme:

$$y = k f(t) \quad (\text{II.96})$$

y : épaisseur ou poids de la couche d'oxyde ;

t : temps ;

K : constante de vitesse .

II.3.2.1 Lois d'oxydation des métaux

a) **Loi linéaire** $y = k_1 t$ (II.97)

Le film d'oxyde ne peut pas recouvrir complètement la surface du métal (discontinu ou volatil).

b) **Loi parabolique** $y^2 = k_2 t$ (II.98)

Il y a formation d'une couche protectrice d'oxyde, compacte et continue. L'oxydation progresse alors par diffusion d'ions et d'électrons dans l'oxyde.

c) **Loi logarithmique** $y = k_3 \log t$ (II.99)

Il y a formation de minces films d'oxyde sur le métal. Généralement observée pour l'oxydation au voisinage de la température ambiante.

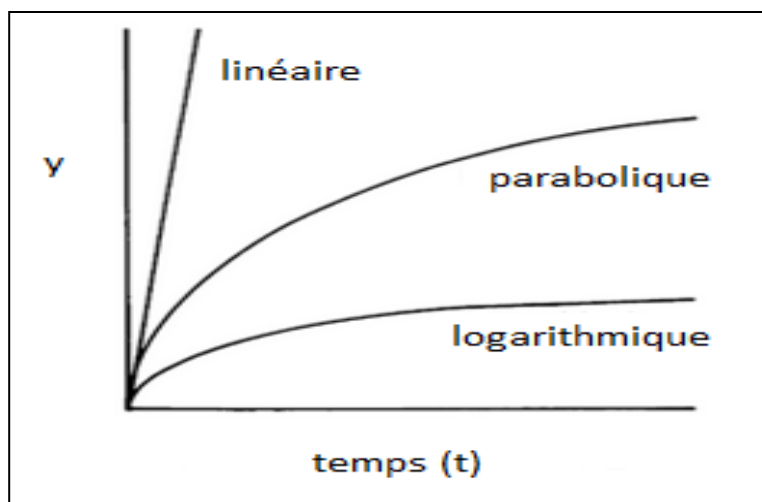


Figure II.24 : différentes lois de la corrosion sèche

II.4 Méthodes d'étude de la corrosion

II.4.1 Méthodes électrochimiques

II.4.1.1 Suivi de l'évolution du potentiel en fonction du temps

Dans un environnement donné, la mesure la plus simple consiste à enregistrer le potentiel de corrosion, c'est-à-dire la différence de potentiel entre le matériau de l'installation et une électrode de référence. Cette mesure du potentiel de corrosion permet de quantifier le risque d'attaque corrosive, car elle permet de situer la structure concernée par rapport à des domaines d'activité ou d'immunité électrochimique.

Le suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps est très utile pour détecter le changement d'état passif-actif d'un matériau dans un environnement évolutif. Plusieurs types de courbes se rencontrent habituellement (Figure 25) :

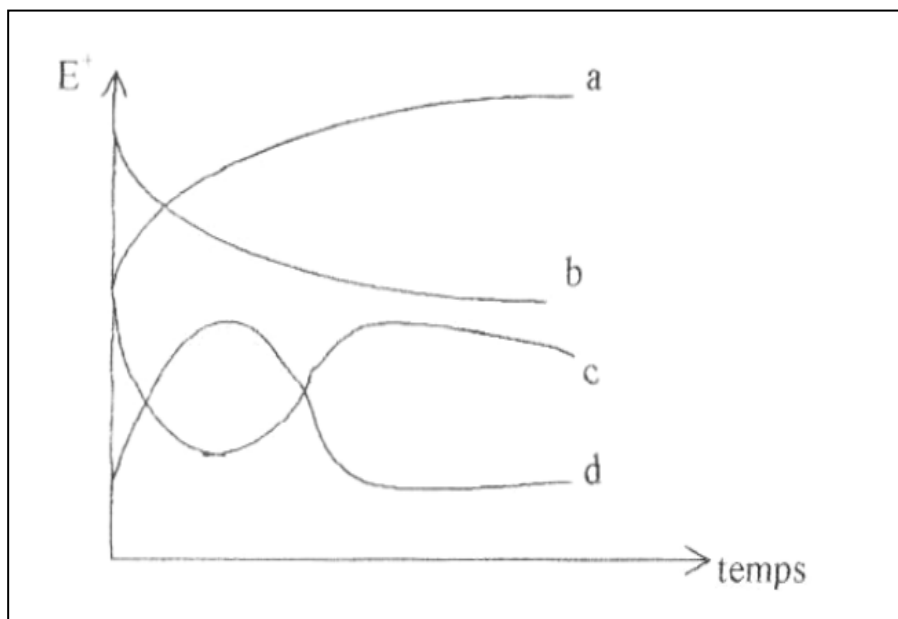


Figure II.25 : Évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps.

Courbe a : le potentiel devient de plus en plus noble, il y a passivation du métal par formation à la surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur.

Courbe b : le potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif, il y a attaque du métal.

Courbe c : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a attaque suivie de passivation.

Courbe d: le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice, celle-ci se développe dans un temps plus ou moins long puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu.

II.4.1.2 Tracé des courbes de polarisation (i-E)

Ces courbes permettent la détermination de la vitesse de corrosion par mesure de la densité de courant de corrosion. L'allure des courbes renseigne sur les différentes réactions électrochimiques mises en jeu pour des potentiels donnés.

II.4.1.3 Mesure de la résistance de polarisation R_p

Cette technique permet une estimation rapide et précise de la vitesse instantanée de la corrosion uniforme. À cet égard, elle est très bien adaptée à la surveillance en routine des installations sujettes à la corrosion, ainsi qu'aux actions de prévention déployées, comme par exemple, l'injection d'inhibiteurs dont on peut mesurer rapidement l'efficacité. Son usage dans l'industrie pétrolière est possible dans les systèmes multiphasiques suffisamment conducteurs. Pour une mesure fiable, il est important que les électrodes de mesure ne soient pas encrassées, ce qui est toujours à craindre en présence de brut. C'est pourquoi cette technique reste surtout employée dans les installations où circule de l'eau.

La méthode LPR (Linear Polarization Resistance) consiste à imposer au métal de très faibles variations de tension (typiquement moins de 30 mV) de son potentiel d'abandon. Dans ce domaine, la réponse en courant que l'on enregistre est linéaire, ce qui signifie une pente constante de la courbe intensité-courant, appelée résistance de polarisation R_p (Figure 26).

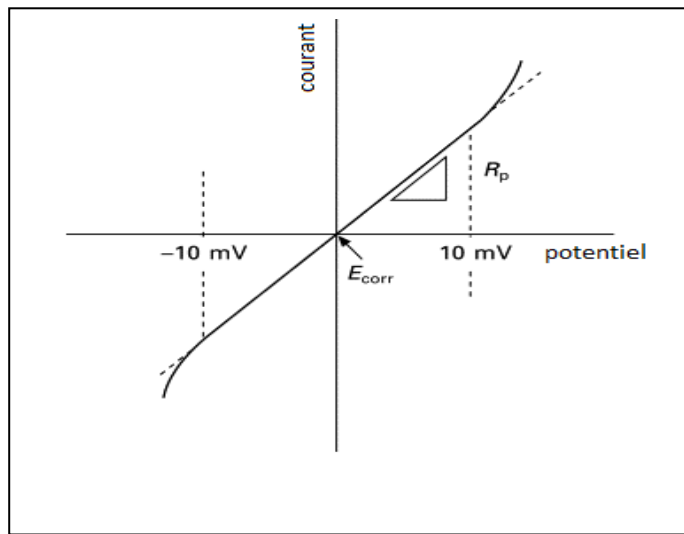


Figure II.26 : Détermination de la résistance de polarisation.

II.4.1.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette technique est également appelée "mesure d'impédance en courant alternatif". Elle est principalement utilisée en laboratoire, car l'interprétation des enregistrements nécessite une expertise qui n'est pas toujours transposable sur des sites industriels.

Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à enregistrer la réponse électrique des électrodes face à une excitation du courant variable. Pour ce faire, on réalise la mesure électrochimique en injectant un signal électrique alternatif de fréquence variable. Ce balayage en fréquence s'opère de manière discontinue. Les mesures à basse fréquence nécessitent des temps d'acquisition longs.

La réponse enregistrée est traduite en termes de résistance électrique et exprimée en séparant la composante résistive (partie réelle) de la composante capacitive (partie imaginaire). Ce signal est ensuite tracé suivant des représentations classiques pour les nombres complexes : diagramme de Nyquist ou de Bode. Sur ces représentations, certains phénomènes ou types de comportement ressortent plus facilement.

$$\mathbf{Z}(\omega) = \frac{\Delta V}{\Delta I} = |\mathbf{Z}| \exp j\varphi \quad (\text{II.100})$$

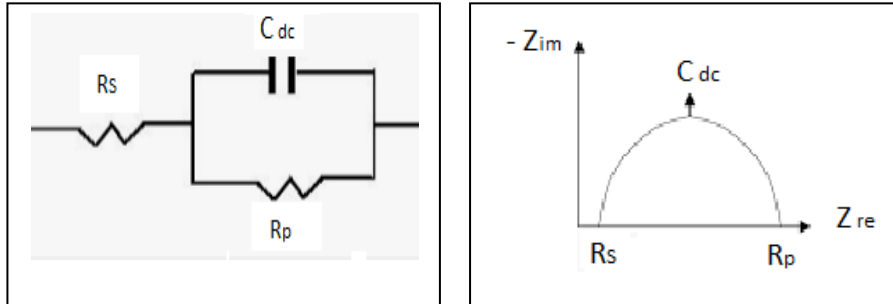


Figure II.27: représentation dans le plan complexe de l'impédance Z.

II.4.2 Méthode gravimétrique

C'est la technique la plus simple utilisée pour la détermination de la vitesse de la corrosion, que ce soit en laboratoire ou en usine. Les échantillons sont pesés et immergés pendant un temps connu dans le milieu corrosif. À la fin de l'expérience, les produits de corrosion sont éliminés et les échantillons à nouveau pesés. La vitesse de la corrosion est déterminée par la relation :

$$V_{\text{corr}} = \frac{m_i - m_f}{S \cdot t} \quad (\text{II.101})$$

m_i : masse initiale ;

m_f : masse finale ;

S : surface ;

t : temps d'immersion.

