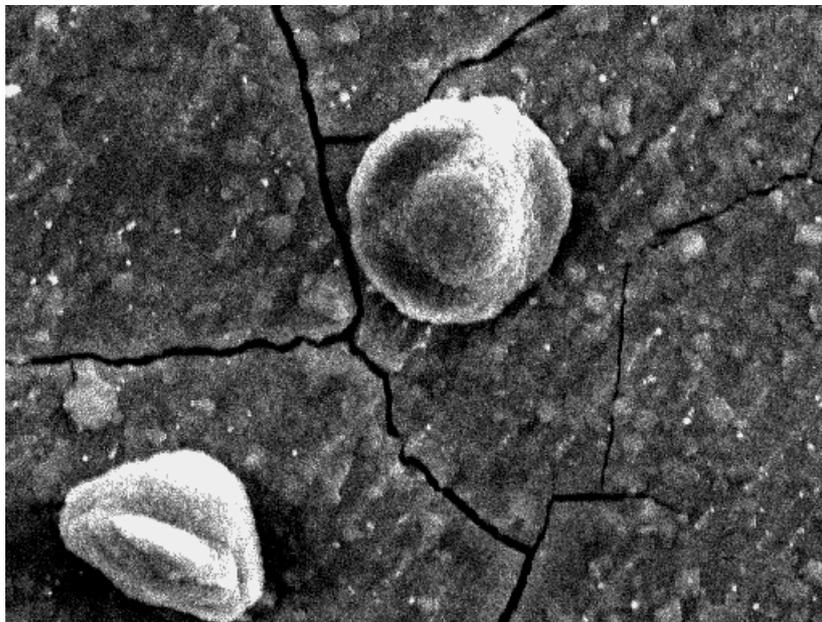


MATERIAUX METALLIQUES PHENOMENES DE CORROSION



Produits de corrosion et couche d'oxyde à la surface d'un acier

M. HÉLIE

Commissariat à l'Énergie Atomique
Service de Corrosion et du Comportement
des Matériaux dans leur Environnement

Université d'Evry - Val d'Essonne
Département Sciences des Matériaux
IUP 2 - Génie des Matériaux

"La rouille aurait un charme fou, si elle ne s'attaquait qu'aux grilles"

Maxime le Forestier

SOMMAIRE

I - RAPPELS DE METALLURGIE

1. GÉNÉRALITÉS.....	1
2. STRUCTURE CRISTALLINE DES MÉTAUX ET ALLIAGES	1
2.1 Métaux purs.....	1
2.1.1 Structure cubique centrée.....	1
2.1.2 Structure cubique faces centrées	2
2.1.3 Structure hexagonale compacte	2
2.2 Alliages métalliques	3
2.2.1 Solutions solides de substitution primaire.....	3
2.2.2 Solutions solides de substitution secondaire ou intermédiaires	3
2.2.3 Solutions solides d'insertion.....	3
2.2.4 Composés définis	4
3. DÉFAUTS DES RÉSEAUX CRISTALLINS	5
3.1 Défauts ponctuels.....	5
3.2 Défauts linéaires ou dislocations	6
3.2.1 Dislocation coin.....	6
3.2.2 Dislocation vis.....	7
4. DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE.....	8
4.1 Diagramme binaire à solubilité mutuelle complète.....	8
4.2 Diagramme binaire à solubilité limitée avec transformation eutectique.....	8
4.3 Diagramme binaire avec solution solide secondaire	10
4.4 Diagramme binaire à composé défini	10
4.5 Diagramme binaire à transformation péritectique	10
5. ACIERS ET FONTES NON ALLIÉS.....	10
5.1 Aciers industriels non alliés.....	11
5.2 Fontes industrielles non alliées	13
6. TRAITEMENTS THERMIQUES DES ACIERS	14
6.1 Les traitements de recuit	14
6.2 Le traitement de trempe.....	14
6.3 Les traitements d'amélioration	14

II - PROPRIÉTÉS ET CARACTÉRISATION DES SURFACES ET INTERFACES

1. INTRODUCTION.....	19
2. ÉNERGIE DE SURFACE D'UN MÉTAL.....	19
3. ÉNERGIE DES JOINTS DE GRAINS	20
4. ADSORPTION A LA SURFACE D'UN MATÉRIAU	21
4.1 Chaleur d'adsorption.....	21
4.2 Adsorption physique	21

4.3 Adsorption chimique.....	21
4.4 Isothermes d'adsorption	22
4.4.1 Isotherme de Langmuir	22
5. INTERFACE MÉTAL ÉLECTROLYTE.....	23
5.1 Double couche électrique.....	23
5.2 Analogie électrique de la double couche	24
5.3 Modélisation de la double couche	25
5.3.1 Modèle de Helmholtz.....	25
5.3.2 Modèle de Gouy-Chapman	25
5.3.3 Modèle de Stern	26
6. INTERFACE OXYDE SUPERFICIEL ÉLECTROLYTE.....	27
6.1 Couche de charge d'espace.....	28
6.2 Double couche à l'interface oxyde semi-conducteur électrolyte	28
7. TECHNIQUES D'ANALYSE DES SURFACES.....	29
7.1 Techniques d'analyse chimique	29
7.1.1 Analyses ESCA.....	29
7.1.2 Spectroscopie Auger.....	30
7.1.3 Analyses SIMS	30
7.1.4 Spectroscopie à Décharge Luminescente.....	31
7.1.5 Analyses EDS	31
7.2 Techniques d'analyse physique	31
7.2.1 Microscope mécanique à balayage	31
7.2.2 Microscope à effet tunnel et microscope à force atomique	31
7.2.3 Diffraction des rayons X.....	32

III - ASPECTS ÉLECTROCHIMIQUES DE LA CORROSION

1. GÉNÉRALITÉS	35
2. ENTHALPIE LIBRE D'UN COMPOSÉ CHIMIQUE - ENTHALPIE LIBRE DE RÉACTION	36
2.1 Enthalpie libre d'un composé chimique	36
2.2 Enthalpie libre d'une réaction chimique.....	36
2.3 Diagramme d'Ellingham	37
3. LA CORROSION SÈCHE.....	39
3.1 Introduction	39
3.2 Mécanisme	39
3.3 Lois de comportement.....	40
4. LA CORROSION AQUEUSE.....	40
4.1 Introduction	40
4.2 Thermodynamique électrochimique	40
4.2.1 Équation de Nernst d'une réaction d'électrode.....	40
4.2.2 Échelle des potentiels standards d'électrode	42
4.2.3 Diagrammes de Pourbaix	45
4.3 Cinétique électrochimique	48
4.3.1 Équation de Butler-Volmer	48
4.3.2 Droites de Tafel.....	50

4.3.3 Potentiel de corrosion	52
4.3.4 Résistance de polarisation.....	52
4.3.5 Réaction contrôlée par un transport de matière.....	53

IV - LES DIFFÉRENTES FORMES DE CORROSION AQUEUSE

1. INTRODUCTION.....	57
2. LA CORROSION GÉNÉRALE	57
2.1 La corrosion atmosphérique	58
2.1.1 Espèces polluantes contenues dans l'air ambiant	58
2.1.2 Humidité de l'air ambiant	59
2.1.3 Caractérisation de la corrosion atmosphérique.....	60
2.2 Mécanisme de la corrosion atmosphérique de l'acier	62
2.3 Essais de corrosion atmosphérique.....	63
2.4 Méthodes d'étude de la corrosion générale	64
2.4.1 Mesures gravimétriques.....	64
2.4.2 Mesures de résistance de polarisation.....	64
2.4.3 Impédances électrochimiques	65
3. LA CORROSION LOCALISÉE.....	66
3.1 La corrosion galvanique.....	66
3.1.1 Matériau hétérogène.....	67
3.1.2 Milieu hétérogène	68
3.1.3 Conditions physicochimiques hétérogènes.....	69
3.2 La corrosion par piqûres	69
3.3 La corrosion par effet de crevasse	72
3.4 La corrosion intergranulaire	73
3.4.1 La corrosion intergranulaire des aciers inoxydables sensibilisés	73
3.4.2 La corrosion intergranulaire des aciers inoxydables hypertrempés	75
3.5 La corrosion-érosion et la corrosion-cavitation	75
4. LES CAS PARTICULIERS DE FISSURATION SOUS CONTRAINTE	76
4.1 La corrosion sous contrainte.....	76
4.1.1 Les mécanismes de corrosion sous contrainte	77
4.1.2 Les méthodes d'étude de la corrosion sous contrainte.....	80
4.2 La fatigue-corrosion	81
4.3 La fragilisation par l'hydrogène	81
5. LA BIOCORROSION	82
5.1 La biocorrosion des aciers non alliés.....	83
5.2 La biocorrosion des aciers inoxydables	85
5.3 La biocorrosion des alliages de cuivre et d'aluminium	86

V - PROTECTION ET LUTTE CONTRE LA CORROSION

1. GÉNÉRALITÉS.....	89
2. CATÉGORIES D'ALLIAGES ET DOMAINES D'EMPLOI.....	89
2.1 Les aciers inoxydables	89
2.2 Les alliages de cuivre	90

2.3 Les alliages d'aluminium	90
2.4 Les alliages de nickel	90
2.5 Le titane	91
2.6 Les alliages de zirconium	91
3. PROTECTION PAR LA GÉOMÉTRIE DES PIÈCES.....	91
3.1 Corrosion en zone humide	91
3.2 Corrosion galvanique	92
3.3 Corrosion-érosion et corrosion-cavitation	92
3.4 Corrosion sous contrainte	93
4. EMPLOI D'INHIBITEURS DE CORROSION.....	93
4.1 Inhibiteurs anodiques ou passivants	93
4.2 Inhibiteurs cathodiques	94
4.3 Inhibiteurs organiques	95
4.4 Domaines d'emploi des inhibiteurs	95
5. UTILISATION DE REVÊTEMENTS	96
5.1 Les revêtements métalliques.....	96
5.1.1 Techniques de revêtement métallique.....	96
5.2 Les couches de conversion.....	98
5.3 Les revêtements organiques	99
5.3.1 Les peintures et vernis	99
5.3.2 Les bitumes.....	99
5.3.3 Les revêtements polymériques.....	100
5.4 Revêtements étrangers au substrat	100
6. PROTECTION ÉLECTROCHIMIQUE.....	100
6.1 La protection cathodique.....	101
6.1.1 Réalisation pratique de la protection cathodique.....	102
6.1.2 Principaux domaines d'application	103
6.2 La protection anodique.....	104
 ANNEXES	
1. OUVRAGES DE RÉFÉRENCE	105
2. CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS.....	106
3. CONSTANTES USUELLES	107

PREMIERE PARTIE

METALLURGIE

1. GÉNÉRALITÉS	1
2. STRUCTURE CRISTALLINE DES MÉTAUX ET ALLIAGES	1
2.1 Métaux purs	1
2.1.1 Structure cubique centrée	1
2.1.2 Structure cubique faces centrées	2
2.1.3 Structure hexagonale compacte	2
2.2 Alliages métalliques	3
2.2.1 Solutions solides de substitution primaire	3
2.2.2 Solutions solides de substitution secondaire ou intermédiaires	3
2.2.3 Solutions solides d'insertion	3
2.2.4 Composés définis	4
3. DÉFAUTS DES RÉSEAUX CRISTALLINS	5
3.1 Défauts ponctuels	5
3.2 Défauts linéaires ou dislocations	6
3.2.1 Dislocation coin	6
3.2.2 Dislocation vis	7
4. DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE	8
4.1 Diagramme binaire à solubilité mutuelle complète	8
4.2 Diagramme binaire à solubilité limitée avec transformation eutectique	8
4.3 Diagramme binaire avec solution solide secondaire	10
4.4 Diagramme binaire à composé défini	10
4.5 Diagramme binaire à transformation péritectique	10
5. ACIERS ET FONTES NON ALLIÉS	10
5.1 Aciers industriels non alliés	11
5.2 Fontes industrielles non alliées	13
6. TRAITEMENTS THERMIQUES DES ACIERS	14
6.1 Les traitements de recuit	14
6.2 Le traitement de trempe	14
6.3 Les traitements d'amélioration	14

1. GENERALITES

Parmi l'ensemble des substances solides que l'on rencontre dans la vie quotidienne, il en est certaines dont chacun reconnaît le caractère métallique, et que l'on appelle d'ailleurs **métaux** bien que la plupart du temps il s'agisse en fait d'alliages.

La notion de caractère métallique est liée à un certain nombre de propriétés facilement perceptibles comme l'éclat métallique, l'opacité, la bonne conductibilité thermique et électrique, l'élasticité, ou la plasticité. On pourrait, à partir de ces propriétés, élaborer une définition de l'état métallique. Toutefois, cette définition ne serait pas très scientifique et surtout non discriminante, car il est difficile de trouver une propriété qui soit commune à tous les métaux sans être partagée par aucun autre corps non métallique. Il est probable que la basicité de leurs oxydes et l'augmentation de leur résistivité électrique avec la température soient les caractéristiques les plus spécifiques aux éléments métalliques.

L'étude des matériaux métalliques passe par l'étude de leurs propriétés intrinsèques qui sont bien souvent aussi des propriétés d'utilisation. En particulier, la compréhension du comportement des métaux et de leurs alliages vis à vis des différentes formes de corrosion, et en particulier de la corrosion sous contrainte, suppose la connaissance de quelques bases fondamentales sur la structure cristalline des métaux, les diagrammes d'équilibre des alliages et les traitements thermiques qui en découlent, ainsi que sur les mécanismes divers de déformation plastique en fonction de la structure cristalline et de la température.

2. STRUCTURE CRISTALLINE DES METAUX ET ALLIAGES

2.1 Métaux purs

Le caractère essentiel de la structure cristalline des métaux est le mode d'empilement des atomes qui offre une compacité optimale. Cette dernière est définie par la coordinence N_c du réseau cristallin qui s'exprime par le nombre d'atomes tangents à un atome donné. Parmi l'ensemble des structures cristallines, seuls trois types de réseaux répondent à ce critère de compacité. Ce sont les réseaux **cubique centré (cc)**, **cubique à faces centrées (cfc)**, et **hexagonal compact (hc)**.

2.1.1 Structure cubique centrée

Les atomes sont situés aux 8 sommets d'un cube d'arête "a" (appelée paramètre du réseau), ainsi qu'au centre du cube, le diamètre des atomes étant tel que l'atome central soit tangent aux 8 atomes des sommets (Figure I - 1), ce qui donne $N_c = 8$

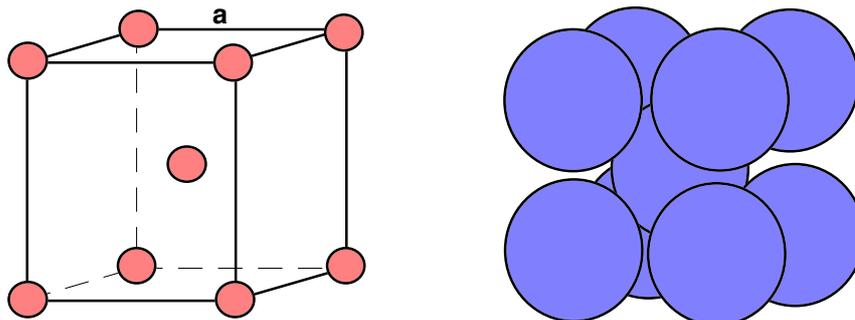


Figure I - 1 : Représentations schématiques du réseau cubique centré

Si l'on admet comme à la Figure I - 1 de représenter les atomes par des sphères de rayon r (rayon atomique), on en déduit que le paramètre de maille "a" d'un métal cubique centré est donné par $a = 4r / \sqrt{3}$. Le nombre n d'atomes par maille élémentaire de la structure cubique centrée est égal à $2 (8 / 8 + 1)$ car chaque atome occupant un des sommets du cube est commun à 8 cubes voisins.

On peut donc, à partir d'une seule maille, calculer la masse volumique ρ d'un métal cubique centré au moyen de la relation $\rho = 2 A / (N a^3)$, où A est la masse atomique de l'élément métallique et N le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$)

2.1.2 Structure cubique faces centrées

Les atomes sont situés aux 8 sommets d'un cube d'arête "a" ainsi qu'au centre des 6 faces du cube. Chaque atome situé à un sommet est tangent aux atomes occupant le centre des faces passant par ce sommet. Ces faces se répartissent en 4 faces verticales au dessus et 4 faces verticales au dessous appartenant aux 4 cubes supérieurs et aux 4 cubes inférieurs dont il constitue le sommet commun, et 4 faces horizontales dans le plan séparant ces deux séries de 4 cubes. On obtient donc pour le réseau cubique faces centrées une valeur de N_c égale à 12. Le réseau cubique faces centrées a donc un arrangement d'atomes plus dense que le réseau cubique centré, ce que confirme le nombre d'atomes par maille égal à $8 / 8 + 6 / 2 = 4$, ce qui donne pour la masse volumique $\rho = 4 A / (N a^3)$. La diagonale d'une face du cube correspond à 4 rayons atomiques soit pour le paramètre de maille : $a = 4r / \sqrt{2}$.

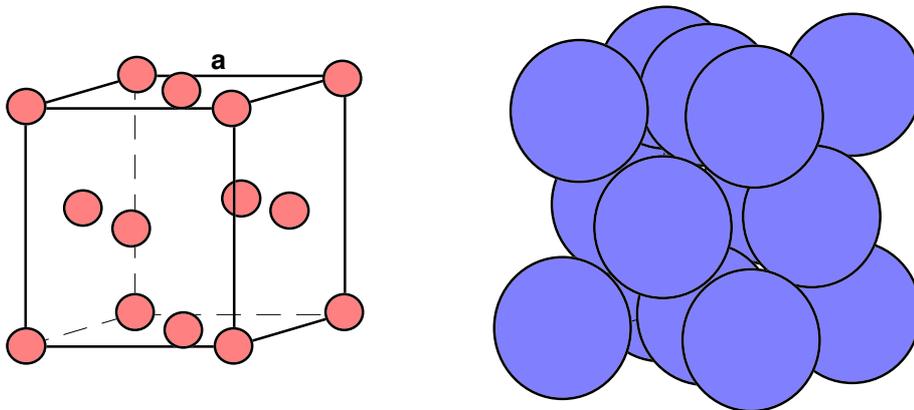


Figure I - 2 : Représentations schématiques du réseau cubique faces centrées

2.1.3 Structure hexagonale compacte

Les atomes sont situés aux 12 sommets d'un prisme droit à base hexagonale, aux centres des deux plans de base, et sur un plan intermédiaire entre les deux plans de base sur lequel se trouvent trois atomes décalés de telle sorte qu'ils soient au contact des atomes des plans de base (Figure I - 3).

Chaque atome situé sur un plan de base a pour voisins immédiats les 6 atomes situés aux sommets de l'hexagone formant ce plan, et les 2 fois 3 atomes des 2 plans intermédiaires situés au dessus et au dessous du plan de base considéré. Ces derniers contacts avec les atomes des plans intermédiaires ne sont possibles que si le rapport c/a de la hauteur "c" du prisme au paramètre de maille "a" (coté de l'hexagone) est égal à $1,633 (\sqrt{8 / 3})$.

