

CANEVAS POUR L'ENSEIGNEMENT :

**“ INTRODUCTION A LA  
CORROSION ELECTROCHIMIQUE  
ET A SA PREVENTION ”**

---

CEFRACOR

**PREAMBULE**

L'enseignement, en matière de corrosion, est par essence, pluridisciplinaire. Pendant quelques décennies il s'est largement développé dans toutes les sphères de l'enseignement (du niveau du baccalauréat à la thèse de doctorat). Mais, d'une certaine manière, il a été victime de son succès : en effet les problèmes industriels de corrosion sont de mieux en mieux pris en compte et maîtrisés. En conséquence cet enseignement de la corrosion a tendance, de ce fait, à devenir plus resserré quant aux horaires et plus large quant au public auquel il s'adresse, public largement composé de non spécialistes des disciplines de prédilection des corrosionnistes (électrochimie, matériaux, physique des surfaces, mécanique, chimie, biologie, etc...).

Comme les mécanismes de base restent, pour les corrosions les plus classiques, de type électrochimique, il est important qu'ils soient abordés à la fois de manière rigoureuse mais en même temps qu'ils restent compréhensibles à un public de niveau effectif bac + 2 (ou supérieur).

C'est dans cette optique qu'un groupe de travail, désigné par la Commission Pédagogique du Centre Français de l'Anticorrosion (CEFRACOR) s'est proposé d'établir un « canevas pour l'enseignement des bases électrochimiques de la corrosion » destinés aux enseignants amenés à faire un cours limité (dans le temps) sur la corrosion.

Ce groupe de travail qui a œuvré pendant deux ans était animé par le Professeur J.J. RAMEAU et comprenait MM. S. AUDISIO, A. CORNET, J.L. CROLET, J. LEDION et H. MAZILLE.

Ce canevas s'est volontairement limité (pour l'essentiel) à la corrosion uniforme. Cela dit, il est bien évident que la même démarche est proposée à l'enseignant pour aborder les autres types de corrosion où l'électrochimie intervient.

En effet, l'utilisation de l'électrochimie pour l'enseignement de la corrosion peut être faite à partir de deux concepts fondamentaux différents : soit on met l'accent sur la thermodynamique, introduisant plus particulièrement les notions de potentiels, soit on commence par la cinétique, attirant plus l'attention sur les notions de courant. Ces deux approches n'excluent pas, bien entendu, de prendre en compte les deux concepts, mais peuvent être choisies valablement l'une comme l'autre. La première approche étant la plus traditionnelle, le groupe de travail a choisi de développer l'approche corrosion des processus électrochimiques, par l'aspect cinétique du problème. C'est donc dans cet esprit que les réflexions du groupe de travail seront présentées dans le document ci-après.

Les membres du groupe de travail et moi-même souhaitons connaître les remarques et suggestions des enseignants qui auront développé leur enseignement en utilisant l'approche pédagogique proposée dans ce document.

Professeur J.GALLAND

**CANEVAS POUR L'ENSEIGNEMENT :**  
**“ INTRODUCTION A LA CORROSION**  
**ELECTROCHIMIQUE ET A SA PREVENTION ”**

**AVERTISSEMENT**

*Ce document a pour objectif de faciliter l'enseignement de la corrosion électrochimique (la corrosion à haute température et la corrosion par les métaux liquides ne sont pas abordées), et ce, par des enseignants n'ayant pas obligatoirement une expérience de corrosionnistes chevronnés. Il est destiné principalement à éviter des erreurs de langage, de formulation ou d'interprétation. Il peut être approfondi par l'enseignant selon ses compétences et son expérience, et selon le public auquel il s'adresse. Il est établi pour tous les publics de formation initiale ou de formation continue ayant achevé un cycle à bac +2 années, avec ou sans diplôme, et poursuivant une formation quelconque au-delà.*

*La démarche pédagogique proposée n'est pas vraiment nouvelle. Elle a été utilisée, depuis 1972, dans le cadre de la formation permanente dans l'industrie et dans des Ecoles d'Été organisée par le C.N.R.S ; elle a été retenue en 1998 par les Techniques de l'Ingénieur (article M 150) et en 1999 par l'I.N.S.A. de Lyon pour le « Livre Multimédia de la Corrosion ». Elle est déjà pratiquée dans plusieurs Ecoles d'Ingénieurs.*

*C'est donc volontairement qu'il n'a pas été introduit de notions de thermodynamique électrochimique dans ce canevas. En effet, la corrosion est essentiellement un phénomène hors d'équilibre qui se développe à un potentiel qui est, dans la plupart des cas industriels, très éloigné des potentiels d'équilibre thermodynamique des processus mis en jeu. Ce choix se justifie par le fait que la mauvaise utilisation de ces notions a parfois conduit, par le passé, à des interprétations erronées de résultats corrects en eux-mêmes. Selon l'aptitude de son auditoire et ses compétences personnelles, l'enseignant pourra, éventuellement, aborder ces notions de thermodynamique électrochimique en fin de cours, c'est à dire après avoir traité de tous les aspects cinétiques de la corrosion.*

*Volontairement, ce canevas n'aborde pas les « corrosions localisées » (corrosion par piqûre, corrosion caverneuse, corrosion sous contrainte, fatigue corrosion, corrosion frottement, corrosion érosion, etc...), qui pourraient, ultérieurement, donner lieu à des compléments.*

*Ce canevas pourrait être également complété par une liste de références d'exemples permettant l'illustration des principes développés.*

*Par ailleurs, on pourra trouver de nombreuses aides audiovisuelles dans “ le Livre Multimédia de la Corrosion ”, ouvrage collectif (CD Rom) publié par*

*INSAVALOR, Lyon. Pour approfondir les notions développées dans ce canevas et pour aller plus loin dans la connaissance des mécanismes élémentaires associés aux différentes formes de corrosion localisées et de l'anticorrosion, on pourra se référer aux ouvrages publiés à l'occasion des Ecoles Thématiques Françaises organisées sous l'égide du C.N.R.S et avec le concours du Cefracor. Ces ouvrages sont les suivants :*

- *Corrosion et protection des métaux, G.Béranger et F.Dabosi, (Les Houches, 1981), Editions du CNRS, Toulouse, 1982*
- *Corrosion des matériaux à haute température, G.Béranger, J.C.Colson et F.Dabosi, (Piau Engaly, 1985), Les Editions de Physique, Les Ulis, 1987*
- *Traitement de surface et protection contre la corrosion, S.Audisio, M.Caillet, A.Galerie et H.Mazille, (Aussois, 1987), Les Editions de Physique, Les Ulis, 1989*
- *Corrosion sous contrainte – Phénoménologie et mécanismes, D.Desjardins et R.Oltra, (Bombannes, 1990), Les Editions de Physique, Les Ulis, 1992*
- *Corrosion localisée, F.Dabosi, G.Béranger et B.Baroux, (Banyuls, 1992), Les Editions de Physique, Les Ulis, 1994*
- *Biodétérioration des matériaux, (Saint-Avit de Vialard, 1995), C.Lemaitre, N.Pébère et D.Festy, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1998*
- *Revêtements et traitements de surface – Fonctionnalités, durabilité, procédés, S.Audisio, M.Caillet, A.Galerie et H.Mazille, (Les Hauts de Marquay, Les Eyzies, 1998), Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1999.*

*On pourra également consulter l'ouvrage suivant : Métallurgie : du minerai au matériau, J.Philibert, A.Vignes, Y.Bréchet, P.Combrade, Ed. Masson, Paris, 1998.*

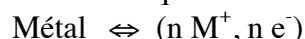
## I -INTRODUCTION

Destinée à sensibiliser et à motiver, l'introduction doit, par quelques exemples bien choisis, insister sur le fait que la corrosion existe et coûte cher.. Il faut bien poser le problème et en particulier, faire la distinction entre corrosion dangereuse (risques industriels sur les produits, la sécurité, etc.) et corrosion acceptable du point de vue industriel. En profiter pour insister sur la description précise des phénomènes et leur complexité en général.

## II - CORROSION ELECTROCHIMIQUE

### II - 1. Etat métallique

Faire quelques rappels sur l'état métallique et la conduction électronique :



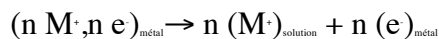
ainsi que sur la solution électrolytique (solvant, soluté partiellement ou totalement dissocié en ions solvatés) et la conduction ionique. On pourra également rappeler le rôle de la solvation qui correspond à des interactions énergétiques entre les constituants du soluté et les molécules du solvant et qui est un des éléments moteurs de la réactivité. Dans le texte qui suit, il n'est pas tenu compte de la solvation dans l'écriture des réactions ; en particulier, le « proton » en solution aqueuse se trouve majoritairement sous forme solvatée, souvent notée symboliquement  $H_3O^+$ .

### II -2. Corrosion-oxydation du métal

La corrosion correspond à la formation, à partir de l'état métallique, d'ions passant en solution (donc à une oxydation ; le plus souvent, cet ion reste le même cation que celui existant dans la phase métallique) :



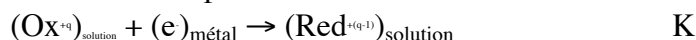
ou



L'ion initialement formé est ainsi monovalent dans le cas du cuivre, divalent dans le cas du fer, du nickel, trivalent dans le cas de l'aluminium, du titane et du chrome.

### II -3. Réaction de réduction associée

La réaction A est nécessairement couplée avec une réaction de réduction



Les oxydants les plus communs sont :

- la molécule d'eau selon la réaction  $H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH^-$   $K_1$
- les ions  $H^+$  par  $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$   $K_2$
- l'oxygène dissous par  $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$   $K_3$   
ou par  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$   $K'_3$
- la valence supérieure d'un ion à valences multiples, par exemple  $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$   $K_4$

### II -4. Couplage

Les réactions A et K sont caractéristiques du couple Métal / Solution. A l'échelle macroscopique, elles ont lieu simultanément et au même endroit .