II.4.3 Analyse chimique

Le principe de cette méthode est simple, sa mise en œuvre ne présente pas de difficultés particulières. Elle est utilisable pour toutes sortes d'équipements contenant ou véhiculant des fluides aqueux (réservoirs, lignes de transfert, unités de traitement, unités de distillation, unités diverses...).

Le principe consiste à analyser les ions métalliques solubilisés dans le fluide à la suite du processus de corrosion. Dans la pratique, l'élément pris en compte est presque toujours le fer

en tant que constituant très majoritaire de la plupart des alliages métalliques. Les prélèvements sont envoyés au laboratoire où il existe plusieurs méthodes d'analyse pour doser les ions métalliques :

- spectroscopie d'absorption atomique ;
- spectroscopie d'émission atomique ;
- méthode colorimétrique, utilisant l'absorption de la lumière par des complexes métalliques formés au moyen de réactifs.

II.4.4 Méthodes optiques

L'examen visuel au microscope électronique permet dans certains cas de voir le début d'un phénomène de corrosion par exemple l'apparition des piqures.

La **caractérisation des couches formées** lors de la corrosion humide est essentielle pour comprendre la protection ou l'aggravation de la corrosion. Les techniques utilisées incluent :

1. **Microscopie électronique à balayage (MEB)** : Pour observer la morphologie et la structure des couches d'oxyde formées.
2. **Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)** : Pour analyser la composition chimique des couches d'oxyde et leur homogénéité.
3. **Diffraction des rayons X (XRD)** : Pour identifier la phase cristalline des oxydes et déterminer leur stabilité.
4. **Mesures de conductivité et de résistance** : Pour évaluer l'efficacité de la couche d'oxyde à protéger le métal sous-jacent.

Chapitre III

Méthodes de protection contre la corrosion

III.1 Introduction

Il existe divers procédés de prévention et de protection contre la corrosion, qui varient en fonction du métal à protéger, de son utilisation et de l'environnement dans lequel il se trouve. La protection contre la corrosion repose généralement sur un choix approprié de la composition du matériau métallique et une conception permettant de contrôler les risques de corrosion. Lorsque cette approche initiale ne suffit pas à garantir l'intégrité de l'équipement ou qu'elle entraîne des coûts d'investissement trop élevés, d'autres solutions sont envisagées, telles que l'application de revêtements protecteurs, l'injection de produits chimiques inhibiteurs de corrosion dans le milieu corrosif, ou encore la mise en place d'une protection cathodique. Ces méthodes peuvent être utilisées seules ou combinées, selon les besoins spécifiques.

III.2 Méthodes de protection contre la corrosion

III.2.1 Choix des matériaux

On peut choisir, lorsque le coût le permet, des matériaux et des alliages passifs ou à l'état d'immunité dans le milieu corrosif en question. Le choix prend en compte plusieurs critères qui visent à minimiser les risques de corrosion et à maximiser la durée de vie des matériaux.

a) Analyse des facteurs environnementaux

Le premier critère à considérer dans le choix d'un matériau est l'environnement auquel il sera exposé. En effet, la corrosion dépend fortement de facteurs environnementaux, tels que l'humidité, la température, la présence de sels (comme dans les environnements marins), ainsi que le pH du milieu. Il est donc essentiel de caractériser l'environnement où le matériau sera utilisé.

- **Milieu aqueux ou humide**

Les milieux aqueux sont particulièrement agressifs pour de nombreux matériaux, notamment les métaux ferreux (comme le fer et l'acier). Dans ce cas, des matériaux résistants à la corrosion, comme l'acier inoxydable ou les alliages à base de nickel (par exemple, l'inox 316), sont privilégiés. L'acier galvanisé (recouvert de zinc) est également une solution efficace, car le zinc forme une couche protectrice contre la rouille.

- **Environnements marins**

Les environnements marins présentent des défis spécifiques en raison de la présence de sels et de chlorures qui accélèrent la corrosion. Les alliages d'aluminium et les aciers inoxydables résistants à la corrosion sont souvent choisis pour ces applications.

- **Environnements chimiques ou industriels**

Dans les environnements industriels où des produits chimiques sont présents, le choix du matériau dépend de la nature des substances chimiques auxquelles il sera exposé. Par exemple, le titane et les alliages de nickel sont utilisés dans des environnements acides, tandis que l'acier inoxydable est couramment utilisé dans des milieux alcalins.

b) Température et fluctuations thermiques

La température joue également un rôle crucial dans la corrosion. Les matériaux doivent être choisis en fonction de leur capacité à résister aux températures élevées ou à leurs variations. Par exemple, l'acier inoxydable, bien qu'il soit très résistant à la corrosion dans des conditions modérées, peut perdre de sa résistance à haute température. Pour des applications à haute température, des matériaux comme le titane, les alliages à base de nickel ou les aciers spéciaux sont préférés.

c) Propriétés des matériaux

Les propriétés du matériau déterminent également sa résistance à la corrosion. La nature du matériau, sa composition chimique et sa structure cristalline influencent directement sa capacité à résister aux agressions extérieures.

d) Formation d'une couche protectrice

Certains matériaux, comme les alliages d'aluminium, le cuivre, ou les aciers inoxydables, forment naturellement une couche protectrice stable et adhérente (comme l'oxyde d'aluminium ou d'acier inoxydable) lorsqu'ils sont exposés à l'air. Cette couche empêche la propagation de la corrosion, offrant ainsi une protection supplémentaire. Le choix de ces matériaux est particulièrement adapté dans des environnements où la formation d'une couche d'oxyde stable est favorable à la protection.

e) Réactivité chimique

La réactivité chimique d'un matériau joue également un rôle majeur. Les métaux comme le fer, l'acier et l'aluminium sont réactifs aux éléments chimiques présents dans leur environnement. Par conséquent, les alliages métalliques plus nobles, comme le titane et certains alliages de cuivre, sont souvent utilisés dans des applications critiques, car ils sont moins susceptibles de réagir avec des agents corrosifs.

f) Coût et durabilité

Le coût des matériaux est un facteur clé dans le choix du matériau, surtout dans des applications industrielles ou commerciales. Les matériaux plus résistants à la corrosion, comme les alliages de nickel ou le titane, sont souvent plus coûteux que des matériaux comme l'acier au carbone ou l'aluminium. Toutefois, la durabilité des matériaux doit également être prise en compte. À long terme, un matériau plus coûteux, mais plus résistant à la corrosion, pourrait s'avérer être un choix plus économique, en raison de la réduction des coûts de maintenance et de remplacement. Le coût peut également être réduit par l'utilisation de traitements de surface, tels que la galvanisation ou l'application de revêtements protecteurs. Cependant, ces traitements peuvent parfois se détériorer avec le temps, réduisant ainsi leur efficacité et augmentant les coûts de maintenance. Par conséquent, une analyse du coût total doit être réalisée pour évaluer les avantages à long terme des matériaux résistants à la corrosion.

III.2.2 Prévention par une forme adaptée des pièces

Une conception géométrique appropriée des équipements peut aider à prévenir certaines formes de corrosion. Voici quelques stratégies courantes pour concevoir des pièces de manière à réduire leur vulnérabilité à la corrosion :

- **Choix de la forme lors de la conception d'un système**

Lors de la conception, il est important d'éviter les formes susceptibles de retenir l'eau, telles que les interstices ou les espaces creux. Même pour des surfaces relativement planes, il convient de favoriser l'écoulement de l'eau afin que tout obstacle, comme un cordon de soudure, n'entraîne pas une stagnation de l'eau, propice à la dégradation, ce qui pourrait, à terme, devenir dangereux.

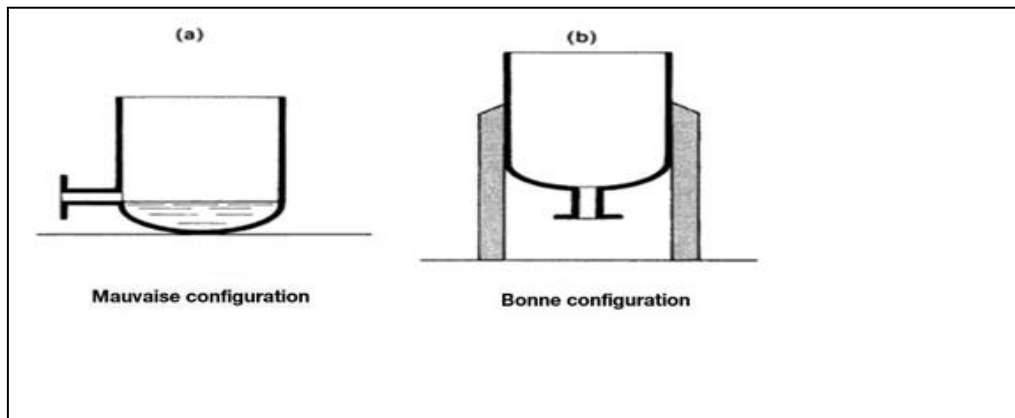


Figure III.1 : Réservoirs : a) dans lesquels il y a accumulation d'eau ; b) pouvant être vidangés complètement.

La figure III.2 montre un cas de corrosion caverneuse dans une canalisation en acier galvanisé véhiculant de l'eau sanitaire. La corrosion est liée à la présence d'un dépôt qui aurait pu être évacué par une inclinaison légère du tube.



Figure III.2 : corrosion sous dépôt, dans une canalisation non inclinée.

- **Choix des matériaux, des revêtements et de leur compatibilité**

Dès qu'il y a coexistence de plusieurs matériaux, un risque de corrosion galvanique peut survenir s'ils sont en contact électrique. La solution est relativement simple, du moins en principe : il suffit souvent d'éviter ce contact entre les matériaux grâce à leur forme, ou d'insérer un isolant électrique

entre eux (voir figure 3). Il est également possible de choisir des matériaux dont les potentiels électriques sont proches, afin de prévenir la formation de piles électrochimiques actives.