Il existe en fait deux types de métaux à structure hexagonale compacte, ceux pour lesquels $c/a = 1,633$ et donc $N_c = 12$, et ceux pour lesquels $c/a > 1,633$ et donc $N_c = 6$.

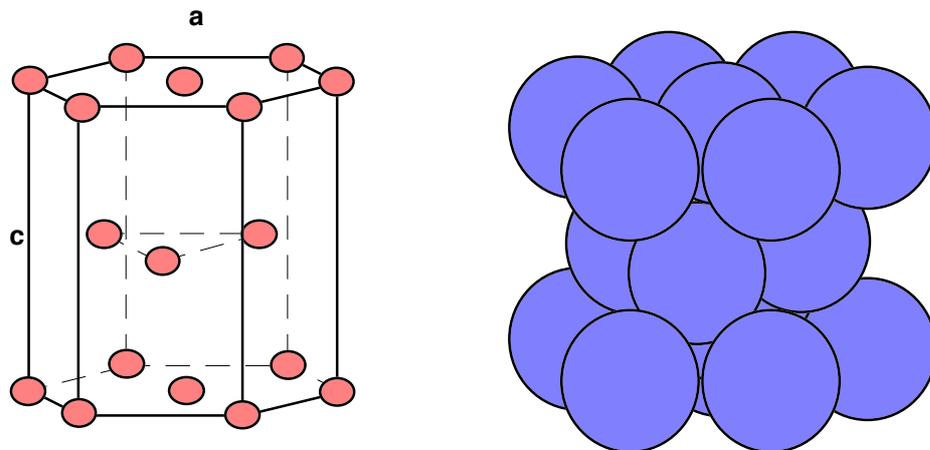


Figure 1 - 3 : Représentations schématiques du réseau hexagonal compact

2.2 Alliages métalliques

Du point de vue de leur structure cristalline, on peut répartir les alliages métalliques selon quatre types :

2.2.1 Solutions solides de substitution primaire

Lorsque les rayons atomiques du "solvant" et du "soluté" sont peu différents l'un de l'autre, en pratique $\Delta r/r_{\text{solvant}} < 15\%$ (1ère règle de Hume-Rotery), les atomes du soluté "B" remplacent un par un les atomes du solvant "A" sur son réseau propre. Si de plus les deux réseaux cristallins sont les mêmes, la substitution peut être totale. Il y a alors solubilité mutuelle complète avec variation continue du paramètre de maille en fonction de la teneur croissante en "B". Cette variation est souvent quasiment linéaire (loi de Vegard).

2.2.2 Solutions solides de substitution secondaire ou intermédiaires

le réseau cristallin de ces alliages est en général différent de celui des éléments purs "A" et "B", et leur domaine d'existence en composition se situe autour d'une valeur correspondant à un alliage de composition stoechiométrique tel que AB , AB_2 , A_2B , A_2B_3 , ou A_3B_2 .

Par exemple, dans le cas des alliages légers tels Al-Cu ou Al-Mg, les phases responsables du "durcissement structural" sont respectivement Al_2Cu et Al_3Mg_2 . Contrairement aux composés définis, ces alliages peuvent présenter des écarts à la stoechiométrie relativement importants.

2.2.3 Solutions solides d'insertion

Malgré la grande compacité des réseaux cristallins que nous venons de décrire, il existe des vides entre les sphères représentant les atomes. A condition que leur rayon atomique soit plus faible que celui des atomes constituant le réseau initial, des atomes supplémentaires peuvent venir occuper ces vides.

Il existe deux types d'insertion possibles (Figure I - 4 et Figure I - 5), l'insertion en **site tétraédrique** où l'atome inséré occupe le centre d'un tétraèdre dont les sommets sont formés par des atomes du solvant métallique, et l'insertion en **site octaédrique** où les atomes insérés occupent le centre d'un octaèdre.

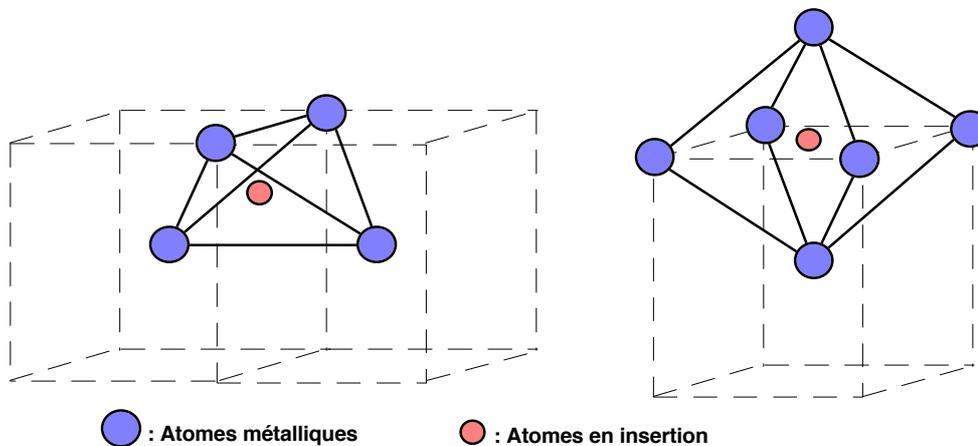


Figure I - 4 : Insertions tétraédrique et octaédrique dans le réseau cubique centré

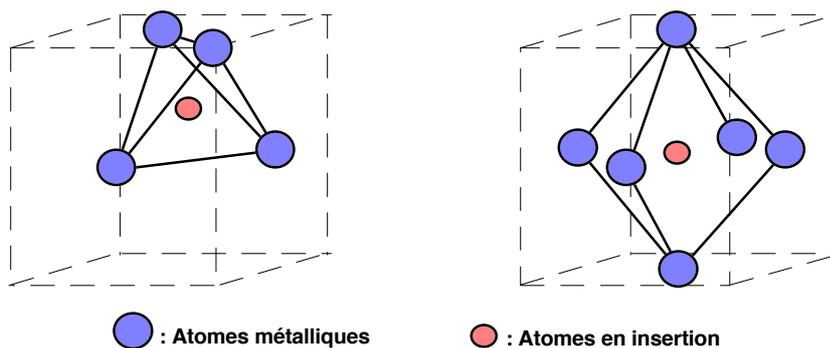


Figure I - 5 : Insertions tétraédrique et octaédrique dans le réseau cubique faces centrées

Seuls 4 éléments ont des rayons atomiques inférieurs à celui des atomes métalliques et sont donc susceptibles de s'insérer dans ces sites. Ce sont respectivement l'hydrogène, l'oxygène, le carbone et l'azote. Ces quatre éléments jouent en particulier un rôle prépondérant, même à des teneurs très faibles, dans les aciers inoxydables comme dans les aciers ordinaires.

2.2.4 Composés définis

De structure cristalline très différente de celle des métaux purs, ils se distinguent des autres types d'alliages par des liaisons interatomiques soit ioniques soit covalentes qui rappellent celles des composés définis de la chimie.

C'est le cas par exemple des carbures, des oxydes, ou des nitrures. Ainsi pour les aciers on trouvera la cémentite Fe_3C , les nitrures Fe_4N , et pour les aciers inoxydables les carbures $Cr_{23}C_6$. Ces composés peuvent en outre présenter de très faibles écarts à la stoechiométrie.

3. DEFAUTS DES RESEAUX CRISTALLINS

L'état cristallin a jusqu'ici été considéré comme un empilement parfait d'atomes régulièrement répartis selon un système propre au matériau considéré. Les cristaux métalliques sont en réalité imparfaits et présentent des défauts locaux.

Ces défauts peuvent être classés d'un point de vue géométrique en défauts ponctuels, défauts linéaires et défauts répartis sur une surface interne. Ils se séparent de plus en défauts thermodynamiquement stables et défauts thermodynamiquement instables.

Ces derniers ne peuvent par définition exister dans des conditions d'équilibre et leur présence augmente l'énergie libre du système. Au contraire, les défauts stables augmentent l'entropie (dont l'influence s'oppose à l'augmentation de l'énergie). Leur nombre est déterminé par une concentration à l'équilibre qui dépend de la température.

3.1 Défauts ponctuels

Ils peuvent se répartir en quatre catégories selon leur géométrie :

- 1) Les lacunes ponctuelles (anglais : *vacancies*)
- 2) Les atomes interstitiels
- 3) Les atomes de substitution
- 4) Les défauts ponctuels complexes

Dans un cristal à l'équilibre thermodynamique il y a toujours des noeuds du réseau inoccupés qui constituent des lacunes.

Leur nombre dépend de la température mais, lorsque l'on fait varier cette dernière, il peut s'écouler un certain temps avant que le nombre de lacunes atteigne son nouvel état d'équilibre.

Toutefois, si le nombre de lacunes est susceptible de varier, il faut en conclure que ces "vides atomiques" sont capables de migrer à l'intérieur du réseau et d'en franchir les limites.

Ce mécanisme résulte de permutations successives entre une lacune et un atome voisin qui se déplace pour la combler, comme illustré à la figure ci dessous.

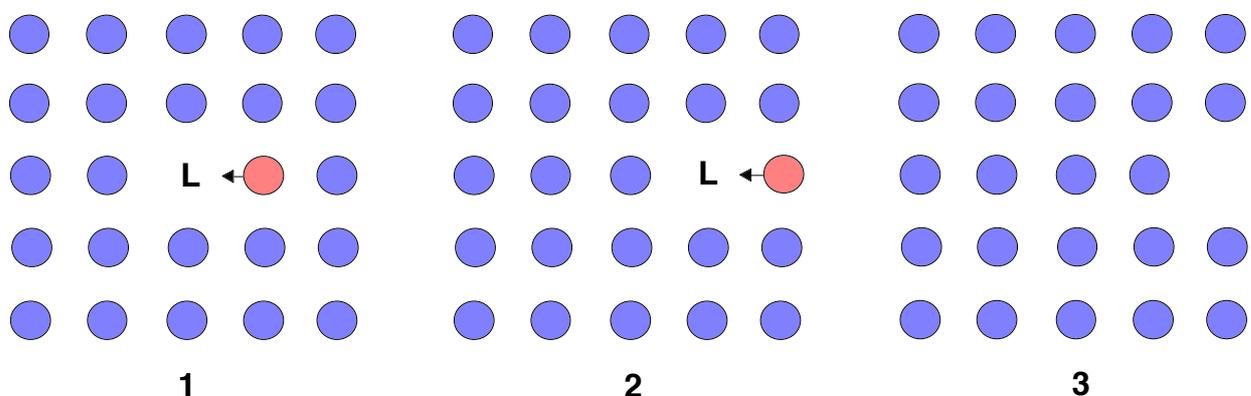


Figure I - 6 : Migration d'une lacune vers la surface par déplacements successifs d'atomes

Le second type de défaut ponctuel (atomes interstitiels) peut être représenté par le schéma de la Figure I - 7 ou l'on constate la présence d'un atome interstitiel dans la rangée L₁ qui comporte un atome de plus que la rangée L₂.

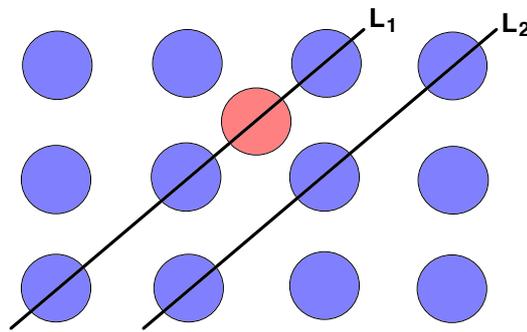


Figure I - 7 : Atome interstitiel dans un réseau

Les schémas de la Figure I - 6 et de la Figure I - 7 ne donnent en fait qu'une représentation incomplète des défauts ponctuels considérés car les imperfections correspondantes ne se limitent pas à une rangée atomique ou à un plan mais se font ressentir dans les plans voisins et affectent ainsi un certain volume. Chaque atome interstitiel en particulier provoque une déformation du réseau dans son voisinage. Une déformation analogue, mais de moindre importance, est causée par le troisième type de défaut ponctuel, à savoir la présence d'un atome étranger substitué à un atome du métal considéré (atome de substitution). Le quatrième type de défaut évoqué (défaut ponctuel complexe) est constitué par l'accumulation de deux défauts, par exemple lacune + atome interstitiel.

3.2 Défauts linéaires ou dislocations

3.2.1 Dislocation coin

La Figure I - 8.a représente un empilement atomique dans lequel on observe distinctement une imperfection. On remarque que cet empilement défectueux peut être déformé jusqu'à former un empilement correct (Figure I - 8.b) par un glissement représenté par le vecteur \vec{b} des rangées d'atomes situées à droite de A. Cette imperfection linéaire est appelée **dislocation coin** et représente la frontière séparant la zone ayant glissé de celle n'ayant pas encore glissé. La ligne passant par A et perpendiculaire au plan de la figure est appelée **ligne** ou **axe de dislocation**. Le vecteur \vec{b} représentant la grandeur et la direction du glissement (perpendiculaire à la ligne de dislocation dans le cas d'une dislocation coin) est le **vecteur de Burgers** de la dislocation.

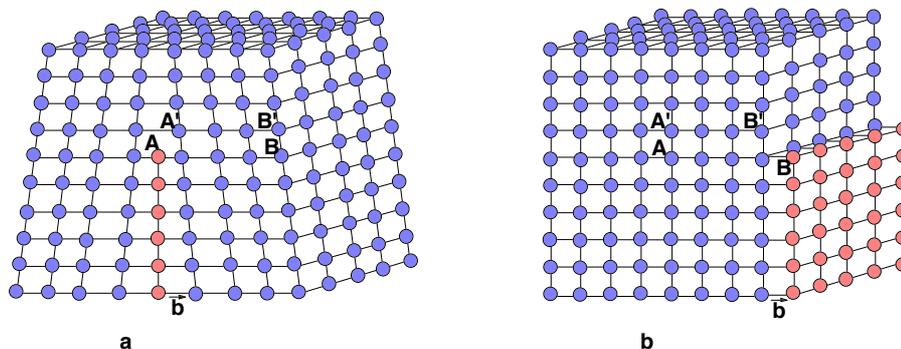


Figure I - 8 : Dislocation coin

3.2.2 Dislocation vis

Il existe une deuxième espèce de dislocation appelée **dislocation vis** et caractérisée par un vecteur de Burgers parallèle à la ligne de dislocation AD (Figure I - 9.b).

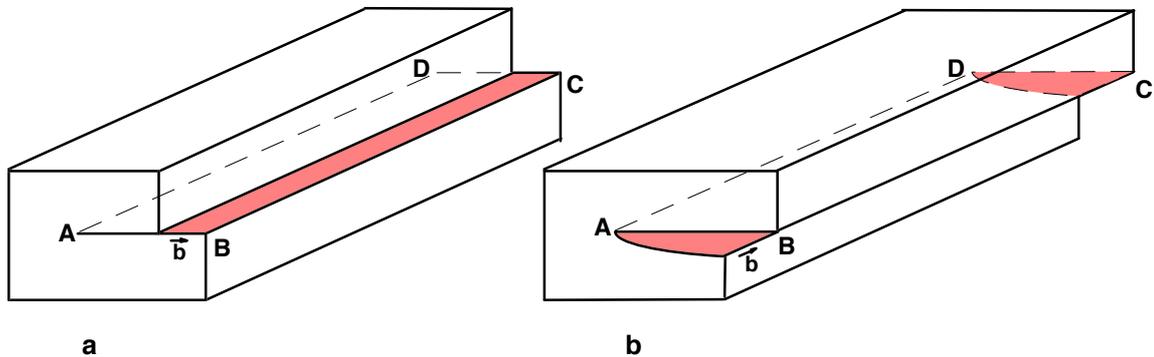


Figure I - 9 : Dislocation coin (a) et dislocation vis (b)

Dans ce cas, le glissement se produit perpendiculairement au plan de la figure de telle sorte qu'entre les droites AD et BC les plans réticulaires sont décalés d'une distance égale au paramètre de maille.

Une dislocation simple, soit en coin soit en vis, ne peut finir seule à l'intérieur du cristal. Soit elle en atteint la surface, soit elle s'enchaîne à une autre dislocation. On peut alors, par enchaînement de plusieurs dislocations, aboutir à l'intérieur du cristal à la formation d'une **boucle de dislocation** comme représenté à la Figure I - 10.

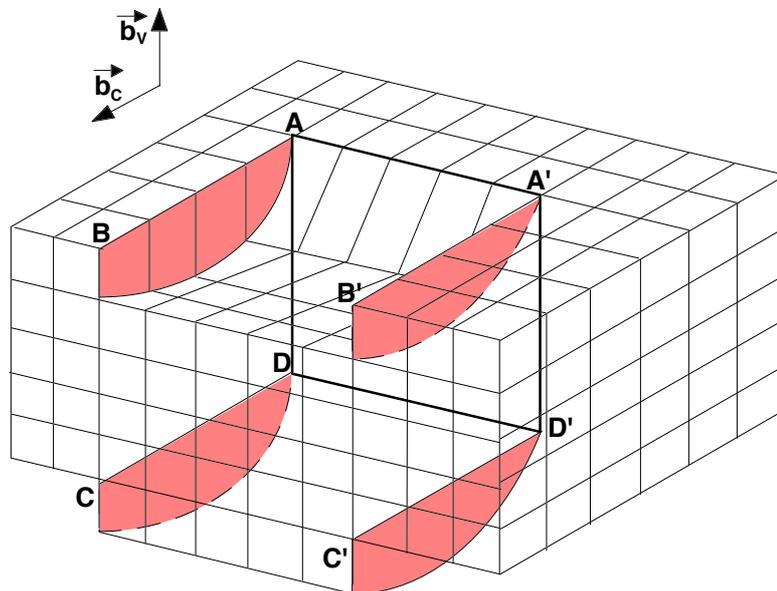


Figure I - 10 : Représentation schématique d'une boucle de dislocation

Sur ce schéma on a successivement une dislocation vis de ligne DA et de vecteur $-\vec{b}_v$, une dislocation coin de ligne AA' et de vecteur \vec{b}_c , une dislocation vis de ligne A'D' et de vecteur \vec{b}_v , et une dislocation coin de ligne DD' et de vecteur $-\vec{b}_c$.

Les dislocations vis et coin ne sont que les cas extrêmes d'une dislocation plus générale dont la ligne et le vecteur forment un angle quelconque.