Lorsqu'un conducteur électronique (métal) est en contact avec un conducteur ionique (électrolyte), il constitue une électrode. L'interface entre les deux phases représente pour chacune une très forte perturbation dans la distribution locale de leurs charges électriques, dont la densité moyenne locale est normalement nulle. Il s'établit ainsi de part et d'autre de l'interface des charges d'espace non nulles, électronique du côté du métal et ionique du côté de la solution. En première approximation, la répartition de ces densités de charge électriques de signe opposé peut être considérée comme située dans deux plans parallèles correspondant à un condensateur électrique. Il existe ainsi entre les deux « plaques » de ce condensateur une différence de potentiel appelée « potentiel d'électrode » ou « potentiel électrochimique » ou « potentiel du métal » (sous entendu par rapport à la solution) et dans tout l'espace concerné un très fort champ électrique local.

Ce champ électrique et le potentiel d'électrode associé influent naturellement sur les transferts de charge électriques entre les deux phases métal et solution, c'est à dire sur les deux réactions A et K. En sens inverse, ces transferts modifient les charges d'espace et donc la différence de potentiel du condensateur.

Même si les deux réactions A et K sont indépendantes, elles engendrent et subissent toutes les deux le même type d'interaction avec les grandeurs électriques potentiel et courant. Elles sont donc mutuellement couplées par leurs effets électriques.

De même pour la relation entre potentiel et courant (interaction en boucle) : le potentiel U influence le courant i, comme d'habitude en électricité, et le transfert de charges par le courant qui circule, influence en retour la distribution de ces charges, et donc le potentiel. Aucune des deux représentations  $i = f(U)$  ou  $U = f(i)$  n'est totalement satisfaisante et il faut toujours garder à l'esprit qu'il s'agit là de simplifications nécessaires à la quantification.

## II -5 Mesure du potentiel électrochimique

Pour mesurer le potentiel d'une électrode, il est nécessaire d'introduire dans la solution un second conducteur électronique qui va donc constituer une deuxième électrode ; c'est la différence des potentiels internes des deux conducteurs électroniques qui représente le potentiel de l'électrode. A condition de choisir comme sonde toujours la même électrode appelée électrode de référence, il est possible, à une température donnée, de comparer le potentiel d'électrodes différentes.

*Attention aux conditions d'utilisation des électrodes " de référence ".*

## II -6. Quantification de la corrosion

Les réactions A et K correspondent à des courants électriques traversant l'interface Métal/ Solution. Ces courants sont appelés respectivement anodique et cathodique. Les densités de flux de charges (électrons dans le métal, ions dans la solution où il n'existe pas d'électrons) correspondent à une densité de courant i, rapport du courant I à l'aire S de l'interface traversée. i n'est pas mesurable directement ; seules des mesures indirectes (analyse de la solution, de la production de gaz, de la perte d'épaisseur,...) permettent de quantifier i.

Selon la convention générale de l'électricité, le sens du courant est le sens du déplacement des charges positives. Ainsi, le courant anodique de la réaction A "quitte" le métal, et le courant cathodique de la réaction K "entre" dans le métal.

*Dans le cadre d'une initiation à la corrosion, cas le plus fréquent dans l'enseignement, le recours à des équations doit être réduit. Il n'est alors, ni nécessaire, ni utile de traduire le sens du courant sous la forme d'un signe affecté à la densité de courant (respectivement + et - pour A et pour K). Sur toutes les représentations graphiques qui suivent, les densités de courant sont donc toutes considérées comme des valeurs positives, et les très rares équations utiliseront des différences plutôt que des sommes algébriques.*

*Lors d'un passage ultérieur à un enseignement plus approfondi, utilisant notamment des modélisations, l'introduction d'un signe pour  $i$ , des sommes algébriques et des valeurs absolues, se fera tout naturellement. Une introduction trop précoce chargerait inutilement le formalisme, au détriment d'une bonne compréhension.*

*Il est recommandé d'éviter les termes micro anode et micro cathode.*

## II -7. Relation densité de courant-potentiel ou potentiel-densité de courant

- Les deux tracés  $i(U)$  ou  $U(i)$  sont utilisés.

Le tracé  $i(U)$  est le plus répandu en France ; dans la plupart des cas, la courbe  $i(U)$  est univoque (à une valeur de  $U$  correspond une seule valeur de  $i$ ). Le tracé  $i(U)$  traduit le rôle moteur de la grandeur intensive  $U$ .

Le tracé  $U(i)$  évite d'accorder une trop grande importance à la grandeur intensive  $U$  ; il permet d'introduire plus facilement les aspects chimiques locaux de l'électrochimie: épuisement des réactifs alimentant la réaction  $K$ , transport des espèces chimiques, post-réaction chimique entre les produits des réactions électrochimiques.

*Dans la suite de ce texte, les courbes de polarisation seront systématiquement présentées simultanément en coordonnées  $i(U)$  et en coordonnées  $U(i)$ . L'enseignant les utilisant devra faire un choix de l'une de ces représentations et s'y tenir pour ne pas perturber son auditoire. Il pourra éventuellement justifier son choix en se rapprochant d'un mode de travail expérimental en travaux pratiques, par exemple à potentiel imposé (tracé potentiostatique ou potentiodynamique).*

- Pour la réaction A  $(M^+)_{\text{métal}} \rightarrow (M^+)_{\text{solution}}$

la courbe  $i(U)$  - ou  $U(i)$  - est une courbe croissante, caractéristique d'une oxydation.

- Pour la réaction K  $(Ox^{+q})_{\text{solution}} + (e^-)_{\text{métal}} \rightarrow (Red^{+(q-1)})_{\text{solution}}$

la courbe  $i(U)$  - ou  $U(i)$  - est une courbe décroissante, caractéristique d'une réduction.

- Les deux réactions A et K ayant lieu sur la même surface, on peut les tracer sur le même diagramme  $i(U)$  - ou  $U(i)$  - à condition d'utiliser le même système de mesure de potentiel. Dans ces conditions elles seront nécessairement concourantes.

## - II - 8. Pouvoir oxydant du milieu

Pour la réaction K, la courbe  $i(U)$ - ou  $U(i)$ - dépend des espèces présentes dans la solution et des conditions externes du système (température, pression...) (Fig. 1).

Le pouvoir oxydant du milieu, vis à vis des métaux et alliages, augmente lorsqu'on passe de la solution caractérisée par  $C_1$  à la solution caractérisée par  $C_2$  ou par  $C_3$  (Fig. 1).

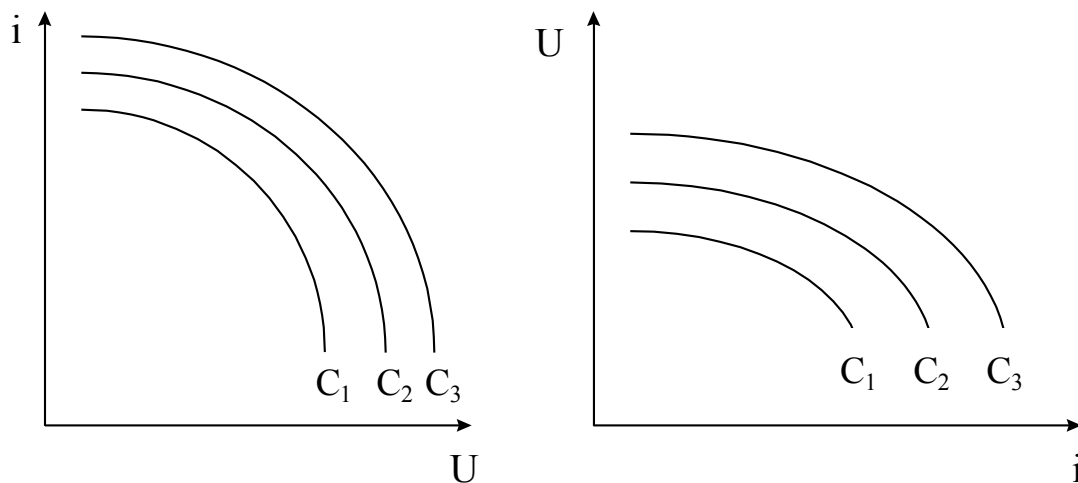


Fig. 1

*Pour les phénomènes de corrosion, la solution ne peut jamais réduire le métal qui est déjà au degré zéro.*

## II - 9. Etapes d'une réaction électrochimique

- Une réaction électrochimique est presque toujours constituée d'une succession d'étapes élémentaires qui sont associées pour former une réaction en chaîne.

- Chaque étape élémentaire a sa vitesse propre. La régulation de la réaction en chaîne est assurée par l'étape élémentaire qui a la vitesse la plus faible (étape lente limitante). Les étapes plus rapides ont lieu à une vitesse inférieure à leur vitesse maximale propre.

## II - 10. Etapes de la réaction A

La réaction A peut comporter les étapes élémentaires schématisées à la fig. 2. Il s'agit essentiellement :

- . d'une ou plusieurs étapes de transfert de charge avec formation d'ions adsorbés à la surface du métal ;
- . d'une étape de désorption ;
- . d'étape(s) correspondant à une réaction chimique ;
- . d'étape(s) de transport des produits formés, de l'interface métal-solution au sein de la solution.

Ces deux dernières étapes peuvent être imbriquées, couplées, ou même multiples.