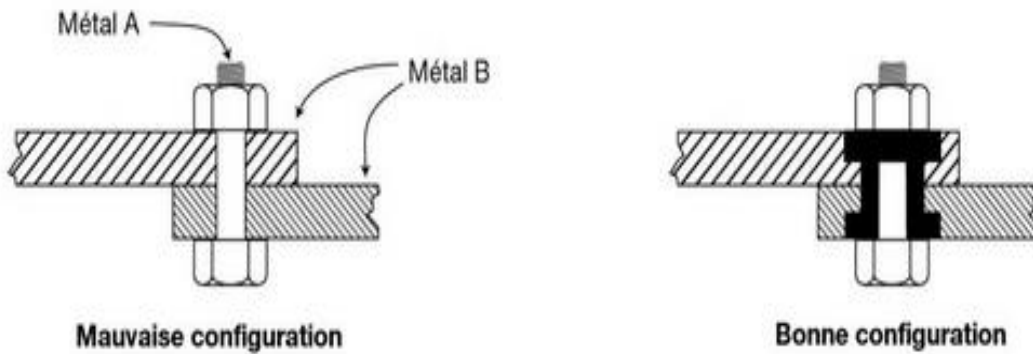


Figure III.3 : Exemple de conception conduisant à des corrosions par couplage galvanique.

La figure III.4 montre un cas de corrosion galvanique d’une pompe en eau de mer, au niveau du couplage entre le corps de la pompe en alliage d’aluminium (anode) et le raccord en laiton (cathode).



Figure III.4: Corrosion galvanique d’une pompe en eau de mer entre le corps de la pompe en aluminium et le raccord en laiton.

- **Optimisation des géométries pour l’écoulement des fluides**

Les pièces doivent être conçues de manière à faciliter l’écoulement de l’eau ou des autres fluides corrosifs.

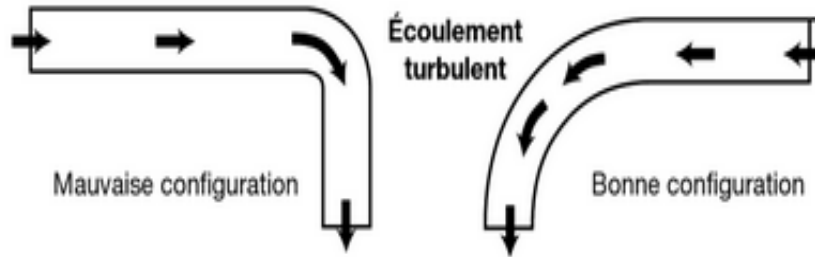


Figure III.5 : Exemple de conception conduisant à des corrosions-érosions.

III.2.3 Protection par inhibiteurs de corrosion

III.2.3.1 Inhibiteur de corrosion

La norme ISO 8044 donne pour un inhibiteur la définition suivante :

« Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d’aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif. »

L’inhibiteur doit satisfaire à un certain nombre de critères. Il doit :

- abaisser la vitesse de corrosion d’un métal, sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique ;
- être stable en présence des autres constituants du milieu ;
- être stable aux températures d’utilisation ;
- être efficace à faible concentration ;
- être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- être peu onéreux.

III.2.3.2 Effet de l’inhibiteur sur les réactions électrochimiques partielles

a) Inhibiteur anodique

Ces inhibiteurs diminuent la densité de courant anodique et déplace le potentiel de corrosion du métal dans la direction positive.

Ces inhibiteurs doivent être injectés à des concentrations suffisantes car, si cela n’est pas le cas, ils peuvent accélérer la dissolution anodique.

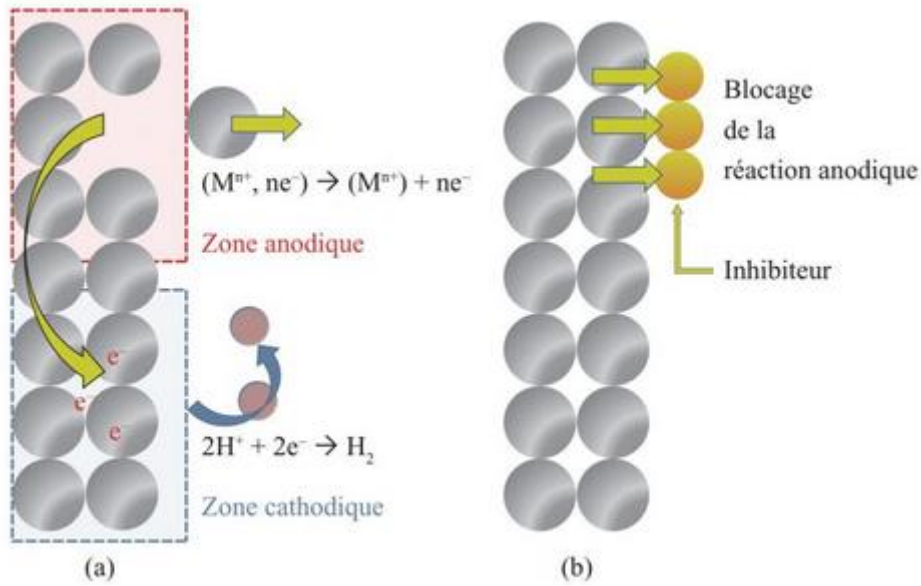


Figure III.6 : Représentation en milieu acide du rôle d'un inhibiteur anodique : (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.

b) Inhibiteur cathodique

Un inhibiteur cathodique diminue la vitesse de la réaction cathodique et déplace le potentiel de corrosion du métal dans la direction négative.

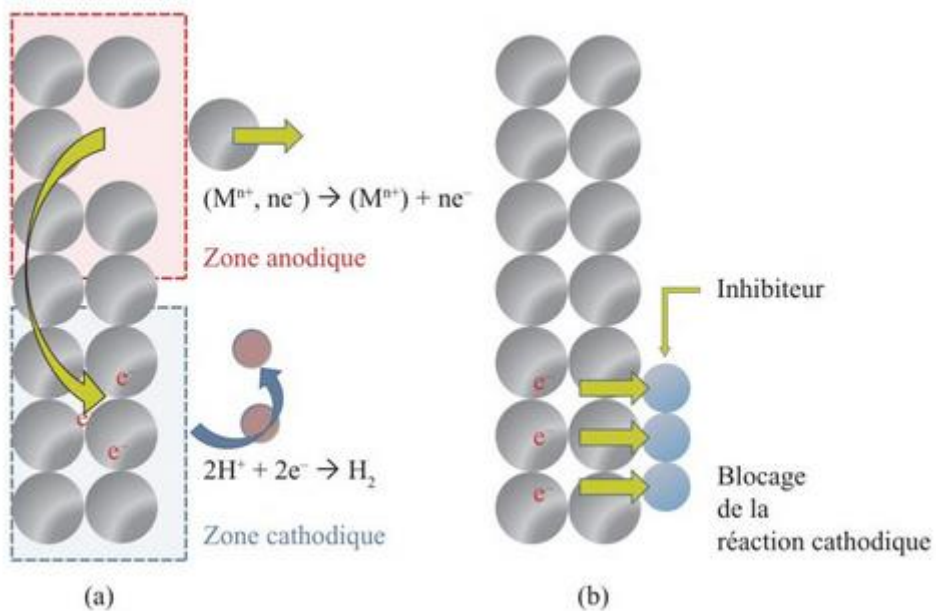


Figure III.7 : Représentation du rôle d'un inhibiteur cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.

c) Inhibiteur mixte

Ces inhibiteurs permettent de ralentir les deux réactions (anodique et cathodique) de la corrosion.

III.2.3.3 Mécanismes d'action des inhibiteurs**III.2.3.3.1 Inhibition par adsorption**

Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme sur le métal une couche mono ou multimoléculaire qui bloque les sites réactionnels vis-à-vis des espèces corrosives. L'adsorption peut être physique ou chimique.

Les inhibiteurs qui agissent par adsorption sont des substances organiques contenant, au moins un atome servant de centre actif tels que : N, O, S, P (Tableau) .

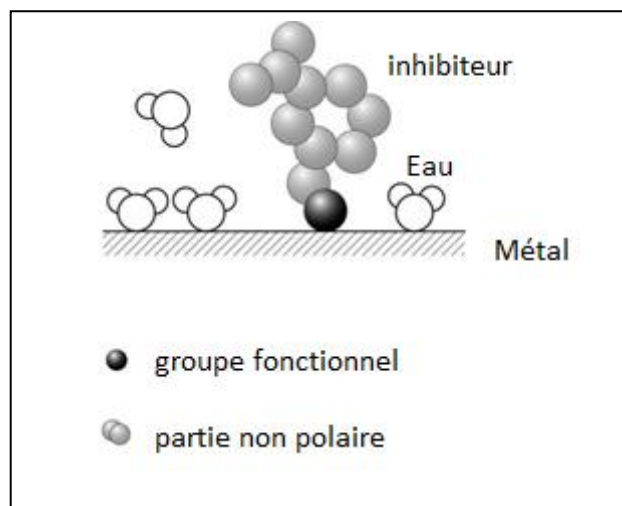


Figure III.8 : Adsorption d'inhibiteur organique en milieu aqueux.

Tableau III.1 : Composition chimique de groupes fonctionnels d'inhibiteurs organiques.

Structure	Nom	Structure	Nom
-OH	Hydroxy	-CONH ₂	Amide
-C C-	-yne	-SH	Thiol
-C-O-C-	epoxy	-S-	Sulfure
-COOH	Carboxy	-S=O	Sulfoxyde
-C-N-C-	Amine	-C=S-	Thio
-NH ₂	Amino	-P=O	Phosponium
-NH	Imino	-P-	Phospho
-NO ₂	Nitro	-As-	Arsano
-N=N-N-	Triazole	-Se-	Seleno

III.2.3.3.2 Inhibition par passivation

Ce type d'inhibition est plus spécifique aux inhibiteurs connus sous le nom « passivants » tels que les chromates (CrO²⁻₄), les nitrites (NO₂⁻) ou molybdates (MoO²⁻₄). Les inhibiteurs passivants agissent fortement sur les parties métalliques non recouvertes par un oxyde et ils contribuent à la formation de l'oxyde là où il n'existe pas, conduisant à la passivation totale de la surface.