4. DIAGRAMMES D'EQUILIBRE

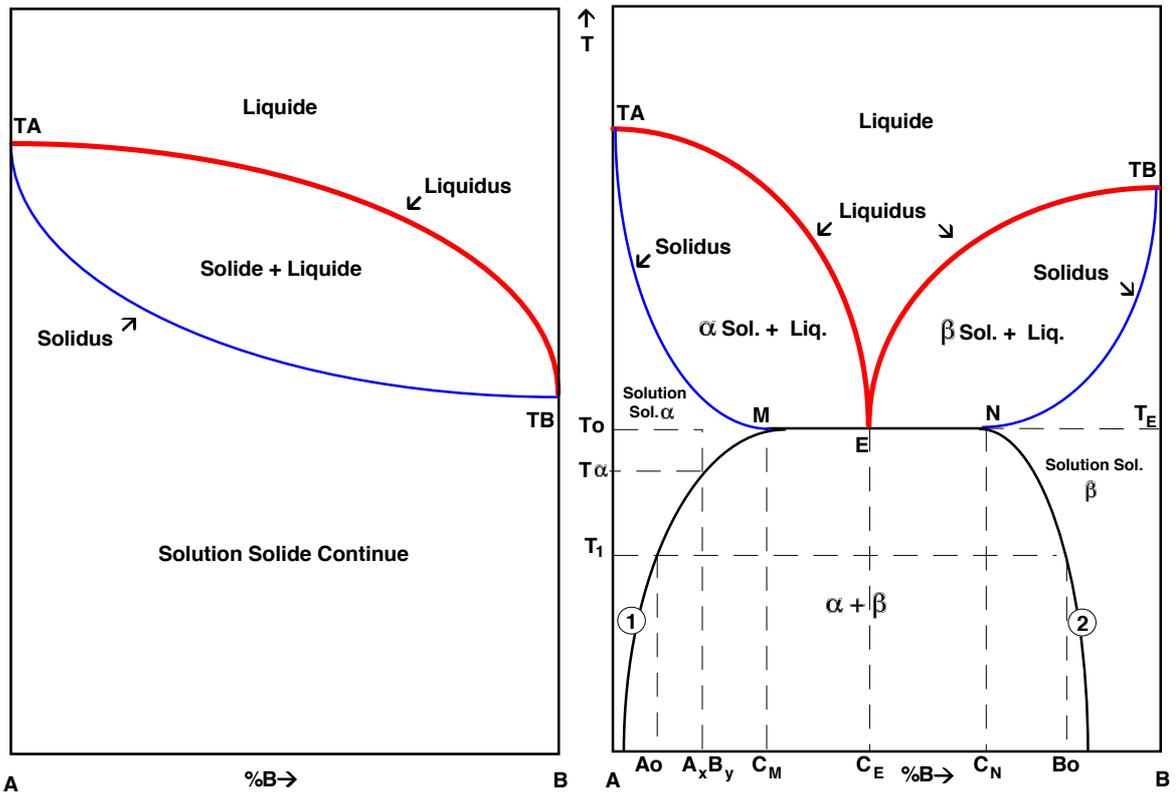
Quel que soit le type d'alliage, la solubilité de l'élément "B" dans le métal "A" va dépendre de la température. Les diagrammes d'équilibre ont pour objet de définir, en fonction de cette dernière, l'état physique liquide, solide, ou solide + liquide de l'alliage dans des conditions où la cinétique de transformation est suffisamment lente pour qu'à chaque instant soit réalisé l'équilibre thermodynamique. Ces diagrammes ne donnent donc pas d'information directe sur les transformations de phase susceptibles d'intervenir lors d'une variation rapide de la température. C'est le cas de la trempe des alliages Al-Cu qui donne naissance à des solutions solides de substitution métastables sursaturées en cuivre dont l'évolution par formation d'amas riches en cuivre (zones de Guinier-Preston) provoque le durcissement structural. 5 types de diagrammes "binaires" (à deux composants) peuvent être associés aux 4 types d'alliages décrits au § 2.2, deux diagrammes correspondant aux solutions solides de substitution primaire selon que la solubilité est ou n'est pas complète.

4.1 Diagramme binaire à solubilité mutuelle complète (Figure I - 11.a)

Ce diagramme est caractérisé par un "fuseau de solidification" délimité par deux courbes correspondant l'une au début de solidification (liquidus) et l'autre à la fin de solidification (solidus). Ces deux courbes aboutissent aux températures T_A et T_B qui correspondent aux températures de solidification (ou de fusion) des deux métaux purs. Le fuseau compris entre le liquidus et le solidus correspond à la coexistence de deux phases constituées l'une par un liquide et l'autre par des cristaux formés par une solution solide de substitution de structure cristalline identique à celle des métaux A et B.

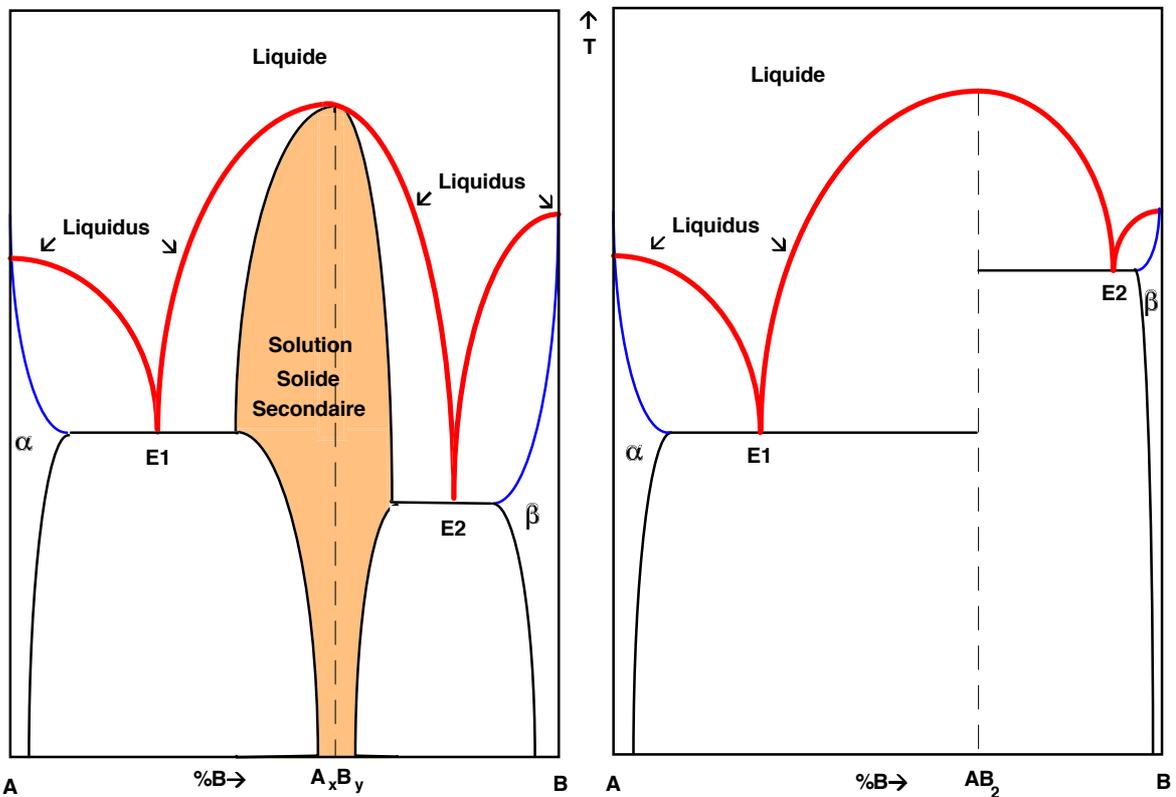
4.2 Diagramme binaire à solubilité limitée avec transformation eutectique (Figure I - 11.b)

Aux extrémités de ce diagramme existent deux domaines limités en composition et en température par les courbes ① et ② correspondant à des solutions solides de substitution primaires, l'une de B dans A (solution solide α) ayant la structure de A, et l'autre de A dans B (solution solide β) ayant la structure de B. Si l'on s'intéresse par exemple à un alliage de composition A_xB_y à l'état solide, à la température T_0 il se présente sous la forme d'une seule phase formée par la solution solide α . Lorsque la température diminue pour atteindre la valeur T_1 , le maximum de solubilité du métal B dans A est franchi lors du passage par la température T_α et l'alliage présente alors deux phases. L'une, majoritaire, est formée par la solution solide α de composition définie par le point A_0 et l'autre, riche en B, est formée par la solution solide β et de composition définie par le point B_0 . Cette seconde phase précipite en général aux joints de grains de la solution solide α . Les points M et N correspondent aux extrémités d'un palier horizontal dit de transformation eutectique passant par le point d'eutexie E où se rejoignent les deux liquidus partant des points de fusion des métaux purs A et B. L'alliage de composition C_E dénommé "eutectique" est caractérisé par une température de solidification constante comme les métaux purs, et présente une microstructure caractéristique constitué par des lamelles alternées des phases α et β de compositions respectives correspondant aux points M et N du palier eutectique. Cette constance du point de solidification est explicable par la **règle des phases** ou **règle de la variance V** qui, à pression atmosphérique constante, s'exprime par $V = C + 1 - \varphi$, ou C est le nombre de constituants de l'alliage (2) et φ le nombre de phases distinctes par leur état physique ou leur composition. Pour l'alliage C_E à T_E trois phases de compositions C_E (liquide), C_M et C_N (solides) coexistent, la variance est donc nulle et le système n'ayant plus de degré de liberté la température est parfaitement déterminée.



a) : Solubilité mutuelle complète

b) : Solubilité partielle



c) : Solution Solide Secondaire

d) : Composé Défini AB_2

Figure I - 11 : Diagrammes d'alliages binaires A B

4.3 Diagramme binaire avec solution solide secondaire (Figure I - 11.c)

La courbe du liquidus présente un ou plusieurs maxima correspondant en général à des compositions définies telles que AB, A₂B, AB₂, etc. Autour de ces compositions existent des intervalles correspondant à des alliages monophasés de structure cristalline en général différente de celle de A et B, d'où le nom de solutions solides secondaires ou intermédiaires.

Si par exemple le maximum correspond à la composition A₂B, Les solutions solides secondaires situées autour de ce maximum (zone grisée) auront des compositions correspondant à gauche à A₂B_{1-x} et à droite à A_{2-x}B, notées A_xB_y sur le diagramme, et présentant donc des écarts à la stoechiométrie.

Suivant les alliages, le domaine d'existence de la solution secondaire peut atteindre de un à plusieurs %. De part et d'autre d'un maximum se trouvent de plus deux domaines de transformation eutectique E₁ et E₂.

4.4 Diagramme binaire à composé défini (Figure I - 11.d)

La courbe de liquidus présente aussi un ou plusieurs maxima correspondant à des compositions définies, mais contrairement au cas précédent l'écart à la composition stoechiométrique est très réduit. Ces composés sont appelés **intermétalliques** si A et B sont des métaux et ont une liaison de type ionique ou covalente qui définit leur structure cristalline.

Par exemple, beaucoup de composés répondant à la formule AB ont une structure de type NaCl avec alternance des atomes A et B sur un réseau cubique à faces centrées. C'est le cas des carbures TiC et NbC qui jouent un rôle important dans les aciers inoxydables.

4.5 Diagramme binaire à transformation péritectique

Dans certains alliages la solidification s'effectuant par une transformation invariante entre trois phases comme dans le cas de la transformation eutectique peut conduire à une microstructure de l'alliage solidifié complètement différente. Cette transformation, dite **péritectique**, peut se définir par :



La solidification débute par la formation des cristaux α . Lorsque la température décroît, le nombre de ces cristaux augmente et le liquide résiduel s'enrichit en composé B. Lorsqu'une teneur critique est atteinte, le liquide transforme les cristaux α en cristaux β .

C'est le cas par exemple des aciers dont la teneur en carbone est inférieure à 0,5% pour lesquels la solidification se termine par une réaction péritectique à 1495°C conduisant à la formation de ferrite δ (Figure I - 12).

5. ACIERS ET FONTES NON ALLIÉS

Les aciers et les fontes non alliés industriels contiennent, du fait de leur mode d'élaboration, d'autres éléments que le fer et le carbone. Ces éléments sont principalement Mn, Si, P, S, Cu, N, O...qui peuvent influencer parfois de manière prépondérante sur les propriétés mécaniques de ces alliages. Cependant, il est commode d'utiliser, pour décrire qualitativement la constitution de ces alliages, les diagrammes d'équilibre Fe-C. Ceci est valable lorsque les vitesses de refroidissement sont suffisamment faibles pour que la nature des constituants ne soit pas

différentes de celle de l'équilibre. A partir de ces diagrammes, des distinctions peuvent être faites permettant de séparer les alliages Fe – C en différentes familles.

Une première distinction concerne les **aciers et fontes à cémentite** (ou blanches) d'une part , et les **fontes à graphite** (ou grises) d'autre part. Pour les aciers et les fontes blanches, les conditions sont telles que les transformations à partir de l'état liquide sont décrites uniquement par le diagramme métastable de la Figure I - 12. Dans ces alliages, la phase riche en carbone est uniquement la **cémentite Fe₃C**. Pour les fontes à graphite, les conditions sont telles que la solidification à lieu selon un diagramme légèrement différent de celui de la Figure I - 12, appelé diagramme stable, et conduisant à la précipitation du carbone sous forme de **graphite C_{gr}** au lieu de cémentite à partir de 1150 ° C. Lorsque le refroidissement se poursuit, une transition vers le diagramme métastable de la Figure I - 12 se produit et l'on assiste à la précipitation de la cémentite. Dans les fontes grises, les phases riches en carbone sont donc Fe₃C et C_{gr} présentes simultanément et en proportions variables selon les cas.

Une deuxième distinction peut être faite entre les aciers et les fontes à cémentite : du point de vue métallurgique, les aciers sont caractérisés par la non intervention de la transformation eutectique. Leur teneur en carbone est donc limitée par celle du point B de la Figure I - 12., soit un maximum de 2%, tel que défini par la norme NF A 02-025.

Tous les aciers (alliages Fe - C de teneur en carbone inférieure à 2%) parcourent lors de leur refroidissement le domaine de la phase γ et se composent alors d' un seul constituant, **austénite** (du nom de Sir Roberts Austin). Tous les constituants observables à température ambiante résultent donc de la transformation de cette austénite. Le diagramme de la Figure I - 12 montre que l' on peut considérer deux phénomènes, la diminution de la solubilité du carbone dans l' austénite lorsque la température décroît (courbe AE₂), et la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ (courbe BE₂).

Ces transformations se produisant à l' état solide, le système met beaucoup de temps à atteindre l' équilibre et la diffusion y joue un rôle primordial. Lorsque l' austénite a une teneur en carbone supérieure à 0,85%, la **cémentite** Fe₃C précipite aux joints de grains de l' austénite selon la ligne BE₂. L' austénite contenant moins de 0,85% de carbone se transforme selon la réaction $\gamma \rightarrow \alpha$ dès que la ligne AE₂ est atteinte. La phase α obtenue est appelée **ferrite**. Au point E₂, il y a précipitation simultanée de ferrite et de cémentite formant un constituant complexe dénommé **perlite**. Si la vitesse de refroidissement est très élevée, la formation de perlite peut être plus ou moins empêchée et la transformation se produit alors sans diffusion de carbone avec cisaillement du réseau cristallin. Quand la teneur en carbone dépasse une certaine limite, le réseau cubique centré se change en réseau tétragonal et il y a alors formation de **martensite**.

5.1 Aciers industriels non alliés

Comme nous venons de le voir, ce sont des alliages fer – carbone à moins de 2% de carbone (en pratique moins de 1,5 %) dans lesquels les teneurs des autres éléments sont inférieures à des limites fixées par la norme NF A 02-025. Le Tableau I - 1 ci dessous donne la composition typique d'un acier de type XC38 :

Elément	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	Fe
% masse	0,36	0,66	0,27	0,02	0,015	0,02	0,21	0,02	0,22	0,06	bal.

Tableau I - 1 : Analyse chimique typique d'un acier XC38

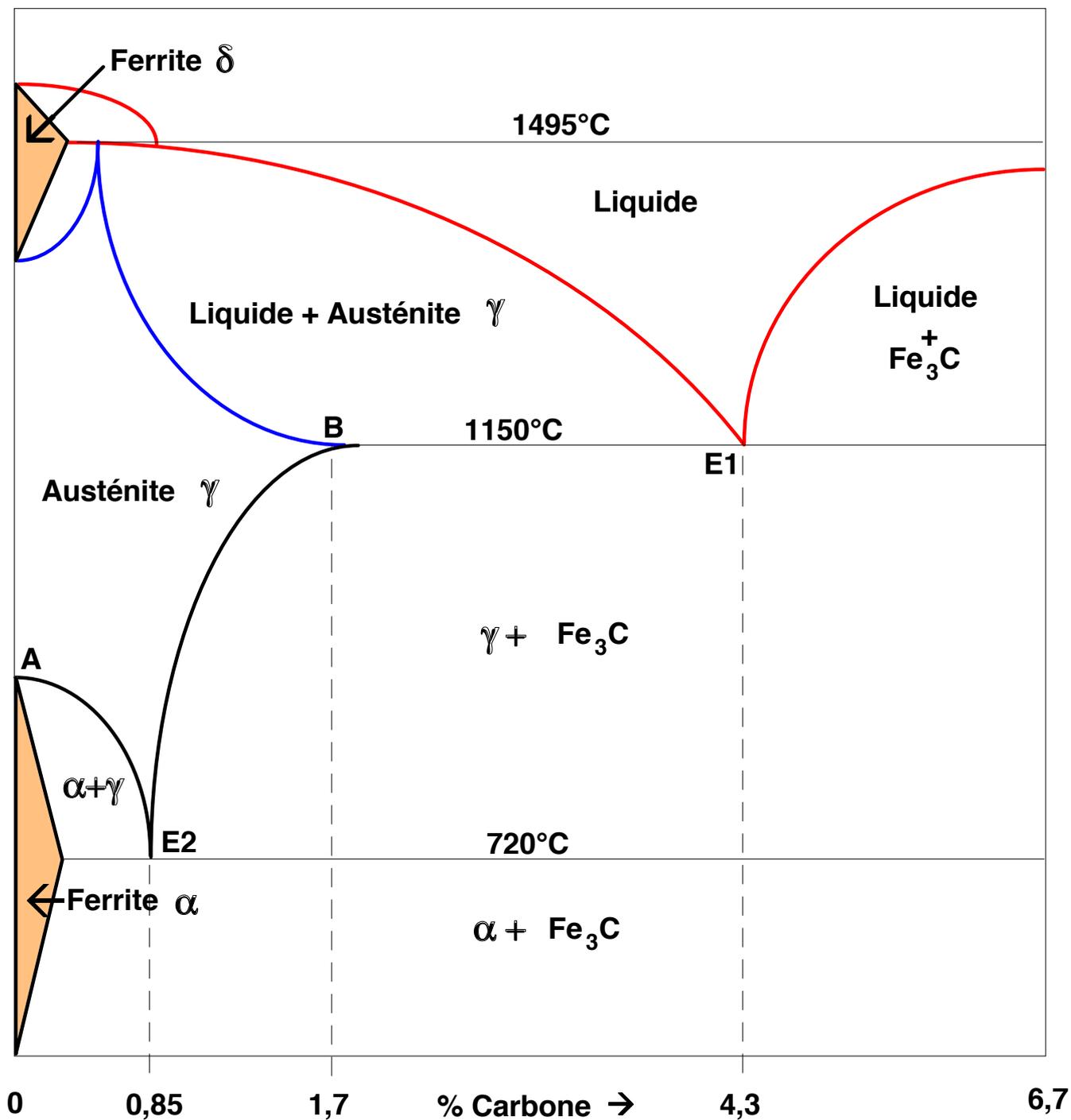


Figure I - 12 : Diagramme d'équilibre Fer – Carbone métastable à cémentite

On constate que les teneurs en éléments normaux d'élaboration (Mn, Si, P, Cu, Al, ainsi que N et O, présents à quelques 10^{-3} %) sont relativement faibles. Ils se trouvent soit sous la forme de solution solides (P, Si, Mn) soit en combinaison dans des inclusions (MnS, FeS, SiO₂, FeO, Al₂O₃...). Comme que nous l'avons déjà signalé, et malgré leur faibles teneurs, ces éléments "résiduels" affectent notablement les propriétés mécaniques de l'alliage. Ainsi :

- Le phosphore diminue la ductilité et la ténacité. Sa ségrégation aux joints de grains, ainsi que celle de Sn, Sb, ou As, est la principale cause de la fragilité de revenu (Cf. § 6.3) de certains aciers ;
- Le soufre, sous la forme d'inclusions allongées de MnS, diminue les propriétés selon le sens travers court de certains produits ;
- L'azote diminue lui aussi la ductilité et la ténacité. Sa migration intersticielle vers le cœur des dislocations peut conduire au vieillissement de certains aciers à température ambiante.