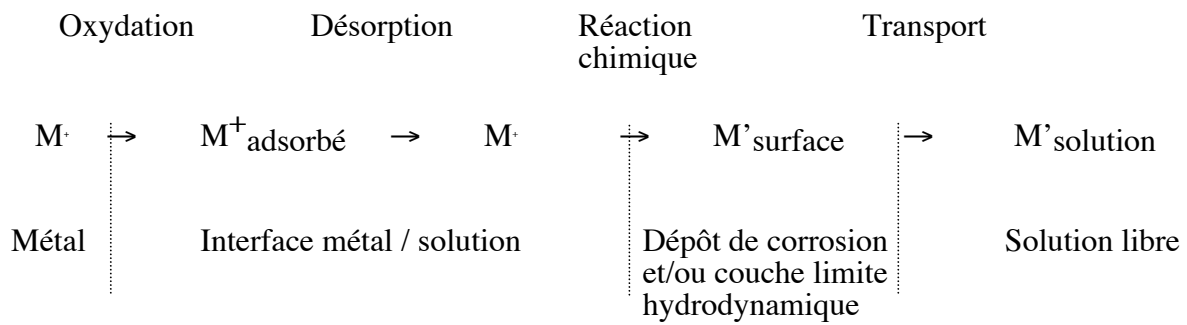


Fig. 2

### II-11. Etapes de la réaction K

La réaction K peut comporter les étapes élémentaires schématisées à la fig. 3. Il s'agit essentiellement :

- . d'une étape de transport du sein de la solution vers l'interface métal-solution ;
- . d'étape(s) correspondant à une réaction chimique ;
- . d'une étape d'absorption à la surface du métal ;
- . d'une étape ou de plusieurs étapes de transfert de charge avec formation d'espèces adsorbées à la surface du métal ;
- . d'une étape de désorption ;
- . d'étape(s) correspondant à une réaction chimique ;
- . d'étape(s) de transport des produits formés de l'interface métal-solution vers le sein de la solution, éventuellement couplée(s) à d'autres réactions chimiques.

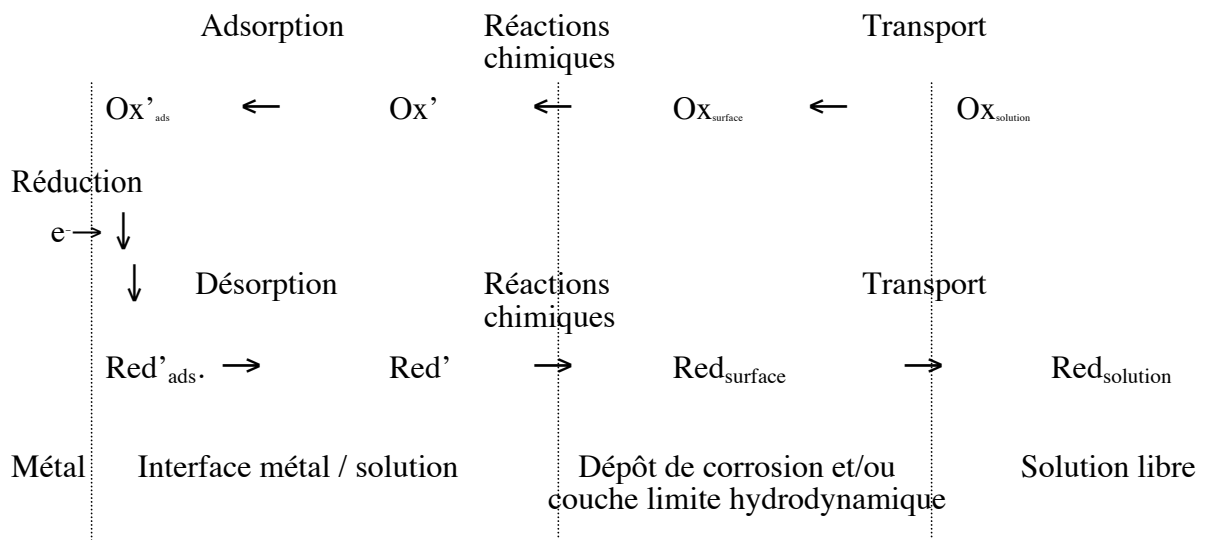


Fig. 3

### II-12. Cinétique d'une étape de transfert de charge

- Le transfert de charge est un processus activé.

- La vitesse  $v$  d'un processus activé est reliée à l'énergie d'activation  $Q^*$  par une expression du type Arrhénius ou Boltzmann :  $v = Cste.exp(-Q^*/RT)$   
 avec  $Q^*$  en J/mole et  $R$  constante des gaz, ou  $Q^*$  en eV/molécule et  $k$  constante de Boltzmann ( $R=Nk$ ,  $N$  nombre d'Avogadro) ;  $T$  est la température absolue.

- Pour l'étape de transfert électronique, la vitesse est proportionnelle à la densité de courant  $i$ . L'énergie d'activation  $Q^*$  contient nécessairement deux termes : un terme d'énergie électrique relié au potentiel  $U$  et un terme  $Q'^*$  concernant les énergies d'autre origine :

$$Q^* = \beta F U + Q'^* = \beta N e U + Q'^* \quad -1-$$

avec  $F$  le Faraday ( $F = Ne$ ,  $e$  charge élémentaire de l'électron) et  $\beta$  constante.

$$D'où \quad i = Cste. exp(-\beta F U / RT) = Cste. exp(-\beta e U / kT) \quad -2-$$

La constante est indépendante de  $i$  et de  $U$ .

$$De -2- on déduit \quad U = a + b \log i \quad \text{ou} \quad \log i = b' U + a' \quad -3-$$

où  $a$ ,  $b$  ou  $a'$ ,  $b'$  sont des constantes à une température donnée.

La représentation linéaire de -3- en coordonnées semi-logarithmiques  $\log i = f(U)$  ou  $U = f(\log i)$  est appelée droite de Tafel (fig. 4).  $b$  s'exprime en mV par décennie et vaut de 40 mV par décennie à 150 mV par décennie.  $b'$  s'exprime en décennie par volt.

Aux faibles valeurs de  $i$ , la linéarité de la courbe  $\log i = f(U)$  disparaît car il est alors nécessaire de tenir compte dans la valeur du courant de l'existence de la réaction électrochimique inverse de la réaction considérée. Ceci ne doit pas être confondu avec la transition numérique des appareillages de mesure au voisinage du potentiel libre, uniquement destinée à éviter la divergence de  $\log(0)$  et à assurer la continuité du tracé autour du potentiel à courant nul. La forme de la courbe est la même, mais pas la signification.

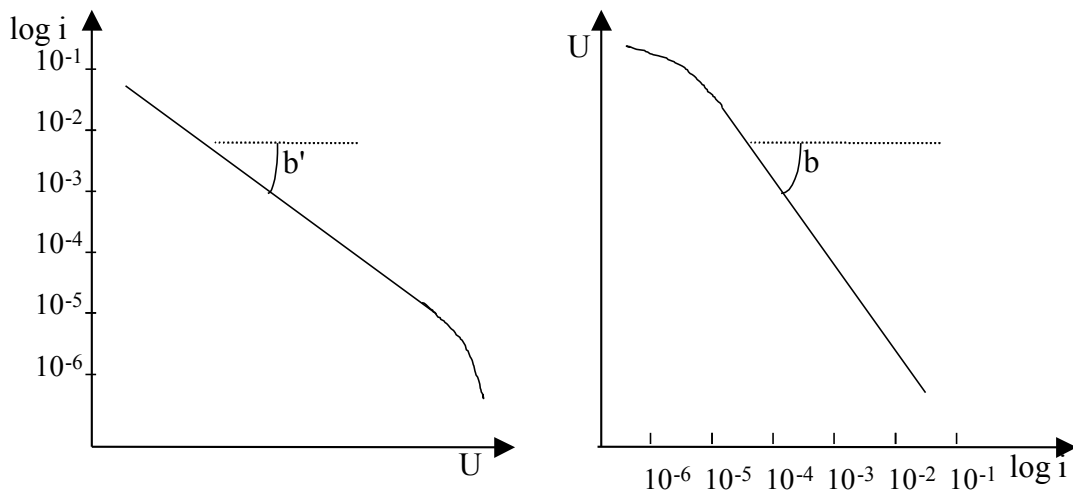


Fig. 4

### II-13. Cinétique de l'étape de transport

- Les espèces présentes dans un électrolyte ou une électrode peuvent se déplacer sous l'influence d'un gradient de potentiel électrique (électromigration), d'un gradient de concentration (diffusion) ou par le mouvement du milieu dans lequel elles se trouvent (convection).

En première approximation, le transport s'effectue successivement:

- dans une couche mince d'électrolyte immobile, d'épaisseur  $\delta$ , au contact du métal. Au-delà de cette couche, à la distance  $x > \delta$  de la surface du métal, on considère que la solution est uniformément agitée et que la concentration  $C$  de chaque espèce en solution est uniforme et constante  $C = C^\infty$  (fig. 5).  $\delta$  dépend de l'agitation de la solution. Lorsque l'agitation augmente,  $\delta$  diminue ;
- dans l'électrolyte imprégnant les pores d'un éventuel dépôt superficiel (dépôt de corrosion, tartre, couche préexistante de rouille ou de calamine, revêtement artificiel non étanche,...) la distance totale de transport,  $\delta$ , est alors la somme des épaisseurs de la couche limite hydrodynamique et de la couche superficielle poreuse.