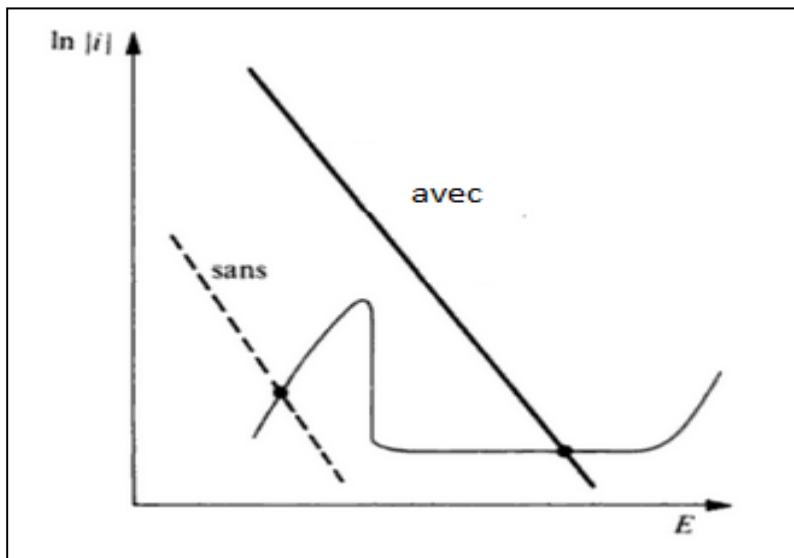


Figure III.9 : Courbes élémentaires de polarisation présentent la passivation du métal par inhibiteurs passivants.

III.2.3.3.3 Inhibition par formation des composés peu insolubles

Ce sont généralement des sels d'acide faible et de base forte (orthophosphates, polyphosphates, silicates, sels de zinc). Ils agissent :

- soit par l'intermédiaire de l'anion du sel qui se combine au cation métallique provenant de la dissolution du métal pour former un composé peu soluble

Soit par l'intermédiaire du cation du sel qui se combine à l'anion OH^- provenant de la réduction cathodique.

III.2.3.4 Inhibiteurs particuliers

a) Inhibiteurs des revêtements organiques

Les inhibiteurs des revêtements organiques sont des substances ou des matériaux ajoutés aux revêtements (peintures, vernis, résines, etc.) pour prévenir la rouille et la dégradation des matériaux métalliques, comme le fer et l'acier. Par exemple, certains composés à base de zinc ou de phosphates sont couramment intégrés dans les peintures pour réduire la corrosion.

b) Inhibiteurs en phase vapeur

Ces inhibiteurs sont transportés par voie gazeuse jusqu'aux parois métalliques qu'ils doivent protéger. Parmi les inhibiteurs utilisés en phase gazeuse, deux catégories d'additifs peuvent être remarquées selon leur domaine de température d'utilisation.

- **Inhibiteurs pour la protection temporaire contre la corrosion atmosphérique**

Ce sont le plus souvent des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée qui, après transport en phase gazeuse, s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique. Parmi les différents composés chimiques utilisables, on peut citer certaines amines (triéthylamine, hexylamine, isopropylamine...) et des carbonates organiques (carbonate de monocyclohexylamine, éthylamine...).

- **Inhibiteurs contre certaines corrosions à hautes températures**

Les amines filmantes sont utilisées pour remédier aux problèmes de corrosion en phase liquide jusqu'à leur température limite de stabilité, qui est de l'ordre de 175°C . Pour des applications à plus hautes températures, des formulations inorganiques ou organiques à base de sulfures,

phosphates, ou d'oxydes sont utilisées. Par exemple, l'inhibition de la corrosion par les acides naphthéniques présents dans certains bruts lors des opérations de distillation est réalisée à l'aide d'additifs à base de composés esters de phosphates ou thiophosphorés.

III.2.3.5 Utilisations industrielles des inhibiteurs de corrosion

- **Industrie pétrolière et gazière**

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés pour protéger les pipelines, les réservoirs et les équipements contre la corrosion causée par l'eau de production, les acides et les composés sulfurés.

- **Industrie chimique et métallurgique**

Les inhibiteurs sont utilisés dans des procédés chimiques où des matériaux métalliques sont en contact avec des produits chimiques agressifs (acides, bases, etc.).

- **Protection des matériaux dans l'industrie maritime**

Les inhibiteurs sont appliqués aux coques des navires, aux structures métalliques sous-marines, et aux équipements exposés à l'eau salée.

- **Protection dans les environnements alimentaires et pharmaceutiques**

Les inhibiteurs de corrosion sont aussi utilisés pour protéger les équipements dans les industries où la sécurité alimentaire et pharmaceutique est une priorité.

III.2.3.6 Perspectives d'avenir des inhibiteurs de corrosion

- **Inhibiteurs écologiques**

Les chercheurs se tournent vers des solutions plus écologiques, en développant des inhibiteurs biodégradables et moins toxiques.

- **Nanotechnologie**

L'utilisation de la nanotechnologie pour la création de nouveaux inhibiteurs de corrosion est une piste prometteuse. Les nanostructures pourraient offrir des protections supérieures tout en étant plus efficaces.

III.2.4 Protection par revêtement

Un revêtement joue un rôle de barrière physique qui isole le métal du milieu corrosif. L'application de revêtement sur des substrats métalliques doit répondre à deux finalités : la protection du métal contre la corrosion et l'esthétique de la structure. Pour assurer une protection durable aux matériaux, le revêtement doit être exempt de défauts et posséder une bonne adhérence, une faible perméabilité aux gaz (oxygène, vapeur d'eau, etc.), à l'eau liquide et aux espèces ioniques, ainsi qu'une bonne résistance aux contraintes climatiques (rayonnement ultraviolet, température, érosion, etc.).

III.2.4.1 Préparation de la surface

La préparation de la surface du substrat revêt une importance particulière car elle conditionne le mouillage et l'adhérence du revêtement sur le substrat. Les surfaces sont préparées par les étapes suivantes :

- **Élimination de toute poussière, huile, graisses de la surface** : cela peut être obtenu par l'utilisation de solvants (essence, naphta) ou de solutions alcalines chaudes.
- **Sablage, grenailage** : par ce procédé, les oxydes et la calamine sont enlevés au moyen des particules. Les matériaux utilisés sont des particules de silice ou des billes de verre ou de métal.
- **Décapage chimique** : le décapage chimique permet la dissolution des oxydes métalliques solides. Il est réalisé dans un bain de solution acide ou un mélange d'acides. Il est suivi d'un rinçage et d'un séchage des pièces métalliques.

III.2.4.2 Types de revêtements

III.2.4.2.1 Couches de conversion

- **Phosphatation**

La phosphatation s'applique aux aciers au carbone qui sont immergés dans une solution d'acide phosphorique provoquant la corrosion du fer et la précipitation à la surface de phosphate de fer.

- **Chromatation**

Elle est obtenue par immersion du métal dans une solution de bichromates. Elle forme une couche protectrice contenant des oxydes de chrome et du métal.

- **Anodisation**

L'anodisation vise à renforcer le film d'oxyde naturel du métal par une oxydation anodique. Pour les alliages d'aluminium, elle consiste à les immerger dans une solution appropriée (acide sulfurique, par exemple) et à appliquer une tension (10 à 20 V) pendant quelques minutes. Pour les aciers inoxydables, il s'agit d'un traitement également appelé passivation, qui consiste à les plonger dans une solution d'acide nitrique.

III.2.4.2.2 Revêtements inorganiques

Les revêtements de composés réfractaires (oxydes, carbures, nitrures) et à base de ciment entrent dans la catégorie des revêtements inorganiques.

- **Les revêtements d'émail**

En plus de son intérêt décoratif, l'émaillage protège les métaux contre la corrosion dans de nombreux milieux en raison de son imperméabilité à l'eau et à l'oxygène.

- **Dépôt de ciment**

Des ciments peuvent être utilisés pour protéger les parois métalliques contre les attaques corrosives. Les revêtements de ciment sont généralement projetés au pistolet sur les parois et leur accrochage se fait par des points d'ancrage métallique soudés à la paroi. L'épaisseur de ciment déposée est souvent de l'ordre de 50 mm. Leur perméabilité à l'eau et aux hydrocarbures est pratiquement nulle. Un exemple d'application est la protection des ballons en acier au carbone contre la corrosion par l' H_2S humide.

III.2.4.2.3 Revêtements organiques

Les revêtements organiques sont des matériaux composites constitués d'une matrice organique (polymère) chargée de pigments et de charges. Plusieurs revêtements peuvent être appliqués les uns au-dessus des autres pour remplir les différentes fonctions souhaitées. Par exemple, un système

de revêtement tricouche pour la protection externe de canalisations enterrées ou immergées est constitué d'un primaire très adhérent mis au contact de l'acier, d'un produit résistant mécaniquement en couche extérieure et d'un produit adhésif intermédiaire pour solidariser la couche externe et le primaire d'adhérence.

- **Revêtement en bitume**

Un revêtement en bitume est principalement composé de bitume, une substance visqueuse, noire et solide obtenue par distillation du pétrole brut. Le bitume est largement utilisé dans la construction et la maintenance des infrastructures, en raison de ses propriétés de durabilité, d'étanchéité et d'adhésion. Pour protéger les structures enterrées en acier ou en fonte. L'épaisseur de ce revêtement peut atteindre 5 mm.

- **Les peintures**

Une peinture est une substance liquide, en pâte ou en poudre qui, appliquée sur un support, formant une pellicule solide et adhérente après séchage. La peinture est constituée d'un mélange de pigments en suspension dans un liant liquide non volatil, des solvants et d'autres additifs :

- **Le liant** : est constitué de produits macromoléculaires (résines synthétiques) qui donne naissance à la formation du film.
- **Les solvants** : sont des liquides organiques ou aqueux, qui dissolvent les liants.
- **Les pigments** : se composent généralement des oxydes métalliques, par exemple : TiO_2 , Pb_3O_4 , Fe_2O_3 ...
- **Les additifs** tels que : agents antimousses, plastifiants.

Les peintures sont appliquées par différents procédés suivant la viscosité du produit de peinture. Pour les produits fluides, la peinture est surtout appliquée à la brosse, au rouleau, par immersion ou par pulvérisation. Pour les poudres, on distingue les procédés de poudrage en lit fluidisé (immersion dans une cuve de poudre fluidisée d'une pièce chauffée bien au-dessus de la température de fusion de poudre) suivi d'une cuisson

- **Revêtement de plastique (Revêtements polymériques)**

La protection contre les agents corrosifs est obtenue par application d'une couche de plastique ou de caoutchouc à la surface du métal.

III.2.4.2.4 Revêtements métalliques

- **Revêtement cathodique**

Le revêtement est noble dans la classification des potentiels de dissolution par rapport au métal de base. Dans ce cas le revêtement constitue la cathode et le métal de base est considéré comme anode.