5.2 Fontes industrielles non alliées

Les fontes, dont la teneur en carbone est supérieure à celle du point B de la Figure I - 12, sont caractérisées par une transformation eutectique qui leur confère une aptitude particulière au moulage. Dans les fontes, les teneurs en éléments normaux d'élaboration Mn, Si, P, S, sont en général nettement plus importantes que dans les aciers. De ce fait, la description de leurs transformations à l'aide du diagramme Fe - C est encore plus approximative. Toutefois, ce dernier permet quand même de dégager l'essentiel de leurs propriétés constitutives.

La constitution d'une fonte ne dépend pas uniquement de sa teneur en carbone. Ainsi que nous l'avons vu précédemment, à partir d'une même coulée on pourra obtenir une fonte blanche (fonte à cémentite) ou une fonte grise (cémentite + graphite), en fonction notamment de la vitesse de refroidissement : Plus cette dernière (liée à la nature de la paroi du moule et à la massivité de la pièce) est lente, plus la graphitisation sera aisée.

De plus, les éléments normaux d'élaboration, en teneur non négligeable, vont eux aussi intervenir dans la constitution de la fonte : le manganèse, qui tend à piéger le carbone sous la forme de carbures plus stables que Fe₃C est un élément antigraphitisant, alors que le silicium favorise la graphitisation.

L'examen des diagrammes ternaires Fe - C - Si et Fe - C - P montre de plus que le silicium et le phosphore conduisent à une diminution de la teneur en carbone correspondant à l'eutectique (déplacement vers la gauche du point B de la Figure I - 12). En d'autres termes, ces éléments d'additions permettent d'obtenir la transformation eutectique pour une teneur en carbone inférieure à 2%. Afin de pouvoir tenir compte de l'influence de ces éléments d'addition tout en ne se référant qu'au diagramme binaire Fe - C, on a introduit et normalisé la notion de **carbone équivalent** définie par :

$$\%C_{\text{éq}} = \%C + \frac{1}{3} (\%Si + \%P)$$

Il convient toutefois de limiter les teneurs en C et Si pour éviter les structures ferritiques à graphite grossier. La teneur en carbone doit cependant être au moins égale à environ 3%, car en dessous de cette valeur l'intervalle de solidification devient trop important et la coulabilité diminue.

6. TRAITEMENTS THERMIQUES DES ACIERS

Les traitements thermiques des aciers consistent à mettre en application les nombreux changements structuraux qui peuvent découler des transformations de phase ainsi que des phénomènes de recristallisation et de diffusion. On peut les subdiviser en trois groupes :

- 1) Les recuits ;
- 2) Les trempes ;
- 3) Les traitements d'amélioration (revenus).

6.1 Les traitements de recuit

Suivant le but recherché, on distingue le recuit de diffusion, le recuit d'adoucissement, le recuit de normalisation et le recuit de détente.

Le recuit de diffusion a pour but de diminuer l'hétérogénéité chimique résultant de ségrégations produites au cours de la solidification de l'acier. Comme la vitesse de diffusion est une fonction croissante de la température, ce type de recuit se fera à la température la plus élevée possible. Le résultat obtenu dépendra de la vitesse de diffusion des éléments, des différences de concentration et des distances de diffusion. Les hétérogénéités dues à la précipitation au cours du refroidissement de phases solides insolubles ne seront pas éliminées par un tel traitement.

Le recuit d'adoucissement a pour objet de conférer à l'acier la structure correspondant à la dureté minimale, par exemple des carbures globulaires dans une matrice de ferrite. On obtiendra ainsi les meilleures conditions pour le formage par pliage, laminage à froid et, dans le cas des aciers à plus de 0,5% de carbone, la meilleure usinabilité.

Le recuit de normalisation (ou perlitisation) a pour but de produire une structure à grains fins régulièrement répartis dans un acier perlitique. On élimine ainsi les hétérogénéités mécaniques et cristallographiques qui proviennent du laminage ou de l'hétérogénéité du grain caractérisant l'état brut de coulée.

Le recuit de détente est destiné à supprimer les contraintes produites par la solidification, le refroidissement, la déformation à froid ou des traitements thermiques spécifiques. Ce traitement s'effectue donc toujours à une température inférieure à 720° C (voir Figure I - 12). Le résultat est fonction de la température choisie qui peut être très variable et de la durée de maintien.

6.2 Le traitement de trempe

La trempe d'un acier consiste en un refroidissement rapide à partir du domaine austénitique afin d'éviter la formation de constituants intermédiaires et de faire apparaître la martensite. On cherche généralement dans ce cas à obtenir la dureté maximale pour la nuance d'acier considérée. Lorsque l'on désire une dureté moindre, il est possible de jouer sur la vitesse de refroidissement en modifiant la nature du bain de trempe (l'huile par exemple a un pouvoir refroidisseur inférieur à celui de l'eau).

6.3 Les traitements d'amélioration

Ce sont des traitements spécifiques visant à conférer à l'acier les meilleures propriétés mécaniques pour une application déterminée. Comme en général la meilleure résistance correspond à la structure la plus fine et la plus homogène, ces traitements auront d'abord pour

but d'affiner la structure de l'acier, c'est à dire non seulement d'affiner le grain mais aussi d'obtenir la plus fine dispersion des carbures dans la ferrite.

DEUXIEME PARTIE

PROPRIETES ET CARACTERISATION DES SURFACES ET INTERFACES

1. INTRODUCTION	19
2. ÉNERGIE DE SURFACE D'UN MÉTAL	19
3. ÉNERGIE DES JOINTS DE GRAINS	20
4. ADSORPTION A LA SURFACE D'UN MATÉRIAU.....	21
4.1 Chaleur d'adsorption.....	21
4.2 Adsorption physique	21
4.3 Adsorption chimique	21
4.4 Isothermes d'adsorption.....	22
4.4.1 Isotherme de Langmuir	22
5. INTERFACE MÉTAL ÉLECTROLYTE.....	23
5.1 Double couche électrique	23
5.2 Analogie électrique de la double couche.....	24
5.3 Modélisation de la double couche	25
5.3.1 Modèle de Helmholtz	25
5.3.2 Modèle de Gouy-Chapman.....	25
5.3.3 Modèle de Stern	26
6. INTERFACE OXYDE SUPERFICIEL ÉLECTROLYTE.....	27
6.1 Couche de charge d'espace	28
6.2 Double couche à l'interface oxyde semi-conducteur électrolyte	28
7. TECHNIQUES D'ANALYSE DES SURFACES.....	29
7.1 Techniques d'analyse chimique.....	29
7.1.1 Analyses ESCA	29
7.1.2 Spectroscopie Auger	30
7.1.3 Analyses SIMS	30
7.1.4 Spectroscopie à Décharge Luminescente	31
7.1.5 Analyses EDS.....	31
7.2 Techniques d'analyse physique.....	31
7.2.1 Microscope mécanique à balayage	31
7.2.2 Microscope à effet tunnel et microscope à force atomique.....	31
7.2.3 Diffraction des rayons X	32

1. INTRODUCTION

Nous avons vu au chapitre précédent que les métaux et alliages sont organisés sur la base d'une structure cristalline pour laquelle la répartition des atomes correspond à la répétition d'un motif géométrique constituant la maille du réseau.

Cette organisation n'est toutefois représentative que des atomes situés à l'intérieur du matériau et dans un environnement "idéal". Outre les défauts de structure évoqués au chapitre précédent, il est évident que le motif cristallin ne peut se répéter à l'infini. Il subit notamment une discontinuité lorsque l'on atteint la surface extérieure du matériau, ou lorsque l'on franchit un joint de grains à l'intérieur du métal. L'énergie d'un atome dépendant du nombre d'atomes qui l'entourent, ces discontinuités vont se traduire par des variations d'énergie soit à la surface, soit aux joints de grains du matériau.

2. ENERGIE DE SURFACE D'UN METAL

Augmenter la surface d'un corps solide ou liquide d'un incrément $\Delta\Sigma$ revient à déplacer un certain nombre d'atomes de la masse vers la surface. Les atomes situés à la surface étant moins liés que ceux se trouvant dans la masse du corps considéré, cette opération se traduit par une augmentation de l'énergie libre du matériau selon la relation :

$$\Delta G = \lambda_s \Delta\Sigma \quad [1]$$

Où λ_s représente l'énergie de surface du matériau et ΔG l'augmentation d'énergie libre.

Une estimation de l'énergie de surface peut être faite en considérant qu'elle correspond à la différence d'énergie due au nombre de liaisons plus faible des atomes de surface par rapport aux atomes de la masse.

Si l'on considère le cas d'un métal de structure cubique à faces centrées (cfc), nous avons vu au chapitre précédent que chaque atome idéalement situé dans la masse (c'est à dire appartenant à une maille complètement entourée par d'autres mailles) possède 12 voisins proches ($N_{cfc} = 12$).

Le nombre de proches voisins d'un atome situé sur la surface va quant à lui dépendre de l'orientation cristallographique de la portion de surface qui le contient. Pour la structure cfc, il y a trois arrangements possibles des atomes de surface correspondant respectivement aux plans cristallographiques d'indices [100], [110], et [111]. Ces trois cas sont schématisés à la Figure II - 1 ci dessous.

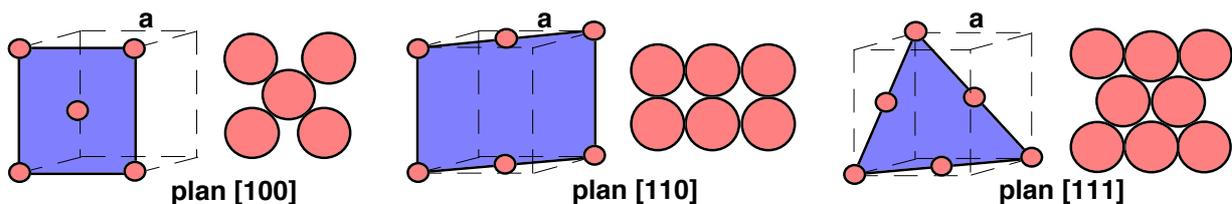


Figure II - 1 : Arrangements possibles des atomes de surface dans le réseau cfc

Pour une surface [100] le nombre n de plus proches voisins d'un atome vaut 6, il est de 8 pour une surface [110], et de 9 pour une surface [111].

Si l'on estime que l'énergie de liaison entre deux atomes est de l'ordre de 500 kJ/mol (énergie de sublimation) et que la taille des atomes est telle que l'on ait une valeur moyenne d'environ 10^{19} atomes/m² (soit $0,17 \cdot 10^{-4}$ mole), on obtient pour l'énergie de surface λ_s :

$$\lambda_s \text{ (en J/m}^2\text{)} = (500 \cdot 10^3) (0,17 \cdot 10^{-4}) (12-n)/12 \quad [2]$$

Soit par exemple pour une surface [111], $n = 9$ et $\lambda_s \approx 2 \text{ J/m}^2$

D'après la représentation simple de la relation [2], on voit que suivant l'orientation cristalline de la surface, la valeur de λ_s sera telle que $\lambda_s [111] < \lambda_s [110] < \lambda_s [100]$. Les surfaces d'orientation [111] qui présentent la compacité maximale sont donc les plus stables thermodynamiquement.

3. ENERGIE DES JOINTS DE GRAINS

Les joints de grains, interface entre deux grains du matériau, induisent une discontinuité dans l'arrangement cristallin des atomes d'un métal. Du fait de "l'ouverture" qu'ils représentent dans la structure cristalline, ils constituent des lieux privilégiés pour la ségrégation des impuretés contenues dans l'alliage (phosphore, soufre...) ou la précipitation des composés définis tels que par exemple les carbures Cr_{23}C_6 dans les aciers inoxydables. Une représentation schématique en est donnée à la Figure II - 2.

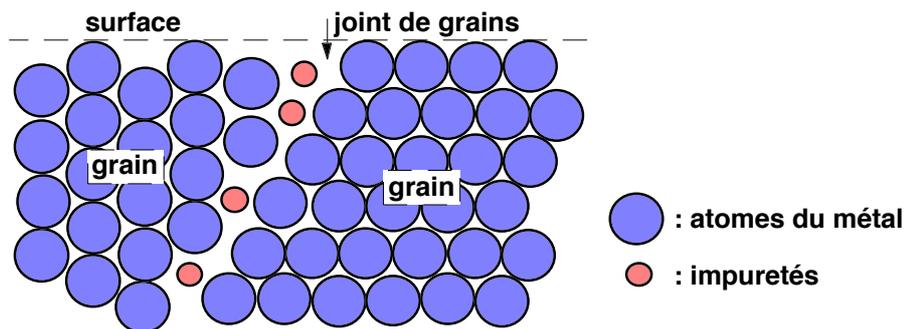


Figure II - 2 : Joint de grains avec présence d'une ségrégation intergranulaire

De même que ceux de la surface, les atomes du métal situés aux joints de grains sont moins "liés" que ceux contenus à l'intérieur d'un grain. La relation [1] permet toujours de calculer l'augmentation d'énergie qui en résulte, mais il faut y remplacer l'énergie de surface λ_s par l'énergie de joint de grains λ_{gb} (gb pour l'anglais "grain boundary"). Cette dernière augmente aussi avec la différence d'orientation des deux grains mais reste toujours inférieure à l'énergie de surface.

L'énergie plus élevée des atomes situés aux joints de grains en font des sites de réaction privilégiés lors de l'attaque chimique ou électrochimique du matériau par un réactif approprié. Cette propriété est utilisée en métallographie pour mettre en évidence la structure granulaire du matériau (détermination de la "taille de grain").

De plus, combinée par exemple à une attaque par un réactif révélant les carbures, elle permet de déterminer la répartition de ces derniers (plus ou moins inter ou intragranulaire), répartition qui peut jouer un rôle important dans la tenue à la corrosion du matériau.

En effet, la différence d'énergie des atomes ainsi que la présence d'impuretés ou de précipités peuvent, de même qu'avec un réactif d'attaque métallographique, conférer aux joints de grains une réactivité particulière vis à vis du milieu dans lequel on désire utiliser le matériau et conduire à une corrosion intergranulaire de ce dernier (Chapitre IV).

4. ADSORPTION A LA SURFACE D'UN MATERIAU

4.1 Chaleur d'adsorption

L'adsorption des atomes d'un gaz ou d'un liquide va avoir pour conséquence de diminuer l'énergie de surface du matériau. La variation globale d'énergie libre ΔG_{ads} qui en résulte peut s'écrire selon l'équation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T \Delta S_{\text{ads}} \quad [3]$$

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que ΔG_{ads} soit négative. ΔS_{ads} étant toujours négative (les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption), il s'en suit que ΔH_{ads} est négative et donc que l'adsorption est un phénomène exothermique.

La chaleur d'adsorption Q_{ads} est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie ΔH_{ads} soit :

$$Q_{\text{ads}} = - \Delta H_{\text{ads}} \quad [4]$$

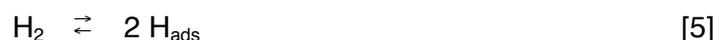
La valeur de Q_{ads} va nous permettre de distinguer deux phénomènes d'adsorption, l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

4.2 Adsorption physique

Ce type d'adsorption est dû à l'interaction faible, de type Van der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface du matériau. Comme son nom l'indique, c'est un phénomène purement physique et réversible, qui n'implique aucune énergie d'activation. En général la chaleur d'adsorption physique ne dépasse pas 50 kJ/mol, ce qui est comparable à la condensation d'un gaz. Lors du processus d'adsorption physique, plusieurs couches d'atomes peuvent être adsorbées à la surface du matériau.

4.3 Adsorption chimique

Elle se caractérise par une chaleur d'adsorption plus élevée (de 100 à 500 kJ/mol) et par le fait qu'elle implique des liaisons fortes. L'adsorption chimique nécessite parfois une énergie d'activation et en général une seule couche d'atomes est adsorbée. Lors du processus, les molécules de gaz diatomiques tels que l'oxygène ou l'hydrogène sont dissociées selon la réaction :



Cette adsorption chimique dissociative est une étape préliminaire nécessaire à la diffusion sous forme atomique de l'hydrogène dans les alliages métalliques.

Cette diffusion d'hydrogène peut ensuite conduire à une fragilisation du matériau (phénomène de fragilisation par l'hydrogène) ou jouer un rôle important dans les mécanismes de corrosion sous contrainte en milieu aqueux. Ces types d'endommagement sont abordés en détail au Chapitre IV.

4.4 Isothermes d'adsorption

La relation, à une température donnée, entre la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du matériau et l'activité de cette espèce dans la phase liquide ou gazeuse en contact avec le matériau s'appelle l'isotherme d'adsorption.

La quantité d'espèce "i" adsorbée sur la surface Σ est exprimée par le *recouvrement* θ_i de la surface, qui représente le rapport du nombre de sites d'adsorption effectivement occupés N_i au nombre de sites total N_0 :

$$\theta_i = N_i / N_0 \quad [6]$$

Le recouvrement du matériau par adsorption d'une espèce à sa surface est particulièrement utilisé comme moyen de lutte contre la corrosion en milieu aqueux, comme nous le verrons au Chapitre V. L'espèce adsorbée est alors un inhibiteur de corrosion ajouté volontairement au milieu, en général en quantité très faible.

Dans ce cas, on admet que son activité peut être remplacée par sa concentration C_i , et l'isotherme d'adsorption devient alors une relation de la forme $\theta_i = f(C_i)$.