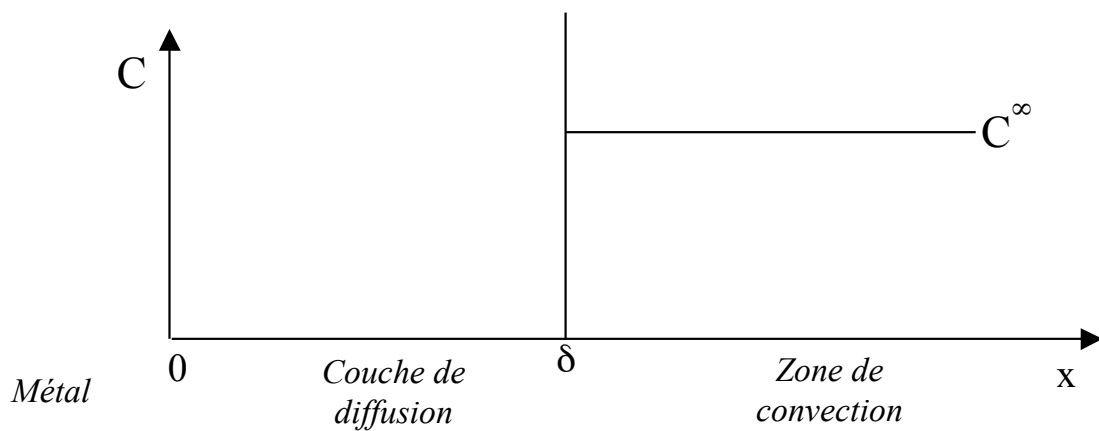


Fig. 5

- L'intégration, sur l'épaisseur  $\delta$  de la couche de diffusion, de la seconde loi de Fick

$$D_j (d^2C_j/dx^2) = dC_j/dt \quad -4-$$

- où  $D_j$  (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est le coefficient de diffusion de l'espèce  $j$  et  $C_j$  sa concentration dont la valeur dépend de l'abscisse  $x$  dans la couche de diffusion - donne, en régime stationnaire (pour  $\partial C_j/\partial t = 0$ ), et en l'absence de réaction chimique et d'effet électrique :

$$C_j = C_j(0) + (C_j^\infty - C_j(0)) x/\delta \quad -5-$$

avec  $C_j(0)$  valeur de la concentration à l'électrode ( $x=0$ )

- La première loi de Fick relie le flux  $J_j$  au gradient de concentration

$$J_j = - D_j (dC_j/dx)$$

D'où  $J_j = \text{constante} = -D_j (C_j^\infty - C_j(0))/\delta = J_j(0) \quad -6-$

Le flux  $J_j(0)$  de l'espèce  $j$ , portant  $z_j$  charges, arrivant ou quittant l'électrode est proportionnel à la densité de courant correspondant à cette espèce :  $i = z_j F J_j(0) \quad -7-$

Finalement  $i = z_j F D_j |C_j^* - C_j(0)|/\delta \quad -8-$

$C_j^* > C_j(0)$  si l'espèce  $j$  est consommée et  $C_j^* < C_j(0)$  si l'espèce  $j$  est produite.

La multiplicité des unités de concentration (g/L, ppm, mM, méq/L, ...), de flux (unités de concentration par m<sup>2</sup>.s, par cm<sup>2</sup>.s,...), de vitesse de corrosion (mm/s, mm/an,...) et de densité de courant (mA/cm<sup>2</sup>, A/m<sup>2</sup>,...) fait que l'explicitation des coefficients de changement d'unités alourdit considérablement la formulation écrite. On recommande donc de ne pas les expliciter dans les équations. Leur explicitation peut constituer un bon exercice de travaux dirigés ou de travaux pratiques.

Par exemple, l'allure des profils de concentration est donnée fig. 6, pour la réaction K

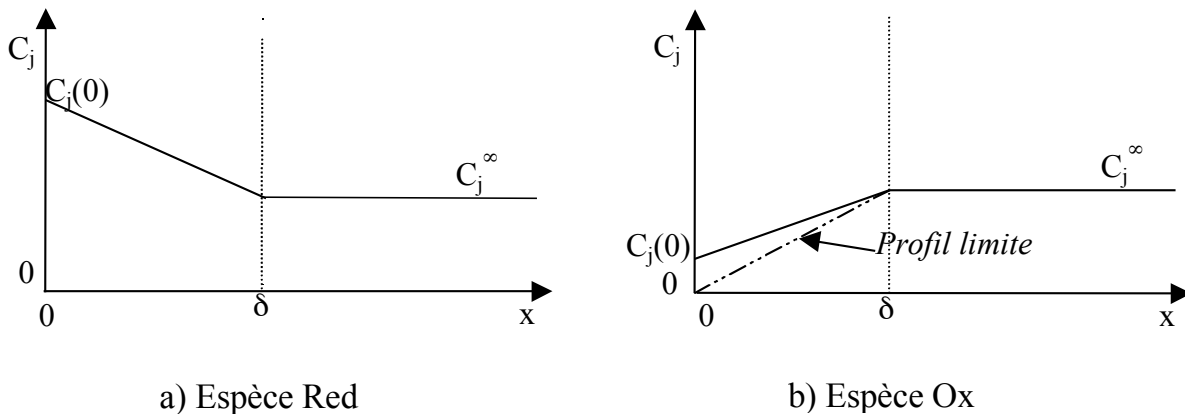
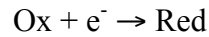


Fig. 6

- Lorsque l'espèce j est l'espèce principale consommée à l'électrode (espèce Ox de la réaction K par exemple) sa concentration à l'électrode est limitée par la valeur  $C_j(0) = 0$  : toutes les espèces qui arrivent par diffusion à l'électrode sont instantanément consommées par la réaction électrochimique. Dans ce cas l'équation -8- donne une valeur limite de la densité de courant  $i_{lim}$  :

$i_{lim} = C_j^\infty (D_j/\delta)$  proportionnelle à la concentration  $C_j^\infty$  au sein de la solution (fig. 7) et inversement proportionnelle à l'épaisseur  $\delta$  de la couche de diffusion. Pour une même valeur de  $C_j^\infty$ , plus la solution est agitée, plus  $\delta$  est faible et plus  $i_{lim}$  est élevé.

En sens inverse, lorsque l'espèce j est produite à l'électrode (espèce Red de la réaction K, ou produit de réaction A), il y a alors accumulation dynamique jusqu'à ce que la capacité d'évacuation par diffusion égale la vitesse de production par les réactions électrochimiques.

*Il est d'un usage fréquent de porter sur l'axe  $\log i$  les valeurs de  $i$  et non celle de  $\log i$  (fig.7). Attention aux risques d'erreurs.*

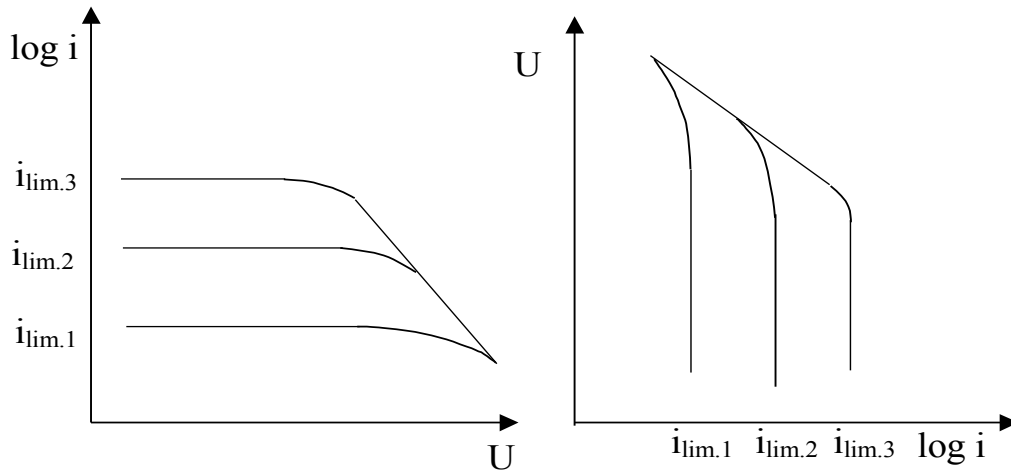


Fig. 7

#### II-14. Autres étapes

Les autres étapes possibles (adsorption, réactions chimiques, etc.) ont leurs propres caractéristiques cinétiques qui peuvent éventuellement intervenir sur la vitesse de la réaction globale ; il s'agit de cas spécifiques liés aux propriétés du métal ou du milieu.

#### II-15. Couplage des deux réactions A et K de la corrosion

- Les réactions A et K sont des réactions indépendantes mais couplées par leurs effets électriques. Les électrons susceptibles d'être libérés par la réaction A sont immédiatement consommés par la réaction K ou vice versa. La régulation de l'ensemble "corrosion" est assurée par l'égalité des vitesses des deux réactions A et K fonctionnant en boucle : le potentiel influence le transfert de charge et le transfert de charge influence le potentiel. Le bilan électrique impose alors d'avoir, à l'état stationnaire, la même vitesse pour les deux réactions qui ont lieu sur la même surface. La densité de courant de corrosion de la réaction A (libération d'électrons) est donc strictement égale à la densité de courant de la réaction K (consommation d'électrons). Les deux courbes  $i_A(U)$  et  $i_K(U)$  - ou  $U(i_A)$  et  $U(i_K)$  - sont concourantes (§ II-6.) ; les coordonnées  $U_{\text{corr}}$ ,  $i_{\text{corr}}$  du point de concours caractérisent le fonctionnement de la corrosion du métal dans la solution considérée.

Ainsi les phénomènes de corrosion ne sont jamais des phénomènes à l'équilibre. Ils peuvent correspondre à des phénomènes stationnaires si les deux processus mis en jeu sont eux-mêmes stationnaires.