La moindre fissure dans le revêtement cathodique entraînera l'attaque du métal de base, il est donc nécessaire que le revêtement soit parfaitement continu et ne contient aucun défaut.

- **Revêtement anodique ou sacrificiels**

Pour les revêtements anodiques, le métal de base est noble par rapport au revêtement. Dans ce cas le métal de base constitue la cathode et le revêtement qui est attaqué.

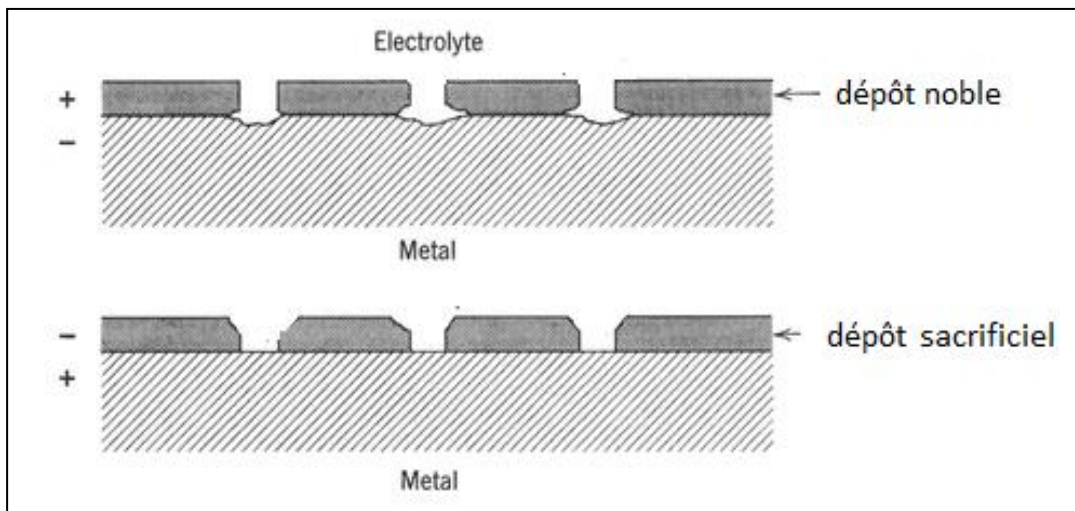


Figure III.10 : Revêtement anodique et cathodique.

Exercice III.1

Trois pièces métalliques en fer ont été protégées respectivement par trois revêtements différents : l'étain, nickel, et la peinture.

Compléter le tableau suivant si ces revêtements sont rayés jusqu'au fer.

revêtement	Étain	Nickel	peinture
Métal corrodé			
Métal immunisé			

Données : $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$, $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$, $E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,14 \text{ V}$, $E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23 \text{ V}$

Solution

Revêtement	Étain	Nickel	peinture
Métal corrodé	fer	fer	fer
Métal immunisé	étain	nickel	

III.2.4.2.4.1 Élaboration des revêtements métalliques

Les revêtements métalliques peuvent être élaborés à l'aide de procédés appartenant aux grandes familles suivantes : la projection thermique, les procédés physiques ou chimiques de dépôt à partir d'une phase gazeuse, la déposition chimique, l'immersion dans du métal liquide et l'électrodéposition.

a) Projection thermique

Le terme de projection thermique désigne les procédés de dépôt par détonation, de dépôt par projection de flamme et de dépôt par projection plasma. Dans ce procédé, les particules de matériau pulvérulent fondent totalement durant la projection, puis frappent la surface du substrat, s'aplatissent et se solidifient.

b) Déposition en phase gazeuse

- **Procédé physique (Physical Vapour Deposition (PVD))**

Par voie physique, la pulvérisation cathodique (sputtering) permet de déposer un grand nombre de métaux, d'alliages et de composés réfractaires tout en obtenant des couches minces et compactes

adhérant bien au substrat. Dans une enceinte à vide, contenant une faible pression d'un gaz comme l'argon, une tension de l'ordre de 2000V est appliquée entre la cible (pôle négatif qui contient les éléments chimiques à déposer) et le substrat (pôle positif). Il en résulte un plasma. Le champ électrique accélère les ions du plasma (Ar^+ si le gaz est de l'argon) en direction de la cible que ces ions vont venir heurter. Ces collisions éjectent les atomes de la cible qui vont alors se déposer sur le substrat.

- **Procédé chimique (Chemical Vapour Deposition (CVD))**

Dans ce procédé, un mélange de gaz contenant un composé chimique volatil du métal à déposer est utilisé en présence d'un gaz réducteur tel que l'hydrogène ou le méthane. L'introduction de ce mélange de gaz dans l'enceinte de réaction engendre une réduction du composé volatil à la surface du substrat à revêtir et la formation d'un dépôt. Ces procédés CVD nécessitent en général des températures élevées (800-1000°C) et ils permettent de déposer des composés réfractaires (oxydes, carbures, nitrures, borures).

c) Déposition chimique (Electroless plating)

Lors de la déposition chimique, les ions métalliques à déposer, qui sont dissous dans la solution, sont réduits à l'aide d'un agent réducteur à la surface du substrat qui agit comme catalyseur. L'exemple le plus utilisé dans l'industrie pétrolière est le nickel chimique (également connu sous le nom de Kanigen) : les ions Ni^{+2} sont réduits en solution aqueuse par des ions hypophosphite H_2PO_2 . Il se forme un revêtement Ni-P. Un traitement thermique (autour de 500°C) d'un tel revêtement peut accroître fortement sa dureté et son adhérence du fait de la formation de composés intermétalliques Ni-P-Fe à l'interface interne revêtement-substrat en acier.

d) Immersion dans un métal liquide

Ce procédé est utilisé pour revêtir les aciers de zinc. Il consiste en une trempe du substrat dans un bain de zinc liquide (au-dessus de 420°C) ; il y a également formation d'une zone d'interdiffusion Zn-Fe qui confère une bonne adhésion au dépôt.

e) Électrodéposition

L'électrodéposition est un procédé électrochimique utilisé pour déposer un matériau sur une surface à partir d'une solution contenant des ions du matériau à déposer. Cette technique est

applicable pour déposer des métaux comme le nickel, le cuivre, le chrome ou le zinc, par exemple, et des alliages de métaux, sur un substrat conducteur qui est alors placé comme cathode dans une cellule d'électrolyse qui contient les ions du métal à déposer (ainsi que différents agents complexants).

III.2.4.2.5 Chemisage (Cladding)

Le procédé de chemisage (ou cladding) consiste à appliquer une couche de matériau sur une surface sous-jacente afin de la protéger, de l'améliorer ou de lui conférer de nouvelles propriétés, telles que la résistance à la corrosion, la chaleur, ou l'usure. Le choix du matériau de cladding dépend des conditions de fonctionnement et des propriétés requises pour l'application spécifique.

- **Métaux** : L'acier inoxydable, le nickel, le titane, l'aluminium et les alliages résistants à la corrosion sont fréquemment utilisés pour les applications dans les environnements corrosifs ou à haute température.
- **Polymères** : Le PTFE (polytétrafluoroéthylène), le PFA (perfluoroalcoxy) et d'autres polymères sont utilisés pour la protection contre la corrosion chimique, en particulier dans l'industrie chimique.
- **Céramiques** : Les revêtements en céramique sont souvent utilisés pour leurs propriétés résistantes à l'usure et à la chaleur dans des environnements industriels extrêmes.
- **Composites** : Les matériaux composites renforcés de fibres, comme le carbone ou le verre, peuvent être utilisés pour offrir une combinaison de légèreté, de résistance à la corrosion et d'isolant thermique ou électrique.

Le procédé de chemisage est appliqué typiquement aux tuyauteries, pour protéger certaines pièces de l'érosion ou de l'abrasion. Dans l'industrie de raffinage, cette technologie est couramment utilisée pour les réacteurs d'hydrotraitements pour lutter contre la corrosion interne par sulfuration. La mise en œuvre du procédé de chemisage est réalisée par colaminage ou par rechargement.

- **Colaminage (Roll bonding)**

Ce procédé consiste au passage simultané au laminoir des tôles de métal de base et du métal à plaquer.

- **Rechargement (Weld overlay)**

Dans ce procédé, le métal noble est déposé sous forme de cordons de soudures continus sur toute la surface du métal de base.

III.2.4.3 Applications industrielles des revêtements

Les revêtements anticorrosion jouent un rôle essentiel dans de nombreuses industries. Voici quelques exemples d'applications industrielles des revêtements pour la protection contre la corrosion :

- **Industrie pétrolière et gazière**

Les revêtements sont utilisés pour protéger les pipelines, les réservoirs de stockage de produits chimiques ou de pétrole brut, ainsi que les structures offshore contre les effets corrosifs des environnements marins et chimiques.

- **Industrie chimique**

Les revêtements assurent la protection des réacteurs, des échangeurs de chaleur, des cuves et réservoirs, ainsi que des tuyauteries, en prévenant la dégradation causée par des produits chimiques agressifs.

- **Industrie automobile**

Les véhicules, en particulier les composants sous-châssis, bénéficient de revêtements protecteurs pour les protéger contre la rouille et l'usure, contribuant ainsi à améliorer leur longévité et leur sécurité.

- **Industrie maritime**

Les revêtements sont employés pour protéger les coques des navires et les structures sous-marines contre la corrosion.

- **Industrie alimentaire et pharmaceutique**

Dans ces secteurs, les revêtements sont utilisés pour protéger les cuves de production, les conduites et tuyaux.

- **Industrie de la construction**

Les infrastructures en acier, telles que les ponts et les bâtiments métalliques, sont protégées par des revêtements anticorrosion pour prévenir les dommages liés aux intempéries.

III.2.5 Protection électrochimique

La protection électrochimique constitue une méthode efficace pour prévenir la corrosion des structures métalliques. Elle repose sur deux techniques principales : la protection cathodique et la protection anodique.

III.2.5.1 Protection cathodique

La protection cathodique est une méthode électrochimique utilisée pour prévenir la corrosion des structures métalliques en les convertissant en cathodes dans un circuit électrique. Elle consiste à imposer à la structure que l'on veut protéger un potentiel suffisamment négatif pour que la corrosion s'arrête. Cette méthode est couramment appliquée pour protéger une large gamme de structures, telles que les conduites enterrées ou immergées, les réservoirs, les bateaux, les armatures métalliques, les câbles électriques ou téléphoniques, etc.