4.4.1 Isotherme de Langmuir

Les constatations expérimentales ont conduit à plusieurs modèles théoriques d'isothermes d'adsorption. Le plus connu est le modèle dû à Langmuir, qui sert en général de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition.

Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixé et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. On néglige de plus l'interaction entre particules adsorbées ce qui permet de considérer une énergie d'adsorption constante.

Si l'on suppose que la vitesse d'adsorption de l'espèce "i" considérée est proportionnelle à sa concentration en solution et à la fraction de sites d'adsorption non occupés il vient :

$$v_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} (1 - \theta_i) C_i \quad [7]$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés :

$$v_{\text{des}} = k_{\text{des}} \theta_i \quad [8]$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

$$k_{\text{ads}} (1 - \theta_i) C_i = k_{\text{des}} \theta_i \quad [9]$$

soit :

$$\theta_i = \frac{k C_i}{1 + k C_i} \quad [10]$$

Avec $k = k_{\text{ads}} / k_{\text{des}}$

k est le coefficient d'adsorption de l'espèce "i".

5. INTERFACE METAL ELECTROLYTE

La corrosion des matériaux métalliques en milieu aqueux implique des réactions entre le métal (l'électrode) et la solution (l'électrolyte), qui se produisent à l'interface séparant les deux milieux. La nature de cet interface, conditionnée par les phénomènes d'adsorption, de ségrégation, et le phénomène de corrosion par lui-même, va donc jouer un rôle important dans l'évolution du système métal - solution.

5.1 Double couche électrique

Un métal peut être considéré comme un composé globalement neutre formé d'ions positifs occupant les positions du réseau cristallin et d'électrons mobiles. Malgré cette mobilité, les électrons ne peuvent s'éloigner à une trop grande distance du cristal car les noyaux positifs exercent une force d'attraction. Toutefois, en l'absence de milieu extérieur, la surface d'un matériau métallique peut être considérée comme la superposition de deux couches minces, l'une de charge positive située sous la surface du solide et l'autre, de charge négative, adjacente à la surface. Cette zone de séparation des charges constitue la double couche électrique (Figure II - 3).

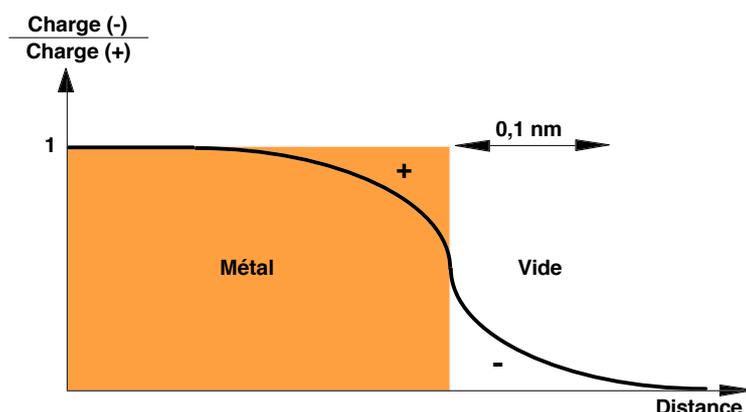


Figure II - 3 : Double couche électrique à la surface d'un métal

À la surface du métal, une barrière de potentiel retient les électrons. Toutefois, l'effet tunnel leur confère une probabilité de traverser cette barrière et de se placer au voisinage immédiat de la surface. La distribution des électrons hors du solide dépend entre autres des propriétés électroniques du matériau et des caractéristiques de la barrière de potentiel.

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe aussi une séparation des charges électriques. Leur distribution à l'interface dépend alors en plus de l'adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés ainsi que de l'adsorption chimique d'anions à la surface du métal. Selon le potentiel éventuellement appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à celle de l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc aussi de ce potentiel, mais la condition de neutralité électrique est toujours respectée.

L'eau étant formée de molécules dipolaires, ces dernières vont, lors de leur adsorption à la surface d'un métal, s'orienter en fonction des charges présentes à la surface. Les cations dissous étant généralement hydratés, ils ne pourront pas approcher la surface à une distance inférieure au rayon de la sphère qu'ils forment avec leurs molécules d'eau associées (sphère

d'hydratation). Les anions sont par contre rarement hydratés. Ils peuvent s'adsorber chimiquement à la surface du métal, même si cette dernière est de charge négative, et remplacer ainsi des molécules d'eau.

Un exemple de ce type d'interface est illustré à la Figure II - 4.

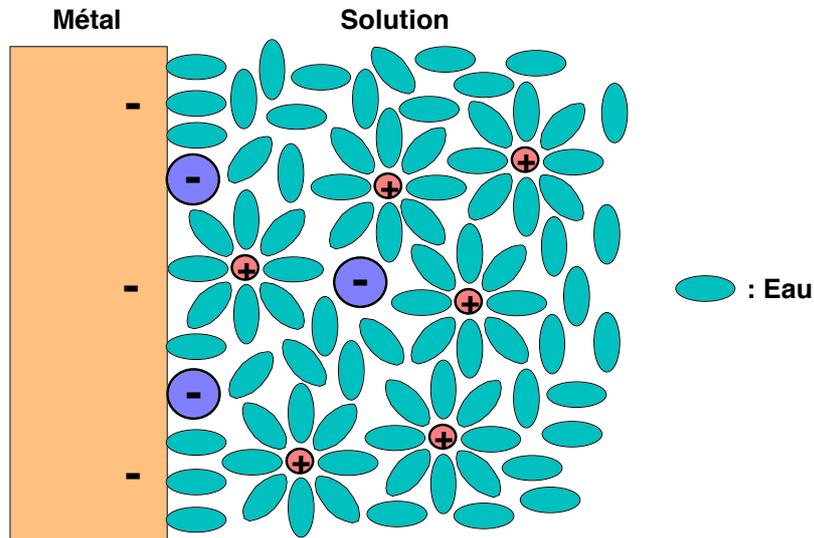


Figure II - 4 : Double couche schématique à l'interface métal - solution

5.2 Analogie électrique de la double couche

La double couche correspond par définition à l'interface électrode - électrolyte où se produit une séparation des charges. Son comportement électrique peut être assimilé à celui d'une capacité C (appelée **capacité de double couche**) en parallèle avec une résistance R_t (appelée **résistance de transfert**) selon le schéma simple ci dessous.

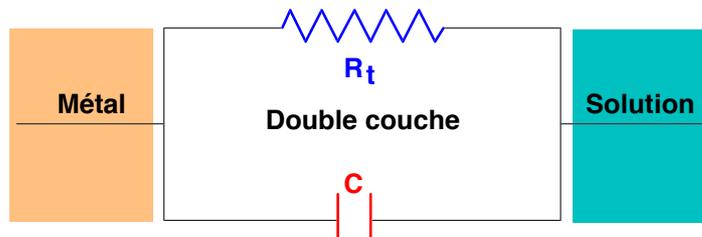


Figure II - 5 : Circuit électrique équivalent à l'interface métal - solution

Le schéma de la Figure II - 5 montre qu'un courant continu peut traverser l'interface métal-solution. Ce courant, appelé **courant de transfert de charge** ou **courant faradique**, traduit la réaction électrochimique qui se produit à l'interface, ainsi que nous le verrons au chapitre suivant.

Certains couples métal-solution (par exemple Hg / NaCl) ne contiennent toutefois pratiquement pas d'espèces réactives et permettent donc de faire varier la différence de potentiel aux bornes du circuit équivalent sans qu'aucun courant ne le traverse. Ce cas correspond à une valeur de R_t infinie dans le schéma de la Figure II - 5 et le système qui possède cette propriété est une **électrode idéalement polarisable**, le mot électrode englobant ici le matériau et la solution.

5.3 Modélisation de la double couche

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour rendre compte des propriétés électriques de la double couche. Nous examinerons brièvement les modèles de Helmholtz, de Gouy-Chapman, et de Stern.

5.3.1 Modèle de Helmholtz

Dans ce modèle, la double couche est assimilée à un condensateur plan dont la capacité C_H peut être calculée selon la relation :

$$C_H = \frac{d q}{d \Delta \Phi} = \frac{\varepsilon_{H_2O} \varepsilon_0}{L_H} \quad [11]$$

Où ε_{H_2O} représente la constante diélectrique de l'eau adsorbée, ε_0 la constante de permittivité ($F.m^{-1}$), q la densité de charges dans la double couche ($C.m^{-2}$), $\Delta \Phi$ la différence de potentiel (V) aux bornes de la double couche ($\Delta \Phi = \Phi_m - \Phi_s$) et L_H son épaisseur (m), suivant le schéma de la Figure II - 6.

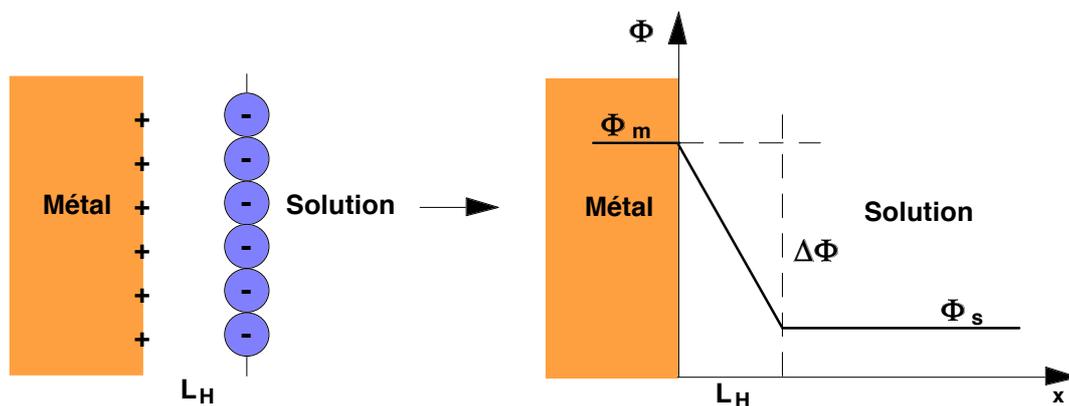


Figure II - 6 : Modèle de Helmholtz de la double couche

D'après la relation [11], on voit que la différence de potentiel et la densité de charges étant liées, la capacité de double couche du modèle de Helmholtz ne dépend ni du potentiel ni des espèces en solution. Avec $\varepsilon_0 \approx 9 \cdot 10^{-12} F.m^{-1}$, $\varepsilon_{H_2O} \approx 78$ à $25^\circ C$ et en admettant que $L_H \approx 1nm$, on obtient pour C_H une valeur de $0,7 F.m^{-2}$ soit $70 \mu F.cm^{-2}$.

5.3.2 Modèle de Gouy-Chapman

Contrairement à ce que nous venons de voir dans le cadre du modèle de Helmholtz, la capacité de double couche peut dans certains cas dépendre de la concentration des ions dans l'électrolyte.

Ce comportement, particulièrement observé pour les solutions faiblement concentrées, résulte de l'agitation thermique des ions.

En effet, contrairement à la Figure II - 6 ci dessus, les ions en solution n'occupent pas une position fixe dans un plan.

Ils sont en réalité répartis selon une distribution statistique de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface du métal appelée **double couche diffuse** ou couche de Gouy-Chapman (Figure II - 7). La largeur de cette zone L_{GC} peut être de l'ordre de 30 nm, dépassant donc largement la double couche de Helmholtz.

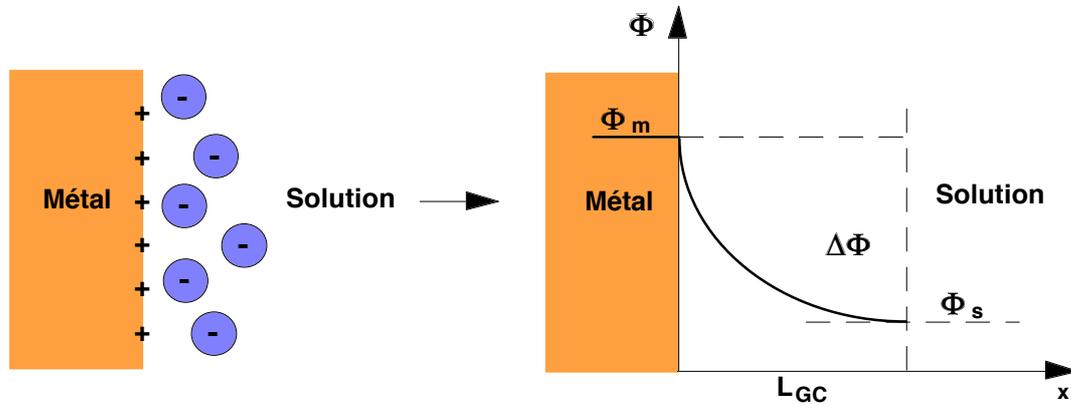


Figure II - 7 : Modèle de Gouy-Chapman de la double couche

En considérant une répartition des ions selon une statistique de Boltzmann, on obtient pour la capacité de double couche :

$$C_{GC} = \left(\frac{\epsilon_{H_2O} \epsilon_0}{L_{GC}} \right) \cosh \left(\frac{zF\Delta\Phi}{2RT} \right) \quad [12]$$

Avec :

$$L_{GC} = \left(\frac{\epsilon_{H_2O} \epsilon_0 RT}{2F^2 z^2 c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [13]$$

Où z et c représentent la charge et la concentration des ions en solution, et F la charge d'une mole d'électrons (96500 C).

L'évolution du potentiel à l'intérieur de la couche est représentée par :

$$\Phi(x) = \Phi_m \exp \left(-\frac{x}{L_{GC}} \right) \quad [14]$$

Cette théorie de Gouy-Chapman s'applique également aux matériaux isolants. Au lieu du potentiel Φ_m correspondant à la valeur $x = 0$, on parle alors de "potentiel zeta" Φ_ζ . Contrairement au potentiel du métal, on ne peut pas faire varier le potentiel zeta en appliquant une tension électrique.

5.3.3 Modèle de Stern

Ce modèle, schématisé à la Figure II - 8, est en fait une combinaison des deux modèles précédents.

La différence de potentiel $\Delta\Phi$ entre le métal et la solution comprend donc deux termes, l'un, $\Delta\Phi_H$, dû à une couche compacte de type Helmholtz, et l'autre, $\Delta\Phi_{GC}$, rendant compte d'une couche diffuse de type Gouy-Chapman : $\Delta\Phi = \Delta\Phi_H + \Delta\Phi_{GC}$.

Par analogie avec un circuit électrique contenant deux condensateurs en série, on obtient, pour la capacité de double couche, la relation suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad [15]$$

La capacité résultante dépend donc essentiellement de la plus petite des capacités.

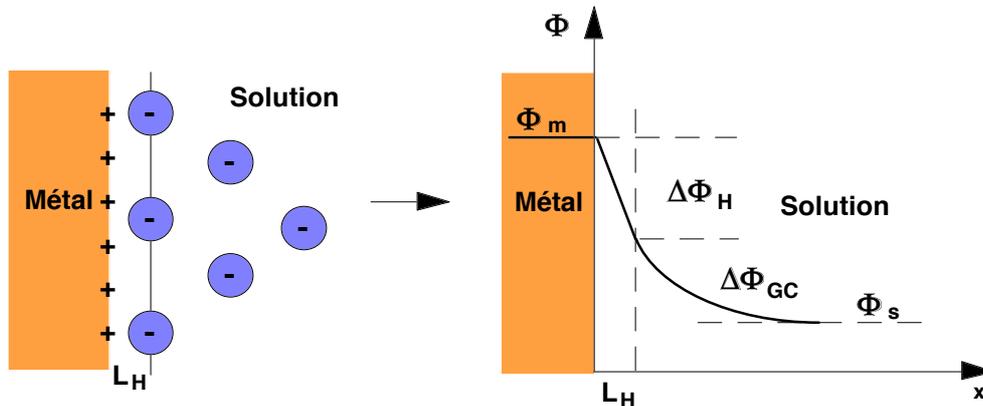


Figure II - 8 : Modèle de Stern de la double couche

Le modèle de Stern donne une bonne description du comportement électrique de l'interface métal-solution pour de nombreux systèmes, mais il ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante de l'influence de la nature chimique des anions et de l'orientation cristalline de la surface du métal sur la capacité de double couche.

D'autres modèles plus élaborés, basés sur des considérations de la mécanique quantique, permettent de rendre compte des différences observées en fonction de l'orientation cristalline par une prise en compte de la distribution des électrons.

6. INTERFACE OXYDE SUPERFICIEL ELECTROLYTE

Les phénomènes de corrosion donnent souvent lieu à la formation d'une couche d'oxyde semi-conducteur ou isolant à la surface du métal, ou encore mettent en jeu un matériau déjà recouvert d'une mince couche d'oxyde préalablement formée, soit naturellement à l'air, soit volontairement par un traitement spécifique. Le comportement à la corrosion d'un tel matériau sera donc influencé par les propriétés de l'interface oxyde superficiel - électrolyte.

Du point de vue électronique, un oxyde isolant ou semi-conducteur se distingue d'un métal par sa structure de bande :

- Dans les métaux, la bande de valence est partiellement occupée par les électrons et chevauche la bande de conduction.
- Dans les semi-conducteurs ou les isolants (à 0 K), la bande de valence est totalement occupée et la bande de conduction est entièrement vide. Les deux bandes d'énergie sont séparées par une "bande interdite" dont la largeur correspond à la différence entre le niveau haut de la bande de valence et le niveau bas de la bande de conduction.

Lorsque la température de l'oxyde augmente, certains électrons possèdent assez d'énergie pour sauter de la bande de valence à la bande de conduction. Chaque saut d'électron correspond alors à une lacune de charge positive dans la bande de valence. Ces lacunes sont mobiles et contribuent avec les électrons à la conduction du courant électrique. Les oxydes isolants se différencient des semi-conducteurs par une bande interdite plus large. Lorsque cette dernière dépasse en effet quelques eV, les électrons ne peuvent plus accéder à la bande de conduction et par conséquent ne peuvent pas se mouvoir sous l'action d'un champ électrique.

6.1 Couche de charge d'espace

Contrairement à ce que nous avons vu pour un métal, les charges de l'oxyde ne sont pas situées à sa surface mais réparties sur une certaine épaisseur qui forme la **couche de charge d'espace**, comparable à la double couche diffuse que nous avons vue pour les électrolytes.

La présence de cette charge d'espace entraîne une inclinaison positive ou négative des bandes d'énergie au voisinage de la surface, ce qui se traduit par une différence de potentiel $\Delta\Phi_{OX}$ entre l'intérieur et l'extérieur de l'oxyde semi-conducteur.

6.2 Double couche à l'interface oxyde semi-conducteur électrolyte

Une interface semi-conducteur-électrolyte présente donc une double couche différente de celle que nous venons de décrire pour une interface métal-solution. La différence de potentiel à l'interface est la somme de trois termes : $\Delta\Phi_{OX}$, dû à la charge d'espace, et $\Delta\Phi_H$ et $\Delta\Phi_{GC}$ correspondant aux couches de Helmholtz et Gouy-Chapman dans l'électrolyte (Figure II - 9).