- Exemple 1 (Fig. 8) : corrosion du fer en milieu acide  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N désaéré (limitation des deux réactions par le transfert électronique)

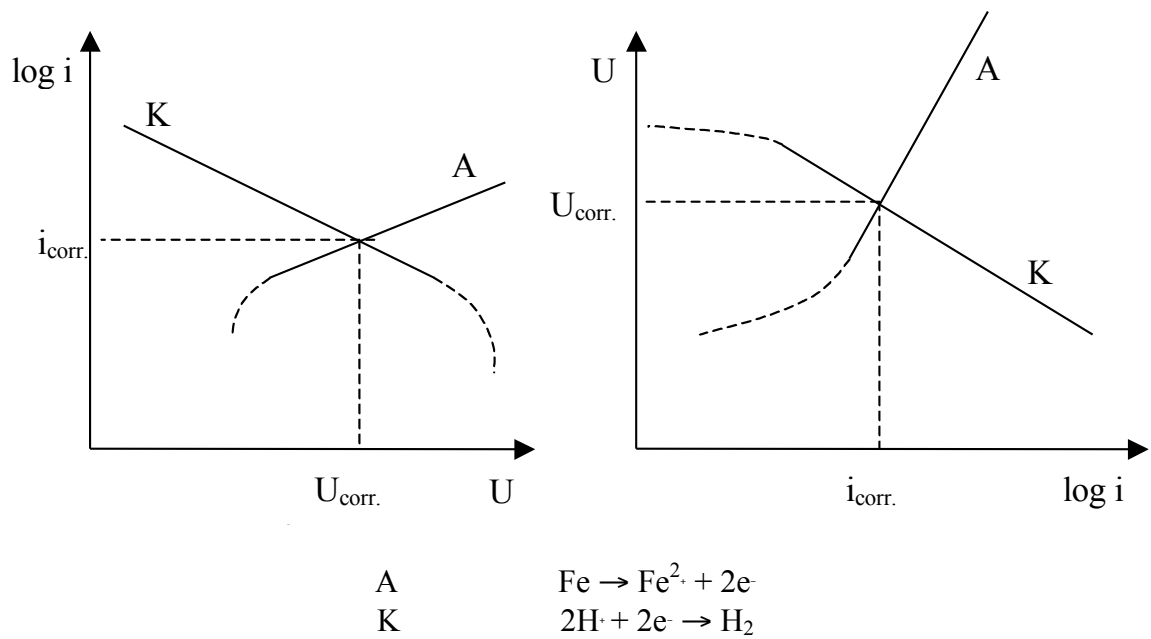


Fig.8

- Exemple 2 (Fig. 9) : corrosion du fer en milieu neutre oxygéné (limitation par le transfert de masse de l'oxygène dissous de la solution vers le métal)

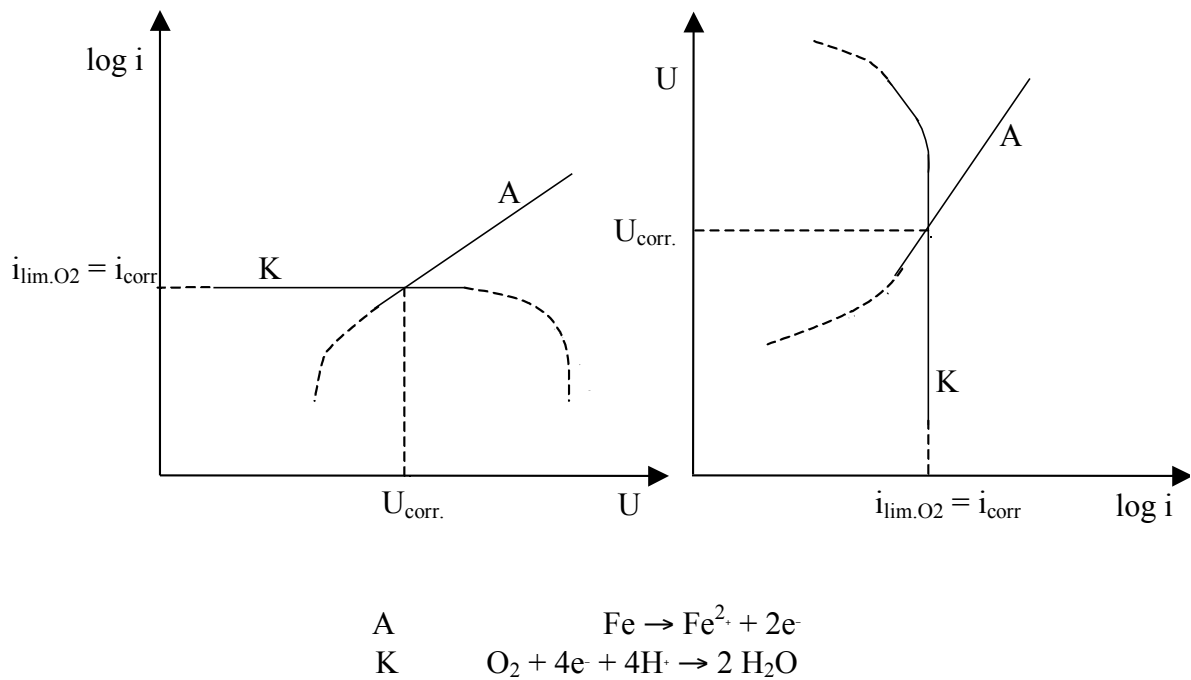


Fig.9

## II-16.1. Principe

Le comportement en corrosion du métal dans la solution est caractérisé par le potentiel de corrosion  $U_{\text{corr}}$  et par la vitesse de corrosion  $i_{\text{corr}}$  proportionnelle (loi de Faraday) à la perte de masse ou à la perte d'épaisseur.  $U_{\text{corr}}$  peut être mesuré à l'aide d'une électrode de référence (§ II-2.).  $i_{\text{corr}}$  n'est pas accessible par une mesure directe (§ II-6.).

Le comportement électrochimique du métal dans la solution est caractérisé, quel que soit le potentiel imposé, par l'ensemble des 2 réactions A et K c'est-à-dire qu'à un potentiel  $U$  donné, la densité de courant  $i$  est la différence des densités de courant  $i_A$  et  $i_K$

$$i = i_A - i_K \quad (\text{fig. 10}).$$

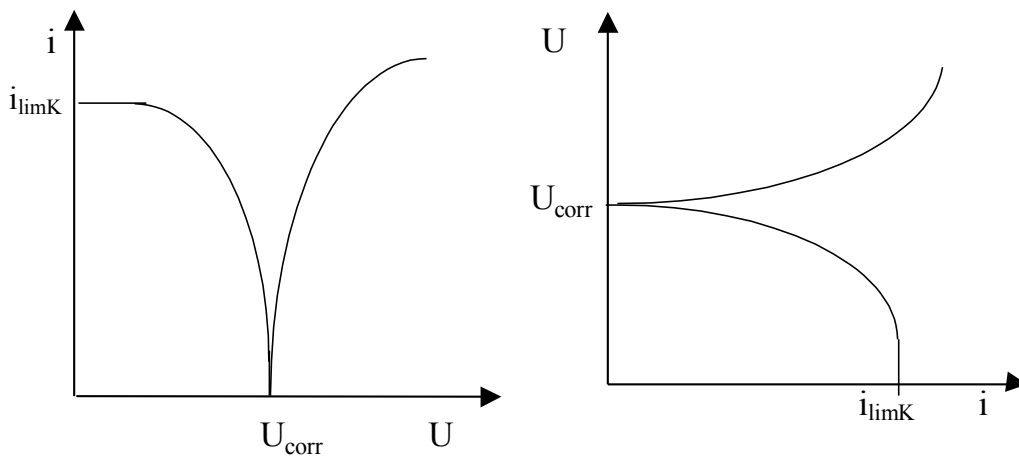


Fig. 10

En coordonnées semi-logarithmiques,  $\log i$  est peu différent de  $\log i_A$  si  $i_K/i_A \ll 1$  donc si  $U \gg U_{\text{corr}}$  et est peu différent de  $\log i_K$  si  $i_A/i_K \ll 1$  donc si  $U \ll U_{\text{corr}}$  (fig. 11 à comparer avec la fig. 8).

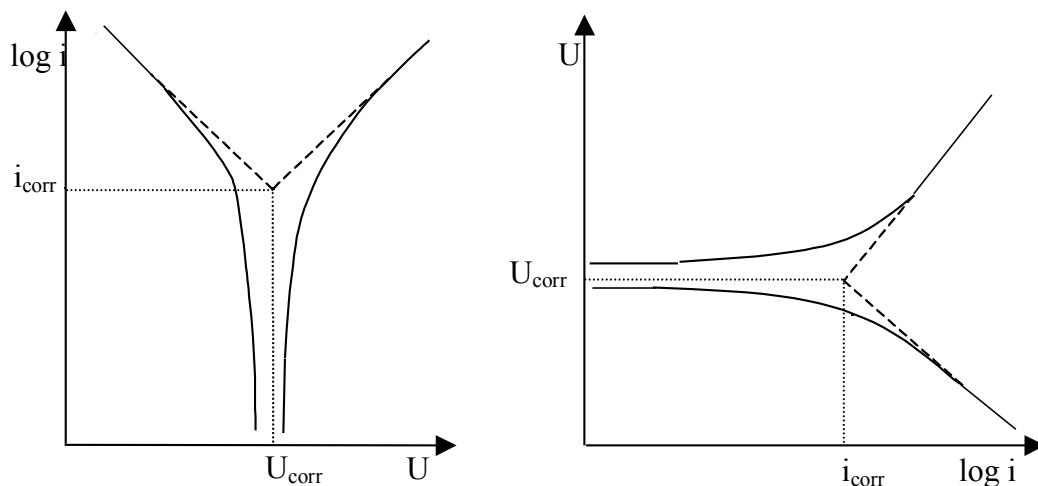


Fig.11

Remarque : pour  $U_{corr}$ , on a  $i_A = i_K$  donc  $\log i \rightarrow -\infty$ .  
 Le tracé  $\log i = f(U)$  -ou-  $U = f(\log i)$  présente donc une asymptote verticale -ou horizontale- (fig 11). Ceci peut présenter une difficulté quant à l'interprétation des courbes expérimentales qui sont continues (précision des mesures et tracé sur un nombre limité de décades logarithmiques). Il peut être intéressant d'utiliser pour les densités de courant une double échelle, logarithmique pour les valeurs élevées de  $i$  et linéaire pour les valeurs faibles de  $i$  (fig 12).