Il existe deux méthodes principales de protection cathodique, largement utilisées dans la pratique pour prévenir la corrosion des structures métalliques :

- La protection par anode sacrificielle;
- La protection par courant imposé.

III.2.5.1.1 La protection par anode sacrificielle ou réactive

Le matériau à protéger est couplé électriquement à une électrode constituée par un métal moins noble que lui et qui joue le rôle d'anode sacrificielle. Le métal devenant la cathode de la pile ainsi formée. Ce procédé est largement employé dans de nombreux secteurs industriels, notamment dans la construction de navires, les pipelines, les réservoirs, et même dans certaines installations souterraines.

Les anodes sacrificielles utilisées pour la protection des métaux sont principalement le magnésium, l'aluminium et le zinc. Les anodes sacrificielles sont installées à proximité de la structure métallique (comme un pipeline ou un réservoir) et sont reliées électriquement à elle. En se corrodant à la place de la structure, ces anodes protègent le métal principal de la corrosion.

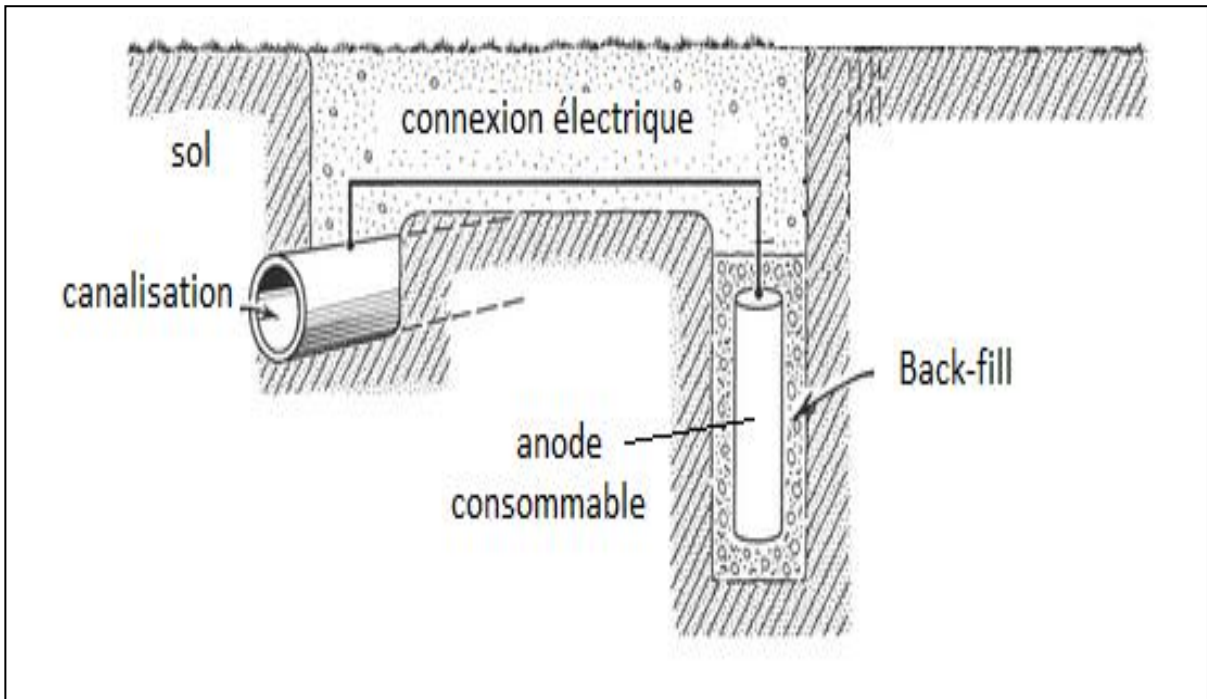


Figure III.11 : Protection cathodique par anode sacrificielle.



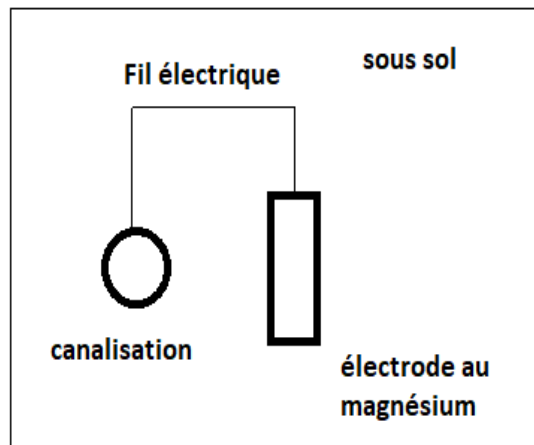
Figure III.12 : Anode sacrificielle d'aluminium installée dans un échangeur de chaleur.

Exercice III.2

Pour protéger une canalisation souterraine en acier (assimilable à du fer), on utilise une électrode de magnésium (voir figure ci-dessous).

Expliquer pourquoi ce procédé protège la canalisation contre la corrosion.

Données : $E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$, $E^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,37 \text{ V}$.

**Solution**

Le magnésium est un meilleur réducteur que le fer. Les électrons, libérés par l'oxydation du zinc, circulent, par l'intermédiaire du fil électrique, jusqu'à la canalisation, qui, de ce fait, est maintenue à un potentiel plus élevé que celui du magnésium.

III.2.5.1.1.1 Caractéristiques des Anodes Sacrificielles

- **Anodes Sacrificielles en Zinc**

Le zinc est l'un des matériaux les plus utilisés pour les anodes sacrificielles en raison de ses bonnes propriétés de corrosion. Le zinc possède un potentiel électrochimique relativement bas ($-1,05 \text{ V}$ vs. Cu/CuSO_4), ce qui le rend plus réactif que d'autres métaux comme l'acier, ce qui signifie qu'il se corrode plus rapidement et protège ainsi la structure métallique.

Les anodes en zinc sont couramment utilisées pour la protection des structures métalliques dans des environnements moins agressifs, tels que les environnements marins et les réservoirs d'eau douce. Elles sont souvent installées sur des navires, des plateformes pétrolières et des coques de bateaux, ainsi que sur des structures immergées ou enterrées, comme des tuyaux sous-marins.

- **Anodes sacrificielles en Aluminium**

L'aluminium est un autre matériau couramment utilisé pour les anodes sacrificielles. Il a un potentiel électrochimique légèrement plus élevé que le zinc (-0,74 V vs. Cu/CuSO₄), mais reste suffisamment réactif pour offrir une protection efficace.

Les anodes en aluminium sont souvent utilisées dans des environnements marins et dans des applications où une protection légère et efficace est nécessaire. Elles sont courantes pour les navires, les bateaux, les plateformes pétrolières, ainsi que pour des équipements immergés, comme les réservoirs sous-marins et les structures métalliques en mer.

- **Anode sacrificielles en Magnésium**

Le magnésium possède le potentiel électrochimique le plus bas parmi les anodes sacrificielles (-1,60 V vs. Cu/CuSO₄), ce qui le rend extrêmement réactif par rapport à d'autres matériaux. En conséquence, les anodes en magnésium se corrodent plus rapidement et sont donc particulièrement efficaces pour protéger les structures métalliques dans des environnements très corrosifs comme dans les sols très acides ou alcalins. Elles sont couramment installées pour la protection de pipelines enterrés, de réservoirs souterrains et d'autres infrastructures métalliques exposées à des conditions très corrosives.

III.2.5.1.1.2 Comparaison des anodes sacrificielles

La comparaison des anodes sacrificielles est donnée dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Comparaison des anodes sacrificielles.

Propriétés	Zinc	Aluminium	Magnésium
efficacité	Bonne dans l'eau douce et salée	Méilleur dans l'eau salée et agressive	Meilleure dans des environnements très corrosifs
Applications principales	Structure courte dans les environnements marins agressifs	Plus longue que le zinc dans les environnements marins	Très longue dans les environnements acides ou alcalins
Durée de vie	Relativement courte dans les environnements marins agressifs	Plus longue que le zinc dans les environnements marins	Très longues dans les environnements acides ou alcalins
Coût	Relativement bas	Plus élevé que le zinc	Le plus élevé
Limites	Moins efficace dans les sols acides	Moins efficace dans l'eau	Se corrode rapidement dans des environnements corrosifs

III.2.5.1.1.3 Applications de la protection par anode sacrificielle

- Protection des coques des navires, des plateformes pétrolières, des réservoirs sous-marins et d'autres structures métalliques immergées dans l'eau salée.
- Protection des pipelines sous-marins et souterrains.
- Protection des réservoirs de stockage de carburant, d'eau ou de produits chimiques.
- Protection des structures en béton armé telles que les ponts, les réservoirs d'eau et autres bâtiments.

III.2.5.2 Protection par courant imposé

La protection cathodique par courant imposé, aussi appelée *soutirage*, repose sur l'utilisation d'un courant électrique externe pour rendre une surface métallique cathodique, empêchant ainsi les réactions d'oxydation du métal (qui se produisent normalement sur la surface anodique). Ce procédé est couramment utilisé dans les secteurs où les métaux, en particulier l'acier, sont exposés à des environnements corrosifs, comme dans le domaine maritime, la construction de pipelines et les infrastructures souterraines.

III.2.5.2.1 Composants d'un système de protection par courant imposé

Pour mettre en œuvre une protection cathodique par courant imposé efficace, un système complet est nécessaire, comprenant plusieurs composants clés. Ces éléments permettent de garantir la performance et la durabilité du système.

- **Source de courant**

Le générateur de courant est l'un des éléments centraux du système de protection. Il fournit le courant continu nécessaire pour rendre la structure métallique cathodique. Les générateurs sont ajustés pour délivrer une tension et un courant adéquats, en fonction des besoins spécifiques de la structure et de l'environnement.

- **Anodes**

Les anodes servent à fournir les électrons qui seront injectés dans la structure métallique à protéger. Elles sont choisies en fonction de leur durabilité et de leur capacité à maintenir un flux d'électrons constant. Les anodes employées sont classées en trois grandes familles :

- consommables (rails, tubes en acier, fonte)

- peu consommable (graphite, ferro-silicium, fer-silicium au chrome ou au molybdène, alliages de plomb et d'argent)

- très peu consommables (titane platiné, tantale platiné)

- **Câblage et interrupteurs**

Les câblages et interrupteurs permettent de relier la source de courant aux anodes et à la structure métallique. Ils assurent la distribution efficace du courant, permettant ainsi d'appliquer la protection sur l'ensemble de la structure, même dans des zones étendues.