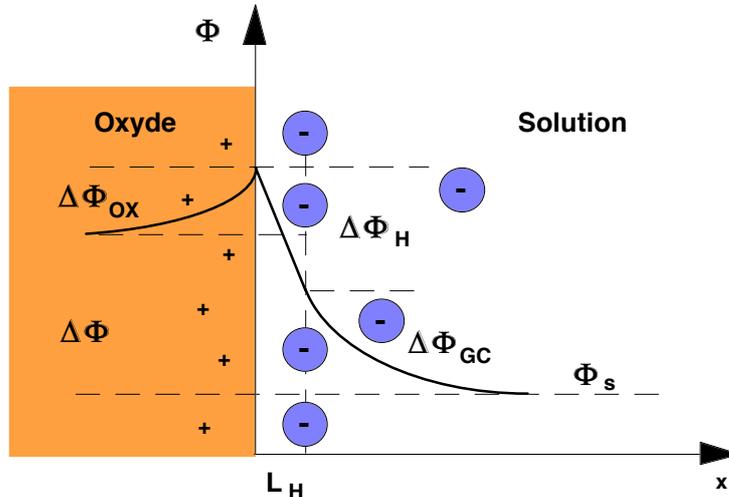


Figure II - 9 : Double couche à l'interface oxyde semi-conducteur - électrolyte

La capacité de double couche équivalente résulte donc de la somme de trois termes :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad [16]$$

En général, le terme C_{OX} est très inférieur aux capacités de double couche de Helmholtz et de Gouy-Chapman et l'on a en pratique $C \approx C_{OX}$.

La mesure de la capacité d'une électrode semi-conductrice permet donc d'obtenir une information directe sur la charge d'espace.

7. TECHNIQUES D'ANALYSE DES SURFACES

Les phénomènes que nous avons évoqués (adsorption, ségrégation, pré-oxydation...), les processus d'élaboration des matériaux (traitements thermiques, laminage...), et leur corrosion par elle même vont entraîner une modification des propriétés et de la composition chimique de la surface du matériau par rapport à celles de la masse. Les différentes techniques d'analyse de surface sont donc des outils indispensables à la prévision du comportement à la corrosion d'un matériau donné comme à la caractérisation a posteriori d'un phénomène de corrosion.

Les différentes techniques couramment employées se caractérisent toutes par l'envoi d'un faisceau (d'électrons, d'ions, de rayons X) sur la surface à étudier et par l'analyse du signal émis en retour. La plupart d'entre elles fonctionnent sous vide poussé, ce qui réduit d'une part le risque de modification de la surface à analyser, et d'autre part le risque de signaux parasites (collision du faisceau avec des molécules de gaz).

Les informations directement obtenues concernent en général des profondeurs faibles, inférieures à 10 nm. On peut aussi obtenir des profils sur des épaisseurs plus importantes par couplage avec une abrasion progressive de la surface.

En première approximation, on peut séparer les différentes techniques en techniques d'analyse chimique, qui, comme leur nom l'indique, fournissent des informations sur la composition chimique de la surface, et en techniques d'analyse physique qui fournissent des informations sur la topographie ou la microstructure de la surface.

7.1 Techniques d'analyse chimique

De nombreuses techniques sont couramment employées. Nous décrivons brièvement celles principalement mises en oeuvre dans le cadre des études de corrosion.

7.1.1 Analyses ESCA

La méthode ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) parfois encore appelée XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) est basée sur l'effet photoélectrique. En absorbant un photon du faisceau incident (d'une énergie de 1 à 2 keV), l'élément de la surface à analyser reçoit une énergie $h\nu$. Il émet alors en retour un électron possédant une certaine énergie cinétique E_c . Le faisceau d'électrons ainsi émis arrive sur l'analyseur qui va mesurer les différentes énergies cinétiques des électrons reçus et les traduire sous la forme de pics. Le bilan énergétique du système peut se décomposer de la manière suivante :

$$E_c = h\nu - (E_e - E_{e_0}) - E_{dét} \quad [17]$$

Où E_e représente l'énergie maximale nécessaire pour libérer l'électron (caractéristique de l'élément analysé), E_{e_0} l'énergie propre de l'électron (fonction du potentiel auquel se trouve l'échantillon), et $E_{dét}$ qui caractérise la différence de niveau d'énergie entre l'analyseur et le vide (fonction du potentiel auquel se trouve le détecteur).

Par couplage électrique entre l'analyseur et l'échantillon (mise au même potentiel), on s'affranchit du terme E_{e_0} et de la part due au potentiel du terme $E_{dét}$ et le bilan énergétique devient alors :

$$E_c = h\nu - E_e - E_{dét_0} \quad [18]$$

Dans la pratique, plutôt que de déterminer la valeur de $E_{dét_0}$, on étalonne l'analyseur grâce à des échantillons standard tel que l'or dont on connaît l'énergie E_e des photoélectrons.

L'analyse ESCA, très utilisée pour la caractérisation des couches d'oxydes minces formés par corrosion, permet de différencier les différents degrés d'oxydation d'un élément. Les résultats sont en général présentés sous la forme de profils donnant l'évolution de l'intensité du signal d'un élément (proportionnelle à la quantité pour un élément donné) en fonction du temps d'abrasion (proportionnel à la profondeur analysée pour un matériau donné).

L'analyse ESCA n'est en toute rigueur que semi-quantitative car, ainsi que le montrent les relations [17] et [18], le signal émis par l'élément analysé dépend de l'énergie du faisceau incident.

Ce type d'analyse peut aussi être appliqué aux matériaux non métalliques. Toutefois, dans le cas d'une conductivité insuffisante, le couplage électrique échantillon-analyseur peut s'avérer insuffisant pour garantir le même niveau d'énergie et entraîner de ce fait une imprécision des résultats.

7.1.2 Spectroscopie Auger

Comparable dans son principe à l'ESCA, ce type d'analyse, souvent dénommé AES (*Auger Electron Spectroscopy*) utilise un faisceau incident d'électrons de 1 à 10 keV (au lieu des photons de l'ESCA), et mesure l'énergie des électrons émis en retour.

Cette méthode d'analyse est quantitative car, contrairement à l'ESCA, le signal émis ne dépend pas de l'énergie du faisceau incident. Toutefois, elle concerne surtout les éléments légers. En effet, une irradiation aux électrons peut entraîner soit l'émission d'un photon X (principe d'analyse de l'EDS que nous verrons plus loin), soit l'émission d'un électron issu des couches externes (électron Auger). Cette dernière émission est plus probable lorsque le numéro atomique de l'élément est faible.

Les couches analysées par cette méthode ont une épaisseur de l'ordre du nanomètre, et l'appareillage possède en général un dispositif d'abrasion par émission d'ions argon permettant l'obtention de profils sur de plus grandes épaisseurs.

7.1.3 Analyses SIMS

La méthode SIMS (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*) est basée sur l'analyse, par un spectromètre de masse, des ions secondaires émis par le matériau à analyser lorsqu'il est lui-même irradié par un faisceau d'ions d'une énergie de 0,5 à 10 keV.

La détection par spectrométrie de masse offre l'avantage de séparer les ions selon le rapport de leur masse M à leur charge électrique q . Elle permet donc de distinguer non seulement différents éléments ionisés, mais aussi les différents isotopes d'un même élément.

Ce dernier point est particulièrement intéressant car il permet la détection de traceurs dont l'emploi est souvent utile en corrosion. Suivant la densité de courant du faisceau incident, on distingue le mode SIMS statique et le mode SIMS dynamique.

En mode statique (faible densité de courant), la surface est peu perturbée et la vitesse d'abrasion est considérablement réduite, ce qui permet d'étudier des couches minces.

Le mode dynamique (forte intensité de courant) sert au contraire à effectuer des profils de mesure en profondeur.

7.1.4 Spectroscopie à Décharge Luminescente

La technique de SDL (*en anglais GDS, Glow Discharge Spectroscopy*) consiste à irradier le matériau à analyser par un faisceau d'ions argon provoquant la formation d'un plasma. Les éléments ainsi irradiés émettent en retour des photons dont on analyse la longueur d'onde.

Cette technique offre l'avantage d'utiliser le même faisceau pour l'analyse et l'abrasion, et donc de ne pas entraîner d'erreurs de stoechiométrie dues à une abrasion sélective. Elle permet d'analyser tous les éléments de la classification, mais ne fournit pas d'information quantitative. L'utilisation d'étalons permet toutefois une approche semi-quantitative, comme dans le cas de l'ESCA.

7.1.5 Analyses EDS

Ce dispositif d'analyse (*Electron Diffraction Spectroscopy*) est couplé à un Microscope Électronique à Balayage. Ainsi que pour la spectroscopie Auger, le faisceau incident est constitué d'électrons. Le détecteur, en revanche, analyse l'énergie des photons X émis en retour par l'élément. Ainsi que nous l'avons vu au § 7.1.2, il ne permet donc pas d'analyser les éléments les plus légers et ne fournit au mieux qu'une information semi-quantitative.

7.2 Techniques d'analyse physique

Ainsi que nous l'avons signalé, on regroupera sous ce terme les méthodes d'observation fournissant soit des informations sur la topographie de la surface, soit sur sa structure cristalline.

7.2.1 Microscope mécanique à balayage

Ce dispositif, aussi appelé micro-rugosimètre, est constitué d'un palpeur soit mécanique soit optique que l'on déplace sur la surface à caractériser. Le mouvement vertical du capteur (ou la réflexion du faisceau laser) est traduit en termes d'informations sur le relief de la surface explorée.

D'une résolution typique de 100 nm, ce moyen d'analyse permet notamment d'effectuer une cartographie et une analyse statistique de la morphologie des piqûres de corrosion à la surface d'un échantillon.

7.2.2 Microscope à effet tunnel et microscope à force atomique

Ces deux techniques, aussi connues sous les sigles de STM (*Scanning Tunelling Microscope*) et AFM (*Atomic Force Microscope*), sont assez voisines et peuvent être considérées comme des versions élaborées du dispositif ci-dessus.

Dans le cas du microscope à effet tunnel, une tension est appliquée entre une pointe métallique très fine et la surface à analyser qu'elle balaye. Les électrons qui s'échappent par effet tunnel du matériau à analyser produisent un courant dont l'intensité dépend de la distance entre la pointe et la surface.

L'enregistrement des déplacements verticaux de la pointe nécessaires au maintien constant de ce courant donne une carte topographique de la surface analysée, dont la résolution peut atteindre 0,01 nm en vertical et 0,2 nm en horizontal.

Cette méthode offre l'avantage de ne pas nécessiter d'enceinte à vide et de pouvoir même effectuer des mesures en présence d'une solution. En toute rigueur, l'information obtenue est en fait une indication sur la densité d'électrons au voisinage de la pointe. Pour que l'information soit purement topographique, il est nécessaire que tous les atomes de la surface aient les mêmes propriétés électroniques, et donc ne se différencient pas chimiquement.

Le microscope à force atomique fonctionne sur un principe identique, mais on mesure dans ce cas la force d'attraction ou de répulsion entre la pointe et les atomes de la surface au lieu d'un courant électrique. En fonction de la force mesurée, un mécanisme maintient une distance constante entre la pointe et la surface.

Du fait de l'absence de courant électrique et contrairement au STM, l'AFM permet l'étude de surfaces isolantes.

Ces deux dispositifs de caractérisation de surface sont en général équipés d'un puissant système d'analyse d'image permettant une représentation tridimensionnelle des surfaces observées.

7.2.3 Diffraction des rayons X

Ce système d'analyse, utilisant un faisceau incident de rayons X, est basé sur la loi de diffraction de Bragg :

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad [19]$$

Il fournit donc une information sur la distance d entre les plans réticulaires du composé à analyser à partir de la longueur d'onde λ du faisceau diffracté.

Utilisé en incidence normale (Debye-Scherrer), il permet de déterminer la composition d'un corps (placé sous forme de poudre dans un capillaire) à condition que l'on ait une idée préalable des éléments qui le composent.

Utilisé en incidence rasante, il permet de déterminer la structure (et donc la variété) cristalline d'une fine couche d'oxyde de composition chimique connue.

Enfin, ce type d'analyse est aussi utilisé pour la détermination des contraintes résiduelles présentes à la surface d'un matériau (dues par exemple à sa mise en forme), par la variation de la distance réticulaire qu'elles entraînent.

TROISIEME PARTIE

NOTIONS FONDAMENTALES

ASPECTS ELECTROCHIMIQUES DE LA CORROSION

1. GÉNÉRALITÉS.....	33
2. ENTHALPIE LIBRE D'UN COMPOSÉ CHIMIQUE - ENTHALPIE LIBRE DE RÉACTION....	34
2.1 Enthalpie libre d'un composé chimique.....	34
2.2 Enthalpie libre d'une réaction chimique	34
2.3 Diagramme d'Ellingham.....	35
3. LA CORROSION SÈCHE	37
3.1 Introduction.....	37
3.2 Mécanisme	37
3.3 Lois de comportement	38
4. LA CORROSION AQUEUSE	38
4.1 Introduction.....	38
4.2 Thermodynamique électrochimique	38
4.2.1 Équation de Nernst d'une réaction d'électrode	38
4.2.2 Échelle des potentiels standards d'électrode.....	40
4.2.3 Diagrammes de Pourbaix	43
4.3 Cinétique électrochimique.....	46
4.3.1 Équation de Butler-Volmer.....	46
4.3.2 Droites de Tafel	48
4.3.3 Potentiel de corrosion	50
4.3.4 Résistance de polarisation.....	50
4.3.5 Réaction contrôlée par un transport de matière.....	51

1. GENERALITES

Un métal conservé dans le vide ou ayant une surface parfaitement isolée reste stable indéfiniment.

Si l'isolation est imparfaite, la surface du métal en contact avec le milieu ambiant peut dans certains cas subir des modifications. Dans ces conditions en effet le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects très variés.

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs.

Peu de métaux se trouvent à l'état natif dans la nature. Quelques uns comme l'or ou le platine sont thermodynamiquement stables et se trouvent sous forme métallique, mais la plupart d'entre eux se rencontrent en général sous forme d'oxydes, de sulfates, de sulfures, de carbonates ou de chlorures qui constituent les principaux types de minerais.

Réduits à l'état métallique, ils ont tendance, en présence de certains environnements, à revenir à la forme oxydée qui est leur forme thermodynamiquement stable. Ce phénomène, d'un caractère essentiellement chimique, a une très grande importance économique puisqu'actuellement, en France, Les pertes dues à la corrosion et les dépenses occasionnées par elle dépassent largement 10 milliards de francs par an. Au niveau mondial, on estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle d'acier, soit 5 tonnes par seconde.

De plus, les pertes indirectes causées par la corrosion sont souvent supérieures aux pertes directes. Si l'on doit par exemple arrêter une centrale nucléaire pour intervenir sur un échangeur corrodé, le coût de l'intervention peut être faible comparé aux pertes de gains dues à l'interruption de la production. De même, pour remplacer un tuyau d'eau chaude noyé dans le mur en béton d'un immeuble, les frais de réparation dépassent largement le prix du composant.

La diversité des coûts rend toute estimation difficile et incertaine, mais les pertes par corrosion représentent sans aucun doute des montants très élevés. De plus, la corrosion des matériaux entraîne un gaspillage de matières premières et d'énergie.

2. ENTHALPIE LIBRE D'UN COMPOSE CHIMIQUE - ENTHALPIE LIBRE DE REACTION

2.1 Enthalpie libre d'un composé chimique

L'enthalpie libre G d'un composé chimique est l'énergie récupérée utilisable sous forme de travail à pression et température constantes quand on décompose le composé en ses éléments.

Dans une transformation conduite à pression et à température constantes, la variation d'enthalpie libre est égale au travail fourni au système autrement que par les forces de pression.

2.2 Enthalpie libre d'une réaction chimique

On représente en général les réactions chimiques par la relation $\sum v_i A_i = 0$, où les A_i représentent les espèces chimiques prenant part à la réaction et les v_i les coefficients stoechiométriques qui leur sont associés, positifs pour les produits de réaction (produits obtenus) et négatifs pour les produits réactifs (produits réagissants).

En représentant par n_i le nombre de moles de l'espèce A_i ($n_i \geq 0$) et par G l'enthalpie libre totale du système constitué par l'ensemble des espèces A_i en présence, on définit les grandeurs suivantes :

$$d(\xi) = d(n_i) / v_i \quad [1]$$

ξ est le **degré d'avancement** de la réaction $\sum v_i A_i = 0$.

$$\mu_i = \partial G / \partial n_i \quad [2]$$

μ_i représente le **potentiel chimique** de l'espèce A_i .

$G(n_i)$ étant donc une fonction homogène de degré 1, la relation [2] entraîne pour l'enthalpie libre totale du système :

$$G = \sum n_i \mu_i \quad [3]$$

Par dérivation de la relation [3] on obtient :

$$d(G) = d(\sum n_i \mu_i) = \sum n_i d(\mu_i) + \sum \mu_i d(n_i) \quad [4]$$

La définition [2] du potentiel chimique implique d'autre part :

$$d(G) = \sum \mu_i d(n_i) \quad [5]$$

La comparaison de [4] et [5] donne finalement :

$$\sum n_i d(\mu_i) = 0 \quad [6]$$

Connu sous le nom de **relation de Gibbs-Duhem**.

De la même manière que G , on définit **l'enthalpie libre de réaction** notée ΔG_r car elle correspond à la différence d'énergie entre les produits et les réactifs de la réaction représentée par $\sum v_i A_i = 0$:

$$\Delta G_r = \sum v_i \mu_i \quad [7]$$

Le potentiel chimique μ_i d'une espèce A_i peut être séparé en deux parties selon la relation :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i \quad [8]$$

où a_i représente l'**activité** de l'espèce A_i , qui est en pratique égale à sa concentration dans le cas des solutions aqueuses diluées, et où μ_i° représente le **potentiel chimique standard** de l'espèce A_i .

En reportant la relation [8] dans l'expression de l'enthalpie libre de réaction ΔG_r on obtient :

$$\Delta G_r = \Delta G_r^{\circ} + RT \ln K \quad [9]$$

Avec $\Delta G_r^{\circ} = \sum \nu_i \mu_i^{\circ}$, $\ln K = \sum \nu_i \ln a_i$, soit $K = \prod a_i^{\nu_i}$

ΔG_r° est appelée **l'enthalpie libre standard de réaction**.

Une réaction chimique est spontanément possible si elle s'accompagne d'une décroissance de l'enthalpie libre totale G (soit $\Delta G < 0$), qui atteint sa valeur minimale lorsque le système est à l'équilibre, c'est à dire lorsque la réaction se produit "autant" dans un sens que dans l'autre. La valeur minimale de G correspondant à $d(G) = 0$, cet équilibre se traduit par (relation [5]) :

$$d(G) = \sum \mu_i d(n_i) = 0 \quad [10]$$

En utilisant la définition du degré d'avancement ξ de la réaction (relation [1]) on obtient pour la condition d'équilibre :

$$d(G) = \sum \nu_i \mu_i d(\xi) = 0 \quad [11]$$

Soit finalement à l'équilibre :

$$\sum \nu_i \mu_i = \Delta G_r = 0 \quad [12]$$

En reportant ce résultat dans l'expression [9] de l'enthalpie libre de réaction, on obtient pour le système à l'équilibre :

$$\Delta G_r^{\circ} = - RT \ln K \quad [13]$$

La valeur de $K = \prod a_i^{\nu_i}$ satisfaisant à la relation [13] est la **constante d'équilibre** de la réaction.