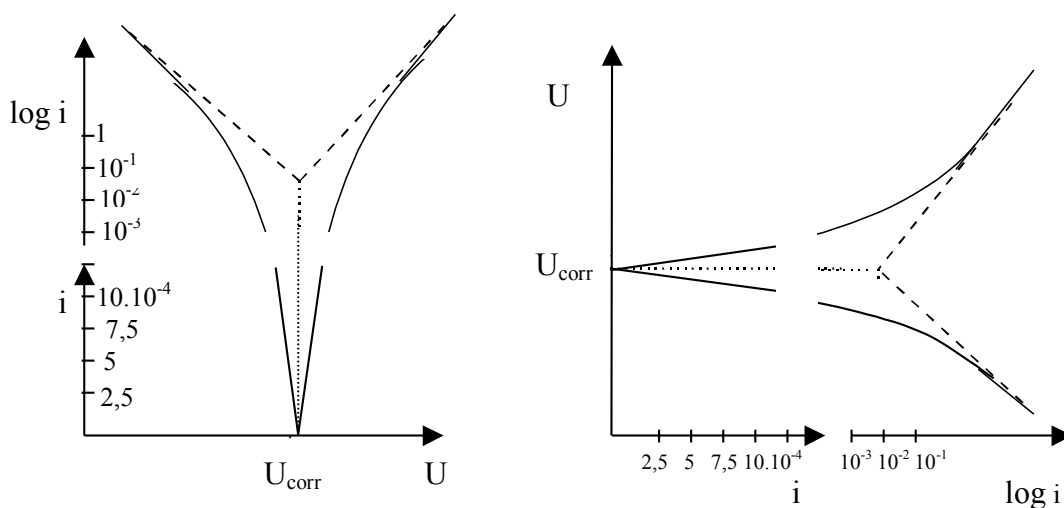


Fig. 12

## II-16.2. Tracé des courbes de polarisation



Le tracé de la courbe de polarisation du métal dans la solution (fig. 10 ou fig. 11) est obtenu à l'aide d'un potentiostat, appareil électronique informatisé comportant un circuit de mesure du potentiel de l'électrode étudiée par rapport à une électrode de référence (circuit à très faible courant de mesure) et un circuit assurant la circulation du courant, entre l'électrode étudiée et une contre électrode. L'asservissement électronique permet de fournir le courant (donc la densité de courant) nécessaire pour maintenir le potentiel  $U$  imposé constant ou inversement. Le potentiel de l'électrode étudiée par rapport à l'électrode de référence est mesuré à l'aide d'un millivoltmètre électronique à très forte impédance d'entrée, alors que l'intensité du courant est déterminée par un ampèremètre situé entre la contre électrode et le potentiostat.

### II-16.3. Résistance de polarisation

Au potentiel de corrosion  $U_{\text{corr}}$ , si les deux réactions A et K sont sous contrôle exclusif du transfert électronique (§ II-11.) on a :

$$i_A = (Cste)_A \exp [2,3U/b_A] \quad -9-$$

et  $i_K = (Cste)_K \exp [-2,3U/b_K] \quad -10-$

où  $b_A$  et  $b_K$  sont les pentes (en mV/décade) des droites de Tafel respectivement anodique et cathodique. Si la réaction cathodique est, au potentiel de corrosion, sous contrôle du transport (§ II-12.), on a  $i_K = i_{\text{lim}K}$ . L'équation -10- reste mathématiquement identique en prenant  $(Cste)_K = i_{\text{lim}K}$  et  $b_K = \infty$ .

Pour  $U_{\text{corr}}$ ,  $i_A = i_K = i_{\text{corr}} \quad -11-$

d'où  $i_A = i_{\text{corr}} \exp [2,3(U - U_{\text{corr}})/b_A] \quad -12-$

$$i_K = i_{\text{corr}} \exp [-2,3(U - U_{\text{corr}})/b_K] \quad -13-$$

$$\Delta i = i_A - i_K = i_{\text{corr}} [\exp 2,3(U - U_{\text{corr}})/b_A - \exp -2,3(U - U_{\text{corr}})/b_K] \quad -14-$$

Dans cette équation -14-, la différence  $\Delta i$  suit la convention des cours spécialisés, positive si la différence est un courant anodique, négative si la différence est un courant cathodique.

Au voisinage de  $U_{\text{corr}}$ , la dérivée  $d\Delta i/dU$  est :

$$(d\Delta i/dU)_{U_{\text{corr}}} = i_{\text{corr}} 2,3(1/b_A + 1/b_K) \quad -15-$$

La pente de la courbe de polarisation  $U(i)$  au point  $(U_{\text{corr}}, i_{\text{corr}})$ , ayant la dimension d'une résistance, est appelée résistance de polarisation  $R_p$ . Elle est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion  $i_{\text{corr}}$ .

Donc :  $i_{\text{corr}} = B/R_p$  avec  $B = b_A b_K / 2,3(b_A + b_K) \quad -16-$

ou  $1/B = 2,3(1/b_A + 1/b_K) \quad -16'-Les$

expressions -16- et -16'- correspondent à la formule de Stern et Geary.

*La formule de Stern et Geary et la résistance de polarisation ne sont définies que si les deux*

*courants  $i_a$  et  $i_c$  sont exprimés par des lois exponentielles, c'est-à-dire lorsque, au voisinage du potentiel de corrosion  $U_{corr}$ , la réaction A et la réaction K sont limités par le transfert électronique de charge ou lorsque la réaction A est limitée par le transfert électronique et la réaction K par le transport. Il arrive plus souvent qu'on ne le croit que la résistance de polarisation  $R_p$  ne soit pas calculable, ni même puisse être relié expérimentalement à  $i_{corr}$ . Par exemple, lorsque la réaction K est sous contrôle mixte activation-transport, le coefficient B devient totalement variable.*

#### II-16.4. Corrosimètres

Etant donné que les pentes des droites de Tafel  $U = f(\log i)$  (§ II-11.) ont pour valeur de 40 mV par décade à 150 mV par décade, le coefficient B varie peu (de 9 mV à 32 mV). On ne commet pas de fortes erreurs en prenant un B « conventionnel » de 20 mV. C'est sur ce principe que fonctionnent les « corrosimètres » du commerce.

L'application de la formule de Stern et Geary suppose que le système de corrosion ne varie pas au cours de la mesure. L'utilisation des corrosimètres industriels nécessite donc, en particulier, de veiller à la non-modification de l'état des électrodes.

#### II-16.5. Impédancemétrie

La spectrométrie d'impédance électrochimique (impédancemétrie) est une technique qui permet de caractériser plus finement les différentes réactions électrochimiques présentes à la surface du métal qui se corrode. Il est ainsi possible de séparer, entre autres, les effets des courants impliqués dans la dissolution stationnaire du métal de ceux liés à des courants impliqués dans des modifications d'états de surface,

- soit dans le liquide (capacité de double couche au contact du métal),
- soit sur le solide (adsorbats, croissance d'un film).

La cinétique des premiers phénomènes (•) est plus rapide que celle de la corrosion, alors que la cinétique des seconds (••) est plus lente. Dans les cas favorables, ceci permet d'isoler la composante du courant strictement dédiée à la dissolution anodique. Néanmoins, les phénomènes de corrosion étant souvent complexes (§II.14), il en résulte que le spectre d'impédance électrochimique peut aussi être complexe et son interprétation difficile.

### II-17. Corrosion galvanique

#### II-17.1. Electrode hétérogène

Dans tout ce qui précède, le métal est considéré comme « homogène » ; ainsi le raisonnement concernant la simultanéité des réactions A et K est le même que l'on considère l'intensité ou la densité de courant puisque les réactions ont lieu sur la même surface.

Dans le cas d'un matériau hétérogène ou de l'assemblage de deux ou plusieurs métaux différents, chaque zone aura un comportement particulier dépendant des autres zones ; certaines zones seront anodes, d'autres seront cathodes dans le couplage. Vis à vis des réactions électrochimiques, l'ensemble constitue toujours une électrode métallique à un même potentiel. Il y a comme précédemment (§§ II-3. et II-4.) égalité de la somme des

courants anodiques et de la somme des courants cathodiques. Mais les aires des surfaces de chaque zone étant différentes, les densités de courant sur chaque zone seront différentes. Ainsi on peut observer des anodes et des cathodes macroscopiques ; le courant électronique circule des unes aux autres dans les métaux ; simultanément des courants ioniques circulent dans la solution.

## II-17.2. Couplage de deux métaux

Ce cas se traite selon le même principe que le cas de la corrosion d'un métal homogène (§ II-15), la seule différence étant l'utilisation du courant  $I$  au lieu de la densité de courant  $i$ .

Par rapport au comportement de chaque métal seul dans la solution considérée, le potentiel de couplage sera obligatoirement compris entre les potentiels des métaux seuls. Ainsi l'un des métaux (anode macroscopique, A.M.) verra son potentiel augmenter par le couplage, il sera donc plus corrodé. L'autre métal (cathode macroscopique, K.M.) verra son potentiel diminuer lors du couplage, il sera donc moins ou pas corrodé. Le couplage impose :

$$I_{A.M.} = I_{K.M.} \quad -17-$$

$$i_{A.M.} S_{A.M.} = i_{K.M.} S_{K.M.} \quad -18-$$

$i_{A.M.}$  et  $i_{K.M.}$  sont les densités de courant « globales » sur chaque électrode macroscopique. Elles peuvent être la somme d'une densité de courant « partielle » anodique (oxydation du métal de l'anode macroscopique) et d'une densité de courant « partielle » cathodique (réaction de réduction se produisant sur l'anode macroscopique) :

$$i_{A.M.} = i_{A/A.M.} - i_{K/A.M.} \quad -19-$$

et  $i_{K.M.} = i_{K/K.M.} - i_{A/K.M.} \quad -20-$

Comme le dommage de l'anode macroscopique est proportionnel à  $i_{A/A.M.}$ , on voit le rôle important que joue, d'après l'équation -18-, le rapport  $S_{K.M.}/S_{A.M.}$ .