- **Système de surveillance**

Un système de surveillance est souvent utilisé pour contrôler l'efficacité du courant imposé. Ce système inclut des capteurs de potentiel, des voltmètres et des équipements de mesure qui permettent de s'assurer que la protection est active et que le potentiel de la structure métallique reste dans les limites sûres, empêchant ainsi toute corrosion.

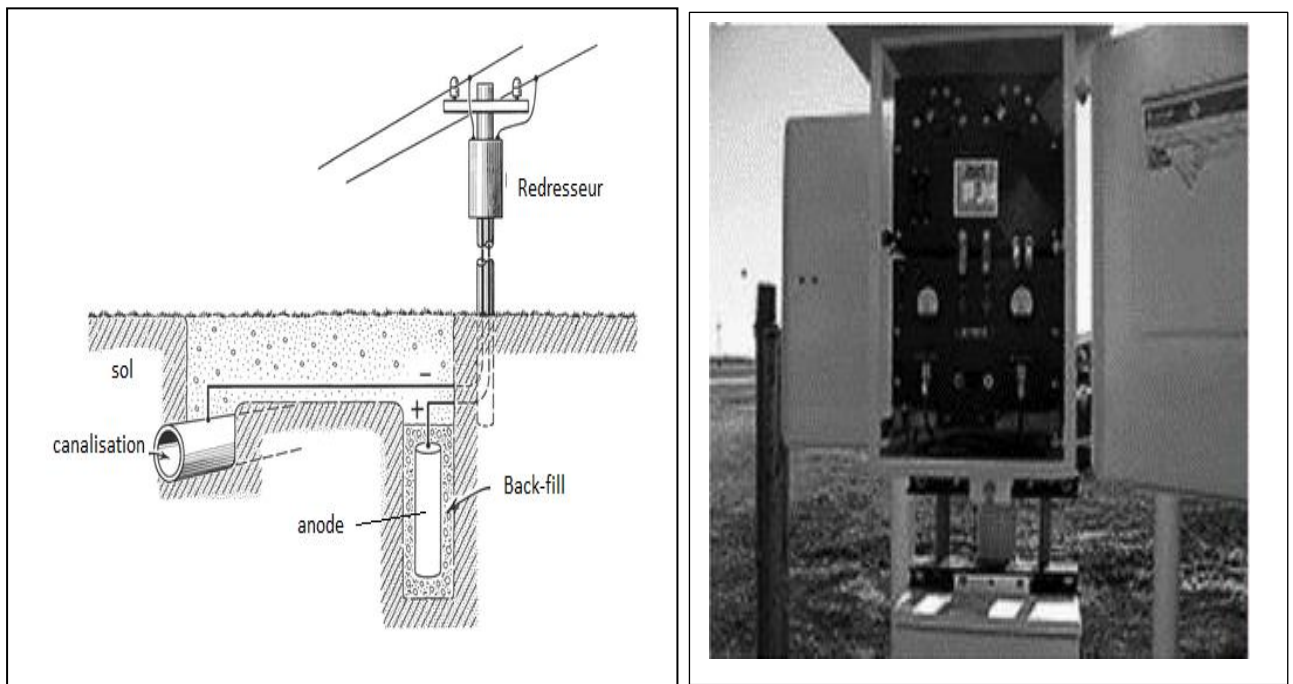


Figure III.13 : Protection cathodique par courant imposé.

III.2.5.2.2 Application industrielle

La protection cathodique par courant imposé est utilisée dans plusieurs secteurs industriels où les structures métalliques sont exposées à des environnements corrosifs. Voici quelques-unes des applications les plus courantes :

- Protection des pipelines.
- Protection des structures sous-marines et maritimes telles que les plateformes pétrolières, les câbles sous-marins et autres structures métalliques exposées à l'eau de mer.
- Protection des réservoirs et cuves de stockage de produits chimiques, de carburant ou d'autres substances corrosives.
- Protection des ponts en acier et d'autres infrastructures métalliques, telles que les pylônes électriques ou les structures métalliques en milieu urbain.

III.2.5.2 Protection anodique

Cette technique résulte de la formation d'une couche passivante d'oxyde sur un métal plongé dans un électrolyte, par application d'un courant anodique au métal. La protection anodique s'applique aux métaux passivables tels que : acier inoxydable, alliages cuivreux ou à base d'aluminium.

III.2.5.2.1 Applications de la protection anodique

La protection anodique est largement utilisée dans différents secteurs industriels et applications, notamment :

- **Aéronautique** : Les avions et composants en aluminium bénéficient grandement de l'anodisation, car cela les protège contre la corrosion due à l'humidité, aux intempéries et aux fluides aérodynamiques.
- **Automobile** : Les pièces en aluminium des véhicules, comme les jantes et les éléments de carrosserie, peuvent être anodisées pour prévenir la corrosion et améliorer leur apparence.
- **Bâtiment et architecture** : Les structures en aluminium, telles que les fenêtres, les portes, les volets et les revêtements extérieurs, sont souvent anodisées pour offrir une meilleure durabilité et esthétique.
- **Équipements électroniques et électriques** : L'anodisation est aussi couramment utilisée pour protéger les boîtiers et les composants électriques en aluminium, ce qui améliore leur résistance à la chaleur et à la corrosion.

III.3 Courants vagabonds et protection par drainage

Le courant vagabond est un courant électrique qui circule de manière non contrôlée dans un circuit métallique ou dans le sol. Il résulte souvent de défauts dans des systèmes électriques ou de réseaux de transport d'énergie, tels que les lignes électriques à haute tension, les canalisations ou les

chemins de câbles métalliques. Il peut aussi être induit par des sources externes comme les courants de fuite provenant de centrales électriques ou de sous-stations.

En termes simples, le courant vagabond peut être décrit comme un courant électrique qui "s'échappe" de son chemin normal, ou comme un courant secondaire créé par un circuit actif dont l'énergie ne reste pas confinée au système pour lequel elle est prévue. Ce courant indésirable, lorsqu'il traverse des structures métalliques telles que des pipelines, des réservoirs ou des installations industrielles, crée des effets électrochimiques similaires à ceux observés dans la corrosion galvanique.

Exemple : courant vagabond provenant d'un système de tramway électrique.

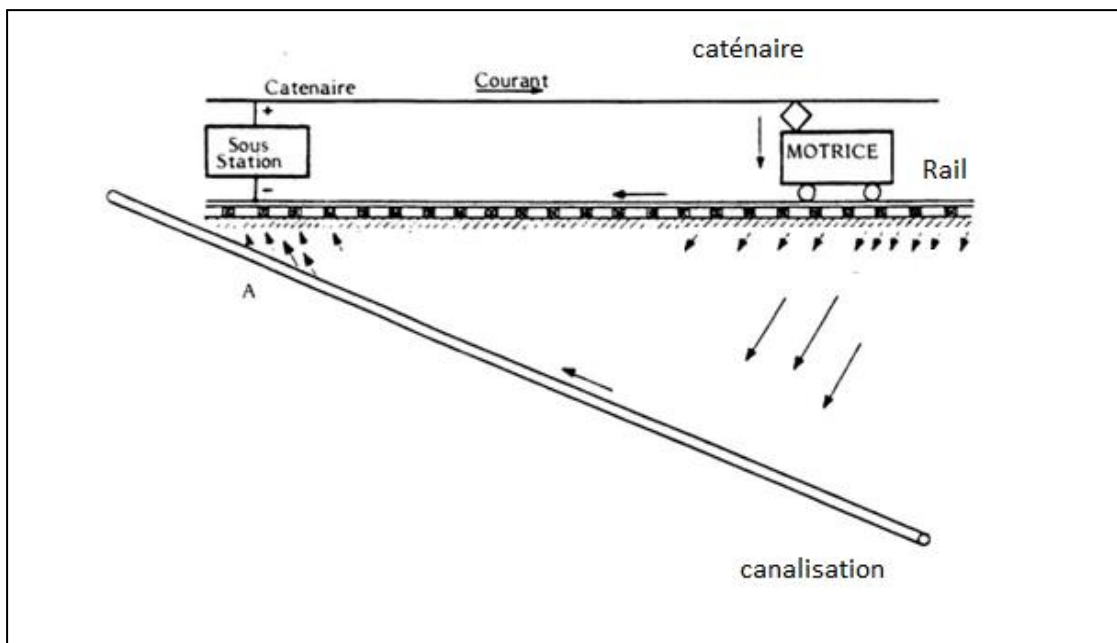


Figure III.14 : corrosion par les courants vagabonds.

III.3.1 Origine des courants vagabonds

Les courants vagabonds proviennent souvent de problèmes dans des installations électriques ou des réseaux de distribution d'énergie. Voici quelques-unes des causes les plus courantes :

- **Systèmes électriques défectueux :** Les lignes de transmission d'électricité haute tension, les câbles électriques mal isolés ou les équipements mal entretenus peuvent entraîner des fuites de courant. Ce courant peut se propager à travers le sol ou les structures métalliques environnantes, créant ainsi un courant vagabond.

- **Courants de fuite à partir des systèmes de protection cathodiques** : Dans les systèmes de protection cathodique, utilisés pour la prévention de la corrosion, des courants vagabonds peuvent être générés si le système de protection n'est pas correctement configuré ou si les installations subissent des défauts. Ces courants peuvent induire une corrosion sur d'autres structures métalliques proches.
- **Appareils de mise à la terre** : Les défauts dans les systèmes de mise à la terre ou les connexions métalliques peuvent également être responsables de la circulation de courants vagabonds, surtout lorsqu'un système de mise à la terre est mal dimensionné ou mal raccordé.

III.3.2 Mécanisme de corrosion causée par les courants vagabonds

Le courant vagabond crée des différences de potentiel électrique sur les surfaces métalliques en générant des zones anodiques et cathodiques. Là où le courant pénètre dans le métal, il provoque une corrosion galvanique, l'anode (zone d'entrée du courant) subissant une corrosion accélérée. Ce phénomène se produit de manière localisée et souvent invisible à l'œil nu, mais il peut mener à des perforations et des défaillances structurales sur le long terme. Par exemple, sur des pipelines métalliques enfouis, la corrosion causée par les courants vagabonds peut créer des points faibles, augmentant les risques de fuites et de ruptures, particulièrement dans les environnements soumis à des conditions de sol humide ou salé.