2.3 Diagramme d'Ellingham

Il peut s'avérer utile de représenter graphiquement pour différents oxydes l'évolution en fonction de la température de l'enthalpie libre standard de la réaction conduisant à leur formation (**enthalpie libre standard de formation**) ΔG° pour une pression partielle d'oxygène de 1 bar.

Une telle représentation est appelée **diagramme d'Ellingham** (Figure III - 1) et la position des oxydes dans ce diagramme permet de comparer leur stabilité thermodynamique relative.

Dans ce but les réactions représentées sont toutes ramenées à 1 mole d'oxygène, et les valeurs comparées correspondent en fait aux enthalpies libres standard de formation multipliées, pour chaque oxyde considéré, par le coefficient stoechiométrique "n" correspondant au nombre de moles d'oxyde formées pour une mole d'oxygène.

Plus la position d'un oxyde dans le diagramme est basse, plus cet oxyde sera stable. Par exemple, la courbe de l'oxyde Al_2O_3 se situant en dessous de celle de Cr_2O_3 , l'aluminium métallique peut donc réduire l'oxyde de chrome pour former de l'alumine et du chrome métallique.

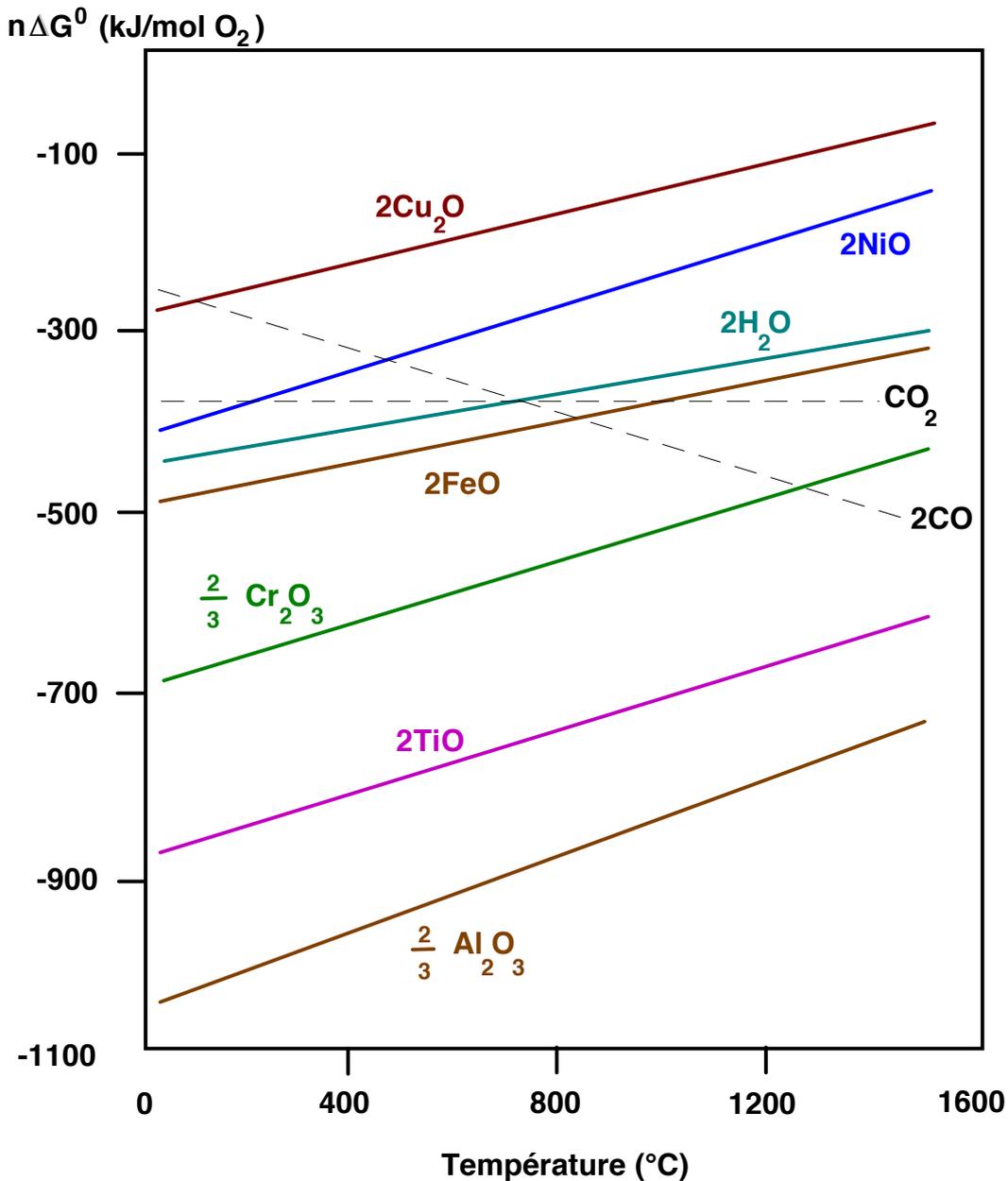


Figure III - 1 : Diagramme d'Ellingham de différents oxydes

Nous distinguerons en première approximation deux grandes familles de corrosion :

- La corrosion sèche (en général l'attaque d'un métal par un gaz)
- La corrosion en milieu aqueux

Cette classification est toutefois un peu simplificatrice car il existe des cas rares de corrosion en milieu liquide non aqueux (corrosion par les métaux liquides par exemple), ainsi que, pour la corrosion aqueuse, un cas particulier de corrosion faisant intervenir des organismes vivants (corrosion de type biochimique).

3. LA CORROSION SECHE

3.1 Introduction

Il s'agit le plus souvent de l'attaque d'un métal M par un gaz G selon une réaction du type :



Où X est un produit de corrosion le plus souvent solide.

Le gaz considéré est souvent l'oxygène mais il faut aussi tenir compte d'autres gaz tels que SO₂, Cl₂, Br₂ ou H₂S.

3.2 Mécanisme

En présence d'un environnement sec contenant de l'oxygène et essentiellement à haute température, le métal, instable, tend à revenir sous sa forme oxydée stable.

Il se recouvre alors d'un film d'oxyde qui croît progressivement avec une vitesse égale à la vitesse de corrosion. La Figure III - 2 schématise la réaction d'un métal avec l'oxygène dans le cas des couches d'oxyde minces.

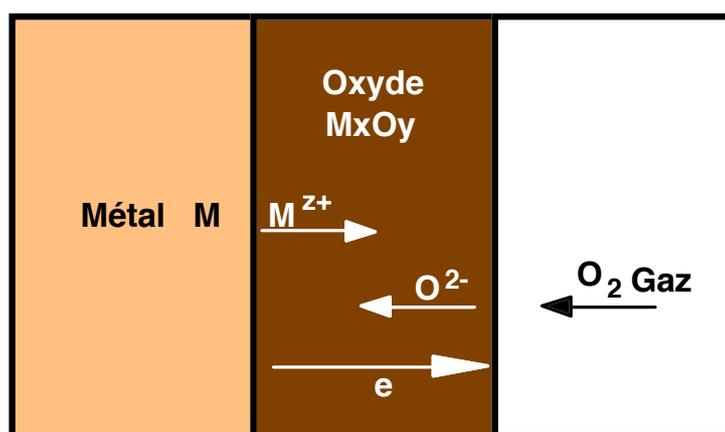


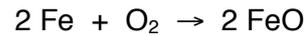
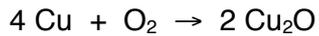
Figure III - 2 : Mécanisme de l'oxydation d'un métal à haute température

Le métal s'oxyde à l'interface métal-oxyde et les cations diffusent vers l'extérieur du film. A la surface extérieure l'oxygène se réduit en anions O²⁻ qui diffusent vers l'interface métal-oxyde. Les électrons libérés à cet interface doivent traverser la couche d'oxyde avant de réagir avec l'oxygène externe. La surface extérieure du film joue donc le rôle de cathode et l'interface métal-oxyde celui d'anode. L'oxyde est ici simultanément électrolyte et conducteur électronique.

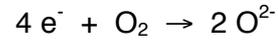
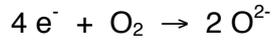
Il s'agit donc d'un phénomène d'oxydo-réduction au cours duquel il y a transfert d'électrons. Le métal, réducteur, fournit les électrons qu'accepte l'oxydant (ici l'oxygène).

Il s'établit alors une liaison de type ionique au cours de laquelle les différents ions s'arrangent en un assemblage cristallographique bien défini avec grains et joints de grains.

Exemples :



Ces deux réactions se décomposent de la manière suivante:



3.3 Lois de comportement

Suivant les matériaux considérés, la loi donnant le taux de corrosion en fonction du temps ou **équation d'oxydation** pourra être différente.

Si l'on représente par e l'épaisseur de métal corrodé et le temps par t :

Évolution linéaire (Ba, Mg)

$$\frac{de}{dt} = k \quad e = k t$$

Évolution parabolique (Fe, Ni, Cu)

$$\frac{de}{dt} = \frac{k}{e} \quad e^2 = 2 k t$$

Évolution logarithmique (Zn)

$$\frac{de}{dt} = \frac{k}{t} \quad e = e_0 + k \text{ Ln } (t)$$

Ces lois vont en fait le plus souvent, par leur forme, rendre compte de l'étape limitante qui régit le phénomène. Ainsi, une loi linéaire sera caractéristique d'une cinétique contrôlée par la réaction d'interface tandis qu'une loi parabolique traduira un phénomène limité par la diffusion.

Il est important de remarquer ici que la simple détermination expérimentale de la loi de comportement à la corrosion peut fournir des indications sur le mécanisme qui la contrôle.

4. LA CORROSION AQUEUSE

4.1 Introduction

La corrosion aqueuse est de nature électrochimique. Elle est caractérisée par l'apparition de courant électrique en dehors de toute source extérieure, c'est à dire par déplacement d'électrons au sein de la masse métallique.

4.2 Thermodynamique électrochimique

4.2.1 Équation de Nernst d'une réaction d'électrode

Soit M un métal en contact avec un solvant polaire tel que l'eau. Chaque atome métallique peut être considéré comme un ion occupant un certain niveau d'énergie stabilisé par son

environnement électronique et que l'on peut représenter par son enthalpie libre chimique molaire $G_{C,M}$.

Il peut exister pour ces ions un niveau d'énergie différent dans le solvant polaire, stabilisé par l'environnement des molécules d'eau et que l'on peut représenter par son enthalpie libre chimique molaire $G_{C,S}$ (Figure III - 3).

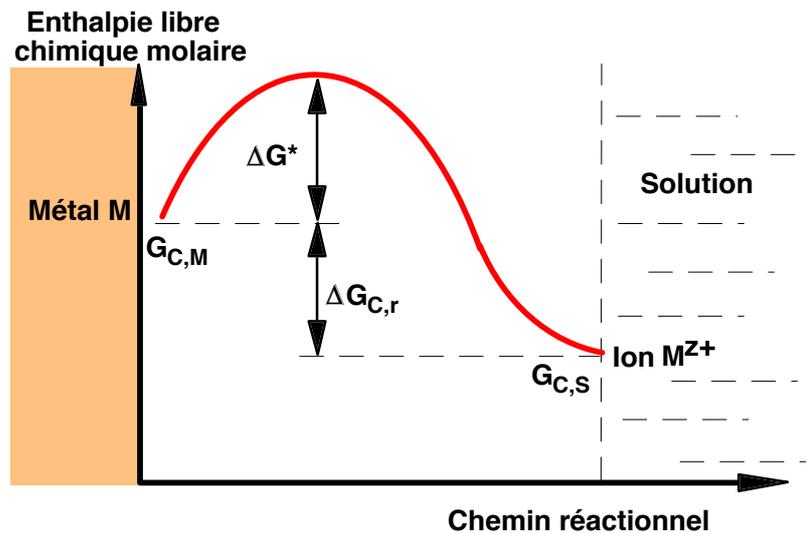


Figure III - 3 : Niveaux d'énergie traduisant le passage d'une mole de métal en solution

Grâce à l'agitation thermique, des ions métalliques auront tendance à passer spontanément en solution si ils peuvent franchir la barrière d'énergie que constitue la rupture de leurs liaisons électroniques. La différence entre le sommet de cette barrière d'énergie et $G_{C,M}$ représente **l'énergie d'activation** ΔG^* nécessaire au passage en solution du métal.

Toutefois, la présence d'ions positifs au voisinage de l'interface métal-eau ainsi que l'excès d'électrons correspondant à la surface du métal créent très rapidement une barrière de potentiel qui a tendance à inverser le phénomène de passage en solution. Il se crée alors un équilibre dynamique que l'on peut schématiser par la réaction :



Cet équilibre correspond à un potentiel E représentant la différence de potentiel entre le métal M et la solution contenant les ions M^{z+} . E est le **potentiel réversible** de la réaction d'électrode. Lorsque cet équilibre est atteint, il y a égalité en valeur absolue entre la variation d'enthalpie libre chimique $\Delta G_{C,r}$ de la réaction de dissolution (énergie produite par la réaction) et l'énergie électrique W_E nécessaire au franchissement de la barrière de potentiel E .

De même que pour une réaction chimique (relation [12] § 2.2), l'enthalpie libre de réaction électrochimique (enthalpie libre de réaction chimique + énergie électrique) est alors nulle. Pour la réaction [14] considérée, l'énergie électrique s'écrit en valeur absolue :

$$W_E = zF E \quad [15]$$

Où F est le nombre de Faraday (charge d'une mole d'électrons soit 96500 Coulomb).

D'autre part, en appliquant la relation [9] exprimant la variation d'enthalpie libre chimique à la réaction [14] et en considérant, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, que l'activité des ions métalliques en solution diluée est assimilable à leur concentration on obtient :

$$G_{S,C} - G_{M,C} = \Delta G_{r,C} = \Delta G_{r,C}^{\circ} + RT \ln \frac{[M^{z+}]}{[M]} \quad [16]$$

Où $\Delta G_{r,C}^{\circ}$ est l'enthalpie libre chimique standard de réaction ($[M^{z+}] = 1$) à la température considérée, $[M]$ l'activité des atomes métalliques dans le métal (égale par définition à 1) et $[M^{z+}]$ la concentration en ions métalliques dans la solution.

L'égalité des relations [15] et [16] donne avec $[M] = 1$:

$$zF E = \Delta G_{r,C}^{\circ} + RT \ln [M^{z+}] \quad [17]$$

soit :

$$E = \frac{\Delta G_{r,C}^{\circ}}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad [18]$$

et en posant $E_0 = \frac{\Delta G_{r,C}^{\circ}}{zF}$:

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad [19]$$

La relation [19] est appelée **Équation de Nernst** d'une réaction d'électrode.

E_0 est le **potentiel standard** de l'électrode de métal M (potentiel du métal en équilibre avec une solution de ses ions de concentration égale à 1).

Comme $\ln(0) = -\infty$, La relation de Nernst permet de voir immédiatement que, aussi élevé que puisse être le potentiel standard de l'électrode de métal M, sa mise en contact avec une solution ne contenant aucun ion M^{z+} s'accompagnera toujours du passage en solution d'une certaine quantité de métal afin que l'équilibre corresponde à une valeur finie du potentiel E.

Pour certains métaux dits "nobles", l'équilibre en présence d'eau s'établit toutefois pour des valeurs de concentration en ions M^{z+} négligeables au point que, comme nous le verrons par la suite, ces métaux sont considérés comme inattaquables par l'eau.

4.2.2 Échelle des potentiels standards d'électrode

Une quantité telle que E n'est pas mesurable directement. Pourtant, la connaissance et la comparaison des potentiels d'équilibre de différentes réactions d'électrode s'avère nécessaire en électrochimie et en corrosion. Dans ce but, on mesure les potentiels d'équilibre E par rapport à une autre électrode à l'équilibre et en contact électrique avec la première par l'intermédiaire de la solution, et que l'on désigne sous le nom **d'électrode de référence**.

L'électrode de référence arbitrairement choisie est l'électrode standard à l'hydrogène. Elle est constituée d'un métal inerte (platine) plongé dans une solution d'acide normale à 25°C dans laquelle on effectue un barbotage d'hydrogène sous une pression de une atmosphère.

Le platine sert uniquement de donneur et d'accepteur d'électrons pour la réaction :



La cellule électrochimique utilisée est représentée à la Figure III - 4 :

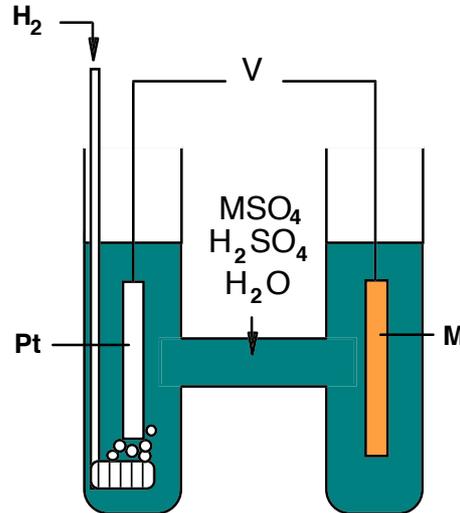


Figure III - 4 : Cellule électrochimique H₂ / M

La mesure de tension V effectuée peut être schématisée selon la figure ci-dessous :

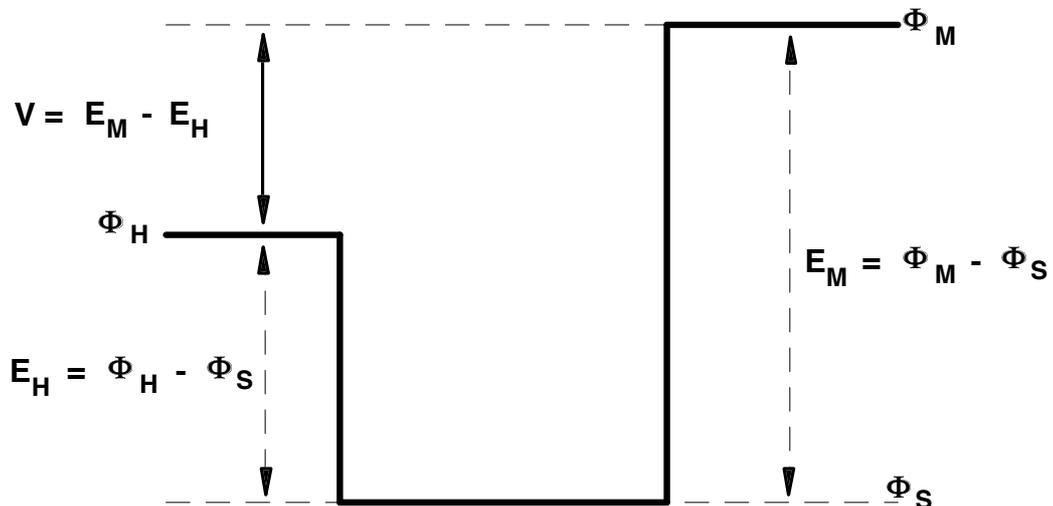


Figure III - 5 : Représentation schématique des différents potentiels du montage de la Figure III - 4

La tension V mesurée correspond donc à la différence de potentiel entre le métal et l'électrode standard à hydrogène. Par convention, le potentiel E_H de cette électrode est arbitrairement pris comme égal à zéro.