## II-18. Protection cathodique

Le principe du couplage peut être appliqué à la protection anticorrosion. En effet, la mise en court circuit de la structure à protéger avec un métal plus facilement corrodable entraînera un abaissement conjoint du courant anodique et du potentiel de la structure dont la corrosion sera ainsi diminuée ou pratiquement annulée (réaction K prépondérante par rapport à la réaction A devenue négligeable). Simultanément le métal de protection se corrodera à la place de la structure protégée ; d'où son nom d'« anode sacrificielle ». Pour assurer la protection de la structure, il suffira de surveiller son potentiel.

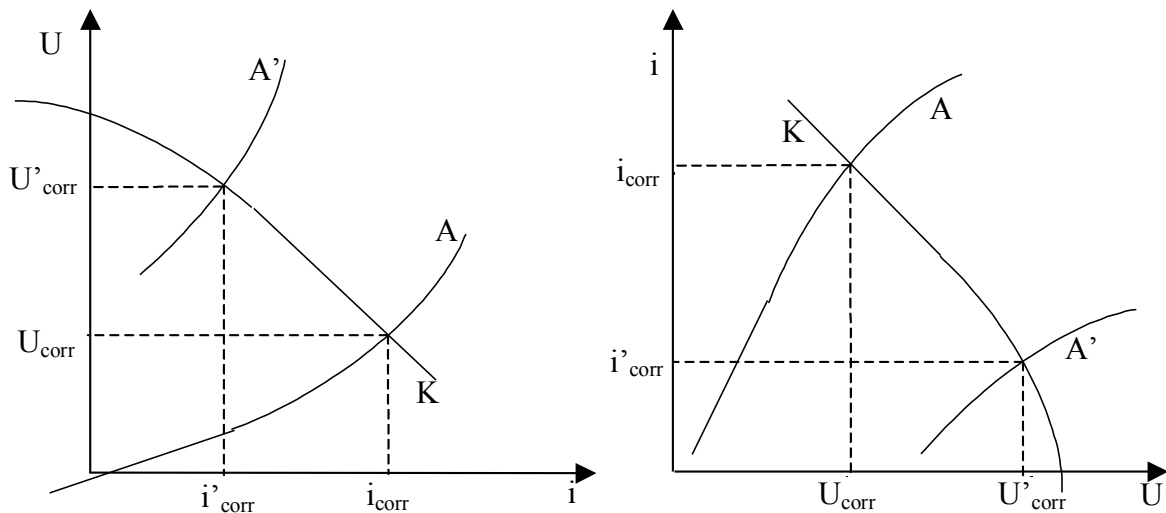
La même protection cathodique peut être apportée par un générateur électrique de courant continu. Le rôle de ce courant est d'abaisser le potentiel de la structure pour diminuer suffisamment la densité de courant anodique  $i_a$  de corrosion de la structure. Le montage électrique nécessite l'utilisation d'une électrode auxiliaire (anode) que l'on choisit en général inattaquable (non corrodable), et le courant circule, dans le milieu corrosif, de l'anode vers la structure à protéger (structure cathode).

### III - MODES DE RESISTANCE NATURELLE A LA CORROSION

#### III-1. Les métaux et alliages nobles

Il s'agit de matériaux (platine, or, monel, Hastelloy B) dont la courbe  $i(U)$ - ou  $U(i)$ - de dissolution correspondant à la réaction A est placée dans le domaine des potentiels élevés.

Le couplage avec la courbe  $i(U)$ - ou  $U(i)$ - correspondant à une réaction K dans le domaine des potentiels bas conduit à une vitesse de corrosion très faible (inférieure à  $0,1 \text{ mm.an}^{-1}$ ) (fig. 13). A noter que les métaux nobles se corrodent très bien dans les milieux suffisamment oxydants (eau aérée pour l'Hastelloy B, eau régale pour l'or).



A et  $A'$ - courbe d'oxydation respectivement d'un métal non noble et d'un métal noble

Fig. 13

#### III-2. Passivation

##### III-2.1. Métal passivable

Les propriétés oxydantes de la solution entraînent une réaction entre le métal et la solution qui conduit à la croissance initiale d'adsorbats hydroxylés en surface du métal. Ensuite, il se forme une couche oxydée continue non poreuse qui constitue une phase homogène nouvelle (fig. 14).

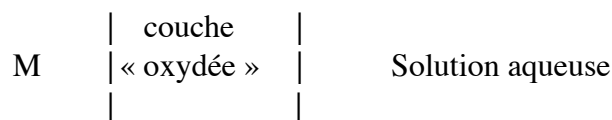


Fig. 14

Les propriétés de conduction ;transport de cette couche freinent considérablement la cinétique de dissolution du métal (fig.15).

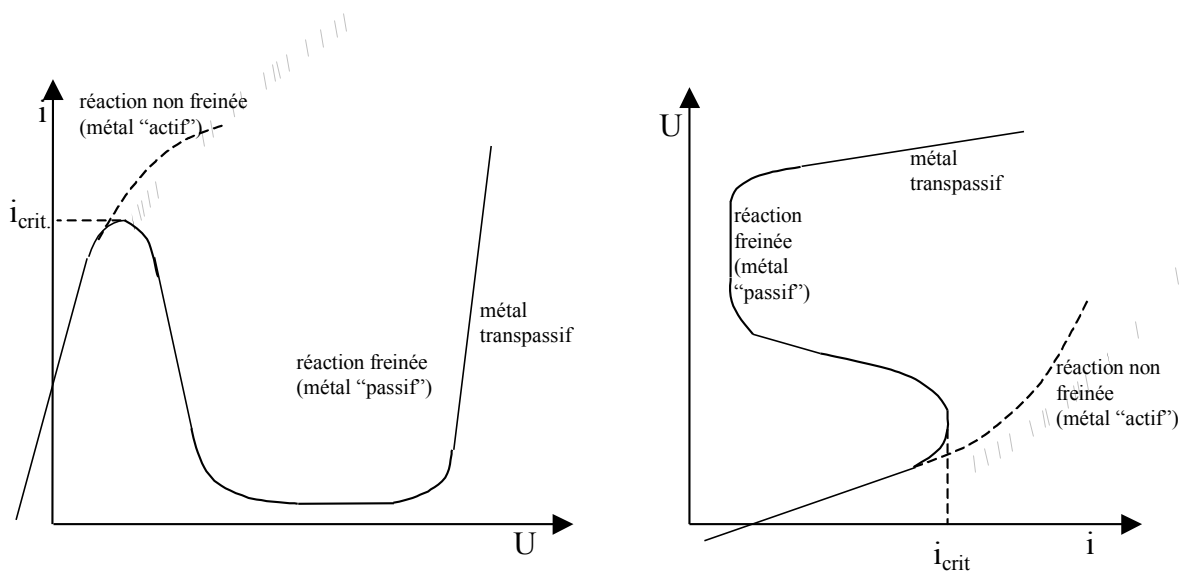


Fig. 15

Dans la gamme des potentiels élevés, la couche peut, dans certains milieux, soit ne plus se former soit, être détruite ; étant données les conditions très oxydantes, la vitesse de dissolution du métal est alors à nouveau élevée (domaine « transpassif », fig.15)

### III-2.2. Conséquences sur la corrosion

*Il faut rappeler qu'un métal dit passivable est un métal que l'on utilise industriellement pour sa passivité dans un grand nombre de milieux, mais que la passivité est comme souvent une spécificité d'un couple métal /milieu.*

Selon le pouvoir oxydant de la solution (§ II-7.), le couplage (§ II-14) du métal passivable peut conduire à des conditions de fonctionnement très différentes :

- si le milieu est insuffisamment oxydant (fig. 16), le métal passivable se corrode (la passivité n'est pas utilisée) ;
- si le milieu est oxydant et si la réaction K a une cinétique trop lente (fig. 17), le métal passivable peut, selon les conditions, soit être corrodé (point C), soit être passivé (point D). Le point E correspond à des conditions instables (déplacement spontané vers C ou vers D) ;
- si le milieu est oxydant et si la réaction K a une cinétique suffisamment rapide (fig. 18) le métal est passivé ; sa vitesse de dissolution est faible (inférieure à 0,1 mm.an<sup>-1</sup>) ;
- si le milieu est très oxydant (fig. 19) le métal se trouve éventuellement placé dans les conditions de transpassivité. Il se corrode à nouveau.