III.3.3 Protection contre l'effet des courants vagabonds

III.3.3.1 Protection par drainage électrique

La protection par drainage électrique est une protection contre la corrosion par courants vagabonds réalisée par drainage de ces courants vers leur source. Cette méthode consiste à relier le tube et les rails près de la sous station par un conducteur de faible résistance.

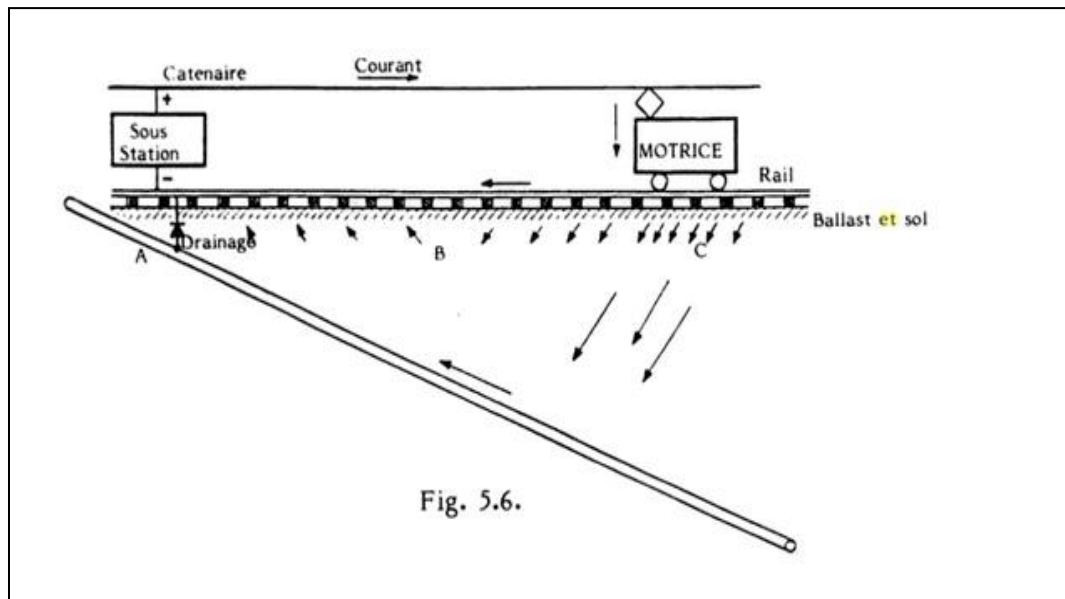


Figure III.15 : Protection par drainage électrique.

III.3.3.2 Protection par anodes sacrificielles

On peut enterrer une anode sacrificielle de ferraille dans les zones anodiques et la relier à la structure à protéger au moyen d'un conducteur électrique. Les courants vagabonds ne causent alors que la corrosion de l'anode, qui est facilement remplacée.

Références Bibliographiques

- Ahmad, Z. (2006). Principles of corrosion engineering and corrosion control. Elsevier.
- Anilkumar, P. (2014) Engineering Chemistry-II . Vikas Publishing House.
- Audisio, S., Béranger, G. (2010). Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels. Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Bahadori, A. (2014). Corrosion and materials selection: a guide for the chemical and petroleum industries. John Wiley
- Bañon, J. P., Dorlot, J. M. (2000). Des matériaux. Presses internationales Polytechnique.
- Balsaraf, V. M. (2013). Applied Chemistry: Volume II. I.K. International Publishing House Pvt. Limited.
- Bardal, E. (Ed.). (2007). Corrosion and protection. London: Springer London.
- Baroux ; B. (2014). La corrosion des métaux, passivité et corrosion localisée. Dunod.
- Birks, N., Meier, G. H., Pettit, F. S. (2006). Introduction to the high temperature oxidation of metals. Cambridge university press.
- Blanc, C., Aubert, I. (2018). Couplage «mécanique–microstructure–corrosion»: Concepts, essais, modélisation et cas concrets. ISTE Group.
- Bramat, M. (2007). Technologie des métaux, contrôles et essais des soudures. De Boeck Supérieur.
- Chatterjee, U. K., Bose, S. K., Roy, S. K. (2001). Environmental degradation of metals: Corrosion technology series/14. CRC Press.
- Chaussin, C., Hilly, G .(1976). Métallurgie , alliages métalliques , tome 1, Bordas.
- Cicek, V., Al-Numan, B. (2011). Corrosion chemistry. John Wiley .
- Crooker, T. W. (1983). Corrosion Fatigue: Mechanics, Metallurgy, Electrochemistry, and Engineering: a Symposium (No. 801). ASTM International.
- Davis, J. R. (Ed.). (1999). Corrosion of aluminum and aluminum alloys. Asm International.

- Davis, J. R. (Ed.). (2000). Corrosion: Understanding the basics. Asm International.
- Davis, J.R. (1997). Heat-resistant Materials. ASM International.
- Dr. Chander.J. (2023). A comprehensive text book of applied chemistry-II. Abhishek Publications.
- Elayaperumal, K., Raja, V. S. (2015). Corrosion failures: theory, case studies, and solutions. John Wiley.
- Fiaud, C. (1990). Inhibiteurs de corrosion. Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques, (M160), M160-1.
- François, R. O. P. I. T. A. L. (2009). Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés. Editions TECHNIP.
- François, R., Laurens, S., Deby, F. (2018). La corrosion et ses conséquences sur les ouvrages en béton armé (Vol. 1). ISTE Group.
- Galerie, A. (2020). High Temperature Corrosion of Stainless Steels: An Alain Galerie Festschrif . Scientific.Net.
- Ghali, E. (2010). Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance, and testing. John Wiley & Sons.
- Ghali, E., Sastri, V. S., Elboujdaini, M. (2007). Corrosion prevention and protection: practical solutions. John Wiley & Sons.
- Ghosh, A., Ray, H. S. (1991). Principles of Extractive Metallurgy. Wiley.
- Groisman, A. (2009). Corrosion for Everybody. Springer Netherlands.
- Heidersbach, R. (2010). Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production. Wiley.
- Himanshu, P, Gupta, B. Mani, R. Kumar, A. (2008). Goel's Engineering Chemistry. Krishna Prakashan.
- Jaap, S. (2001). Fatigue of structures and materials. Springer Science & Business Media.
- Jacques, M. Chimie MP-PT. (2004). Cours, Méthodes, exercice résolus. Bréal.

- Javaherdashti, R. (Ed.). (2024). *Advances in Corrosion Modelling*. Springer.
- Javaherdashti, R., Nwaoha, C., Tan, H. (Eds.). (2016). *Corrosion and materials in the oil and gas industries*. CRC press.
- Jean-Jacques Lamoureux, J.J.(1994). *Précis de corrosion*. Beauchemin Masson .
- Jones, D. A. (1996). *Principles and prevention of corrosion*. Prentice Hall.
- Kaesche, H. (2012). *Corrosion of Metals: Physicochemical Principles and Current Problems*. Springer Berlin Heidelberg.
- Kaurav M. S. (2011). *Engineering Chemistry with Laboratory Experiments*. PHI Learning.
- Kumar, A., Thakur, A. (Eds.). (2022). *Corrosion Mitigation: Biomass and Other Natural Products*. Walter de Gruyter.
- Lai, G. Y. (2007). *High-temperature Corrosion and Materials Applications*. ASM International.
- Landolt, D. (2003). *Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Vol. 12)*. EPFL Press.
- Mahalaxmi, S. (2020). *Materials Used in Dentistry*. Repro India Limited.
- Matsumura, M. (2012). *Erosion-corrosion: An Introduction to Flow Induced Macro-cell Corrosion*. Bentham Science.
- McCafferty, E. (2010). *Introduction to Corrosion Science*. Springer.
- Moore, J. J., Boyce, E. A., Brooks, M. J. (2013). *Chemical Metallurgy*. Elsevier.
- Normand, B. (2004). *Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique*. EPFL Press.
- Paunovic, M., Schlesinger, M. (2006). *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. Wiley.
- Pedefferri, P. (2018). *Corrosion Science and Engineering*. Belgique: Springer International Publishing.
- Philibert, J., Vignes, A., Brechet, Y., Combrade, P. (1998). *Métallurgie: du minerai au matériau*. Masson.
- Popov, B. N. (2015). *Corrosion engineering: principles and solved problems*. Elsevier.

- Raj, G. (2008). *Advanced Inorganic Chemistry Vol-1*. Krishna Prakashan Media.
- Rawlings, R. D. (2009). *Materials Science and Engineering*. EOLSS Publishers Company Limited.
- Reedijk, J., Poeppelmeier, K. R. (2013). *Comprehensive inorganic chemistry II: from elements to applications*. Abhishek Publications
- Revie, R. W. (2008). *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. Wiley.
- Ribeyre, T. (2014). *Chimie PC/PC* Tout-en-un - 2^e année: Un accompagnement au quotidien*. De Boeck Supérieur.
- Rieger, P. H. (1994). *Electrochemistry*. Springer Netherlands.
- Ropital, F. (2009). *Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés*. Editions Technip.
- Saji, V. S., Meroufel, A. A., Sorour, A. A. (Eds.). (2020). *Corrosion and fouling control in desalination industry*. Allemagne: Springer International Publishing.
- Scholz, F., Bond, A. M. (2002). *Electroanalytical methods: guide to experiments and applications*. Allemagne: Springer Berlin Heidelberg.
- Sequeira, C. A. C. (2019). *High Temperature Corrosion: Fundamentals and Engineering*. Wiley.
- Singh, D., Vats, S. K. (2013). *Comprehensive Engineering Chemistry: Corrected and Updated*. IK International Pvt Ltd.
- Thomas, P. F. (2006). *Précis de Physique-chimie: cours et exercices*. Editions Bréal.
- Tinga, T. (2013). *Principles of Loads and Failure Mechanisms: Applications in Maintenance, Reliability and Design*. Springer .
- Van, K. D., Paradopoulos, I. V. (Eds.). (2014). *High-cycle metal fatigue: from theory to applications (Vol. 392)*. Springer.
- Wang, J. (2006). *Analytical Electrochemistry*. Wiley.

Zanello, P. (2003). *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Applications*. Royal Society of Chemistry.

Zhuykov, S. (2007). *Electrochemistry of Zirconia Gas Sensors*. CRC Press.