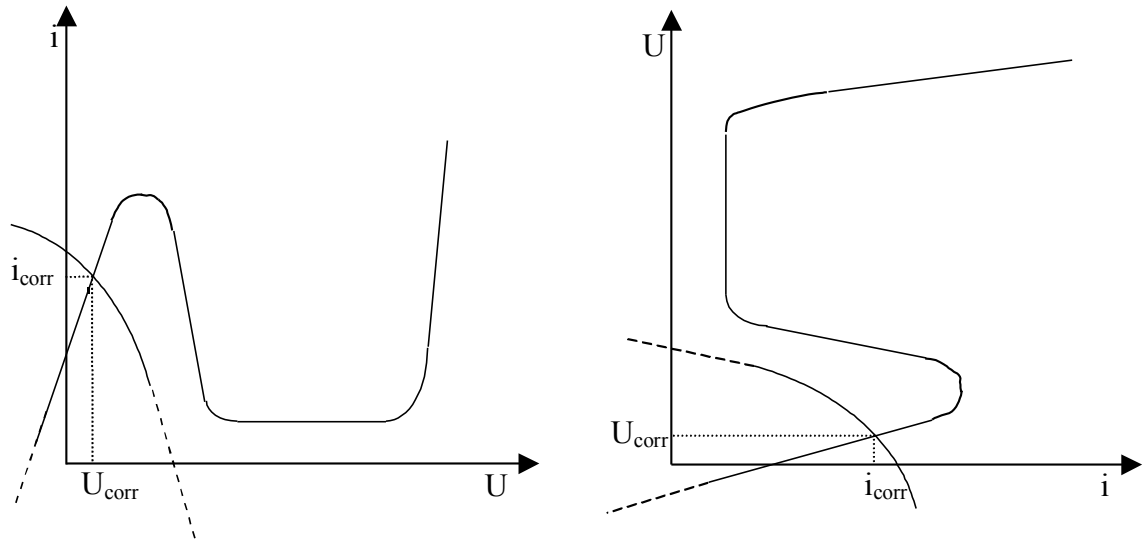


Fig.16

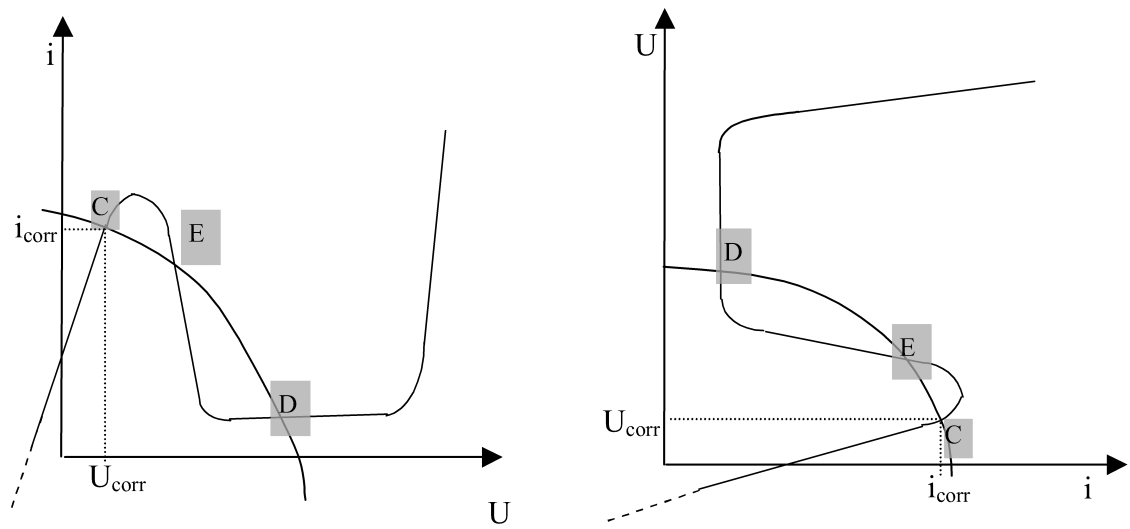


Fig. 17

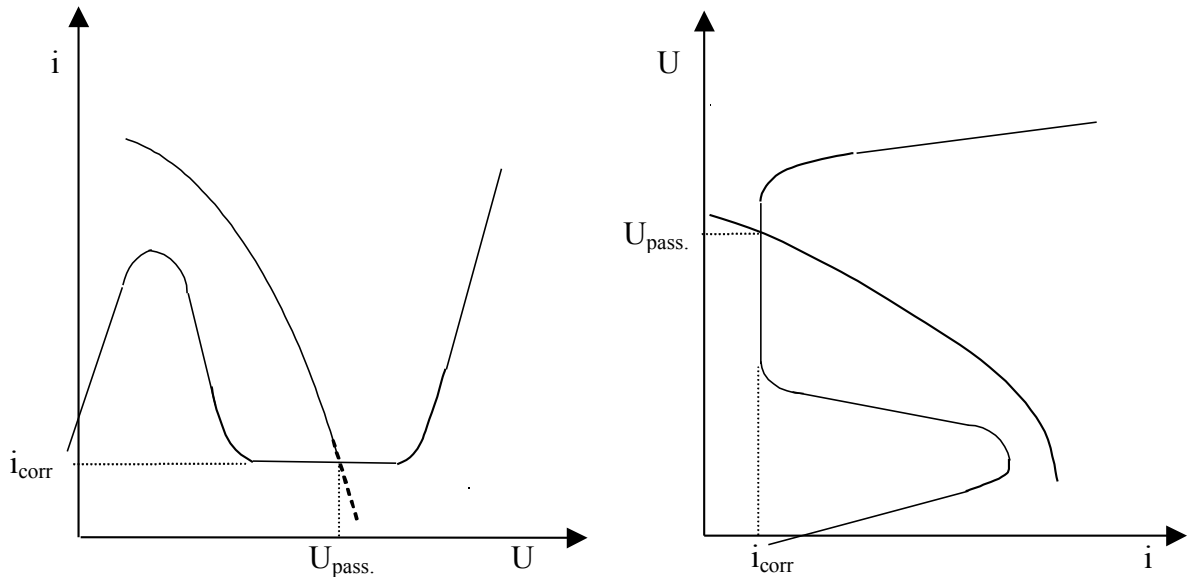


Fig.18

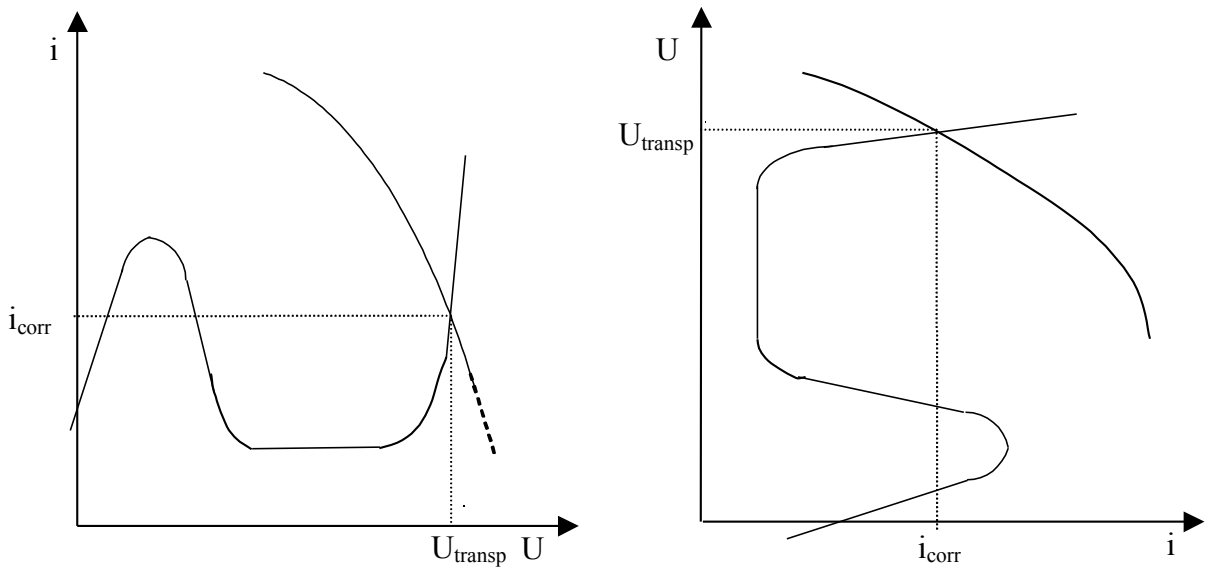


Fig.19

### III-3. Dépôts de corrosion plus ou moins « protecteurs »

Le métal reste en contact avec la solution aqueuse par des pores existant dans le dépôt de corrosion. Pour des épaisseurs de 0,01mm à parfois 10mm, les phénomènes de transport mis en jeu peuvent alors considérablement freiner ou parfois accélérer les réactions électrochimiques. Les pré- et post-réactions peuvent également modifier les caractéristiques chimiques et électrochimiques locales. Ainsi, dans le cas de certains acides faibles ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , et par extension  $\text{H}_2\text{O}$ ), l'anion précipitable ( $\text{HCO}_3^-$  ou  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$  ou  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ) est un produit de la réaction cathodique et celle-ci conduit à une augmentation du pH local



#### III-3.1. Dépôt « insoluble »

Un dépôt, formé à partir des produits de corrosion dissous, est dit « insoluble » si sa vitesse de redissolution à l'état stationnaire est notablement inférieure à la vitesse de corrosion du métal. Les réactions chimiques et électrochimiques sont tributaires de l'étape lente de diffusion en phase liquide dans les porosités du dépôt.

Si c'est la diffusion du cation métallique qui impose sa cinétique, le dépôt est très protecteur et est appelé « insoluble cationique ». Ces dépôts sont peu sensibles à l'agitation.

Si c'est la diffusion de l'anion précipitant qui impose sa cinétique, le dépôt est peu protecteur. En effet l'épuisement local de l'anion augmente la solubilité des cations ce qui entraîne des gradients élevés de concentration et donc des flux de diffusion élevés (cf. Fig. 6a). Ces dépôts n'atteignent jamais leur état stationnaire ; ils sont foisonnants.

#### III-3.2. Dépôt « soluble »

Le dépôt est dit « soluble » lorsque la vitesse de dissolution des produits de corrosion est l'essentiel de la vitesse de corrosion du métal. Ces dépôts sont moyennement protecteurs. Ils sont sensibles à l'agitation.

#### III-3.3. Dépôt conducteur

S'il existe un composé conducteur dans le dépôt, celui-ci a ses propres caractéristiques électrochimiques différentes de celles du métal. Le métal se trouve alors dans les conditions de couplage galvanique (§II-16). Il y a séparation spatiale des réactions anodique et cathodique et donc modification des caractéristiques chimiques locales. Cette modification peut éventuellement avoir des conséquences sur la stabilité du dépôt.