Avec cette convention, on a donc en reprenant l'équation de Nernst :

$$V = E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}] \quad [21]$$

Le potentiel standard E_0 mesuré à l'aide du montage de la Figure III - 4 devient égal au potentiel standard de l'électrode de métal M.

Les valeurs de E_0 déterminées de cette manière pour différents matériaux constituent l'**échelle de Nernst** qui classe les métaux selon leur tendance à passer en solution à 25° C (Tableau III - 1).

Équilibres	E_0 à 25° C (Volts)
$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+ 1,5
$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 1,188
$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+ 0,799
$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 0,796
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 0,337
$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0
$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,126
$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,136
$\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 0,20
$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,257
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,440
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 0,74
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,763
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 1,66

Tableau III - 1 : Potentiels standards d'électrodes par rapport à l'hydrogène

On peut déduire de cette échelle que les métaux comme l'or, l'argent ou le cuivre qui présentent des potentiels standards positifs ne seront pas attaqués par l'eau puisqu'ils s'oxydent moins facilement que l'hydrogène. Ce sont des métaux dits "nobles".

Une autre des applications pratiques de ce tableau est la protection d'un métal par un autre, par exemple celle du fer par le zinc qui s'effectue industriellement soit par le procédé dit de "galvanisation", soit au moyen d'anodes sacrificielles pour les très grandes surfaces (coques de navires).

Ce tableau constitue toutefois un guide imparfait car dans certains cas de corrosion que nous aurons l'occasion d'étudier le métal n'est pas en équilibre avec ses seuls ions, ce qui a pour effet de modifier son potentiel, ou encore voit à sa surface l'établissement d'un film passif, ce qui a également pour effet de modifier son potentiel en le rendant plus noble.

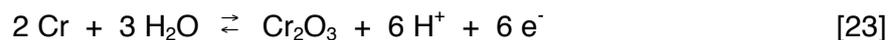
4.2.3 Diagrammes de Pourbaix

Ainsi que nous l'avons vu lors de son établissement à partir de l'enthalpie libre, l'équation de Nernst [19] donnant le potentiel réversible d'une électrode dérive de la formulation plus générale du potentiel d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction :

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod_i [\text{espèces oxydées}]^{a_i}}{\prod_i [\text{espèces réduites}]^{b_i}} \quad [22]$$

Où (a_i) et (b_i) représentent les coefficients stoechiométriques des espèces et z le nombre d'électrons mis en jeux par la réaction.

De nombreuses réactions d'électrode, et notamment celles conduisant à la formation d'oxydes en milieux aqueux, font intervenir les ions H⁺. Le potentiel E d'une telle réaction va donc dépendre du pH de la solution. Ainsi, pour l'oxydation du chrome en milieux aqueux :



L'équation [22] appliquée à la réaction [23] devient :

$$E_{\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3} = E_{0\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_3] [\text{H}^+]^6}{[\text{H}_2\text{O}]^3 [\text{Cr}]^2} \quad [24]$$

Avec [H₂O] = [Cr₂O₃] = [Cr] = 1 (voir l'établissement de la relation [17]) il vient :

$$E_{\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3} = E_{0\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+]$$

soit à 25° C :

$$E_{\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3} = E_{0\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3} - 0,059 \text{ pH} \quad [25]$$

et plus simplement pour l'hydrogène : $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+} = - 0,059 \text{ pH} \quad [26]$$

(E_{0H₂/H⁺} = 0 par convention)

et pour l'oxygène : $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$

$$E_{\text{O}/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ pH} \quad [27]$$

Il est donc possible de représenter les différents équilibres en fonction du pH. Un tel diagramme est appelé **diagramme Potentiel-pH** ou **diagramme de Pourbaix**. La Figure III - 6 représente un diagramme potentiel-pH simplifié du fer. Par convention, ce diagramme de

Pourbaix a été établi pour une température de 25°C et une concentration des espèces dissoutes de 10⁻⁶ mol.l⁻¹.

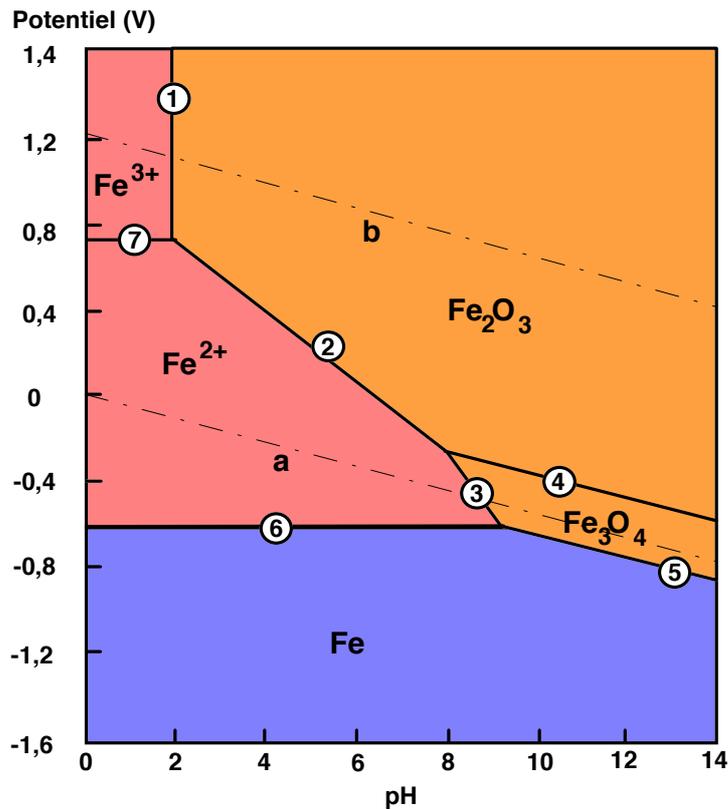
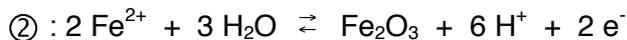


Figure III - 6 : Diagramme potentiel - pH simplifié du fer

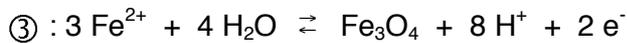
Deux oxydes solides ont été pris en compte pour la construction de ce diagramme très simplifié, l'hématite Fe₂O₃ et la magnétite Fe₃O₄. Les différentes frontières représentées correspondent respectivement aux équilibres suivants :



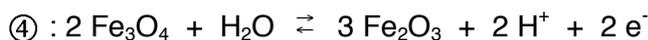
$\log [\text{Fe}^{3+}] = -0,72 - 3 \text{pH}$ soit, avec $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6}$: $\text{pH} = 1,76$



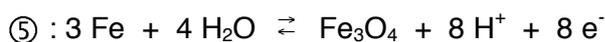
$E \text{ (V)} = 0,728 - 0,1773 \text{pH} - 0,059 \log [\text{Fe}^{2+}]$, soit : $E \text{ (V)} = 1,082 - 0,1773 \text{pH}$



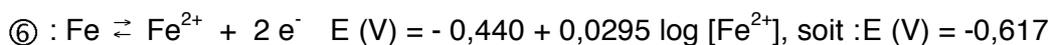
$E \text{ (V)} = 0,980 - 0,2364 \text{pH} - 0,0886 \log [\text{Fe}^{2+}]$, soit : $E \text{ (V)} = 1,512 - 0,2364 \text{pH}$



$E \text{ (V)} = 0,221 - 0,059 \text{pH}$



$E \text{ (V)} = 0,085 - 0,059 \text{pH}$



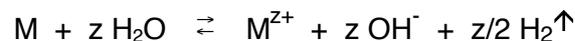
On constate qu'en milieu acide et neutre le fer peut réagir avec les protons avec un dégagement d'hydrogène, alors qu'en milieu alcalin il résiste mieux à la corrosion car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions OH⁻.

Cette constatation est en bon accord avec l'expérience. En effet, en milieu neutre ou acide le fer se corrode facilement alors qu'il résiste mieux dans un milieu alcalin comme par exemple le béton.

Sur le diagramme de la Figure III - 6 sont aussi représentées les deux droites correspondant aux équations [26] (droite a) et [27] (droite b). Le domaine compris entre ces deux droites correspond au domaine de stabilité de l'eau.

D'une manière générale, ces deux droites délimitent trois régions importantes :

- Tous les métaux dont le potentiel d'équilibre pour une concentration en ions de $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ est situé en dessous de la droite (a) sont attaqués par l'eau avec dégagement d'hydrogène selon la réaction :



- Tous les métaux dont le potentiel d'équilibre pour une concentration en ions de $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ est situé entre les droites (a) et (b) ne sont attaqués qu'en présence d'oxygène selon la réaction :



- Tous les métaux dont le potentiel d'équilibre pour une concentration en ions de $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ est situé au dessus de la droite (b) sont thermodynamiquement stables.

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, les oxydes superficiels formés lors de l'attaque d'un métal peuvent avoir un pouvoir protecteur sur le métal sous jacent. On dit alors dans ce cas que le métal est passivable, le film superficiel prenant le nom de film passif. Dans le cas de l'attaque d'un métal par l'eau à 25°C , les diagrammes de Pourbaix permettent donc de définir les domaines théoriques d'immunité, de passivation et de corrosion du métal considéré, comme illustré à la Figure III - 7.

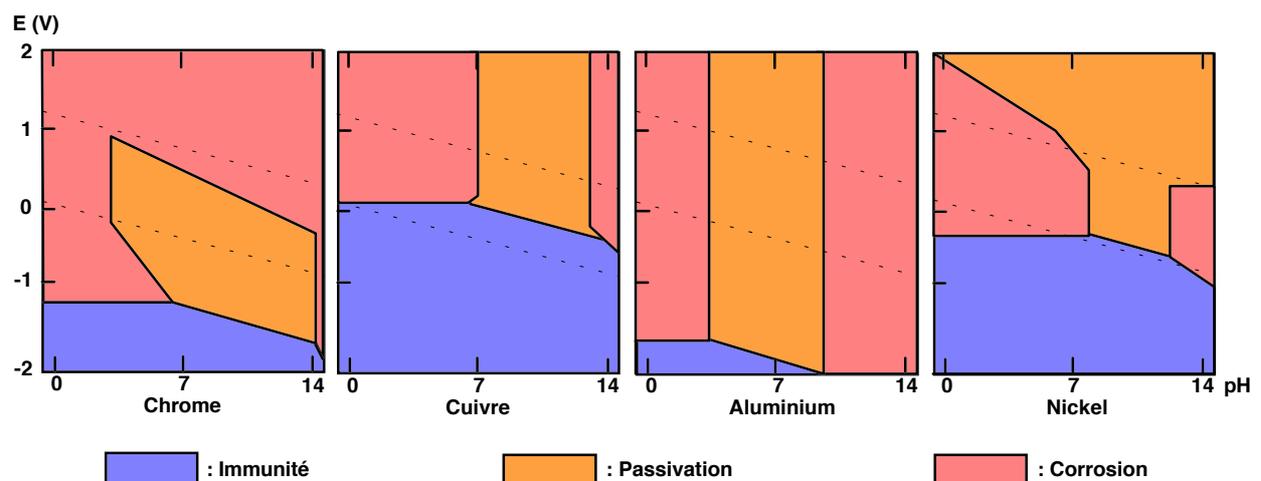


Figure III - 7 : Domaines théoriques d'immunité, de passivation et de corrosion

Toutefois, les diagrammes de Pourbaix, fondés uniquement sur des considérations thermodynamiques, ne prédisent que des états d'équilibre et des possibilités théoriques de réaction, sans fournir aucune indication sur les vitesses. C'est l'objet de la cinétique électrochimique que nous allons aborder.

4.3 Cinétique électrochimique

4.3.1 Équation de Butler-Volmer

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface d'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement.

Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, on exprimera la vitesse de corrosion en termes d'équivalent de courant :

$$J = z F v \quad [28]$$

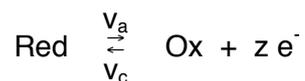
avec J : densité de courant de transfert de charges ($A.m^{-2}$)

z : valence du métal

F : constante de Faraday ($96500 C.mol^{-1}$)

v : vitesse de réaction ($mol.s^{-1}.m^{-2}$)

Si l'on applique cette formulation à la relation traduisant la réaction d'oxydo-réduction représentative de la corrosion d'un métal,



on définit une vitesse de réaction anodique v_a et une vitesse de réaction cathodique v_c auxquelles correspondent respectivement les densités de courants J_a et J_c (à l'équilibre électrochimique on a en valeurs absolues $v_a = v_c$ et $J_a = J_c$).

Les vitesses de réaction sont proportionnelles aux concentrations des espèces réagissantes et dépendent de la barrière d'énergie correspondant à la rupture des liaisons atomiques (enthalpie libre d'activation) en suivant la loi d'Arrhenius :

$$\text{Soit pour la réaction anodique : } v_a = k_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^*}{RT}\right) \quad [29]$$

$$\text{Et pour la réaction cathodique : } v_c = k_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^*}{RT}\right) \quad [30]$$

Où k_{Red} et k_{Ox} sont des constantes, C_{Red} et C_{Ox} les concentrations en espèces réagissantes, ΔG_a^* et ΔG_c^* les variations d'enthalpie libre électrochimique d'activation des réactions anodique et cathodique, R la constante des gaz parfaits et T la température (en K).

L'enthalpie libre électrochimique d'activation peut se décomposer en l'enthalpie libre chimique d'activation ΔG_{ch}^* (qui ne dépend pas du potentiel) et l'énergie électrique du transfert des charges au potentiel $\Delta\phi$ qui se répartit, pour les réactions partielles, selon les relations :

$$\text{Réaction partielle anodique : } \Delta G_a^* = \Delta G_{a,\text{ch}}^* - \alpha z F \Delta\phi \quad [31]$$

$$\text{Réaction partielle cathodique : } \Delta G_c^* = \Delta G_{c,\text{ch}}^* + (1 - \alpha) z F \Delta\phi \quad [32]$$

$\Delta\phi$ représente la variation de potentiel à l'interface métal-solution et α le **coefficient de transfert de charges** ($0 < \alpha < 1$) traduisant le rapport de transfert de charges entre les deux réactions partielles anodique et cathodique comme schématisé à la figure ci dessous.

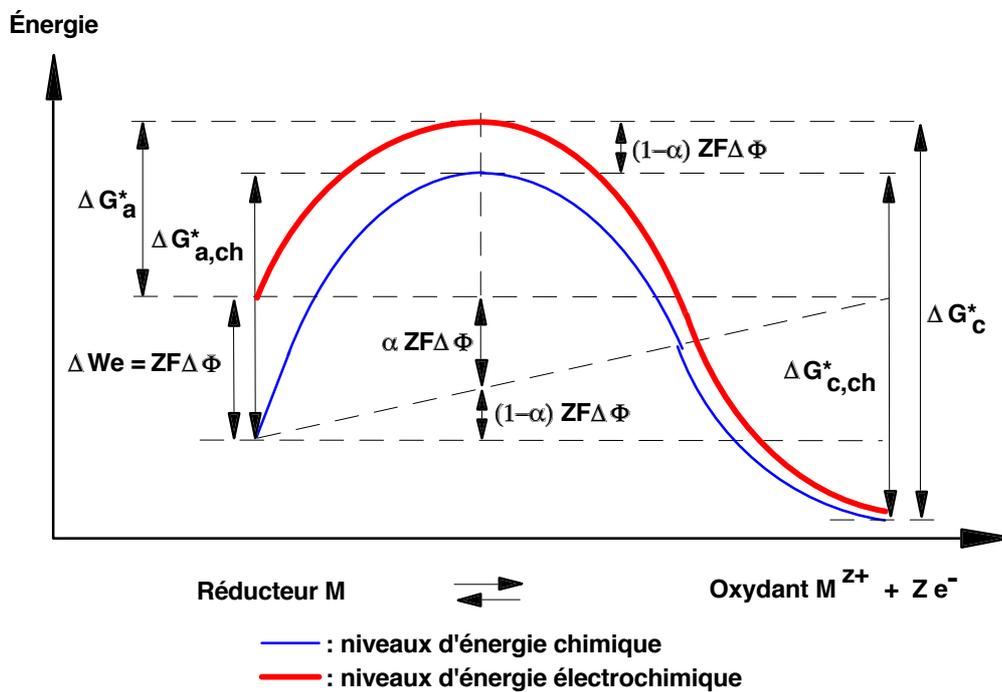


Figure III - 8 : Influence du potentiel $\Delta\phi$ sur l'énergie d'activation d'une réaction électrochimique

Si l'on applique à l'électrode M un potentiel $\Delta\phi > 0$, l'énergie de z moles d'électrons dans le métal diminue d'une quantité $\Delta We = zF\Delta\phi$. Le métal accepte alors plus facilement de céder des électrons et l'énergie d'activation de la réaction anodique de dissolution décroît de $\alpha zF\Delta\phi$, alors que celle de la réaction inverse augmente de $(1-\alpha)zF\Delta\phi$ (courbe en trait gras).

Le cas particulier $\alpha = 1/2$ correspond à une courbe symétrique par rapport à l'axe passant par son sommet, et l'énergie ΔWe fournie se répartit alors pour moitié dans chaque réaction partielle. En reportant les relations [31] et [32] dans les expressions des vitesses de réaction [29] et [30] et en utilisant l'expression de la densité de courant [28] on obtient pour les valeurs absolues des densités de courants anodique et cathodique :

$$J_a = z F k_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{a,\text{ch}}^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \Delta\phi\right) \quad [33]$$

$$J_c = z F k_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{c,\text{ch}}^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F}{RT} \Delta\phi\right) \quad [34]$$

La vitesse v de la réaction électrochimique est donnée par $v = v_a - v_c$ ou encore, en termes de densité de courant d'échange : $J = J_a - J_c$.

D'autre part, le potentiel de l'électrode E est mesuré par rapport à une électrode de référence dont le potentiel E_{ref} est constant (Cf. Figure III - 5). On a donc :

$$E = \Delta\phi - E_{\text{ref}} \quad [35]$$

En utilisant les relations [33], [34] et [35] et en regroupant les termes qui ne dépendent pas du potentiel E dans les constantes k'_{Red} et k'_{Ox} on obtient :

$$J = J_a - J_c = z F k'_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} E\right) - z F k'_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F}{RT} E\right) \quad [36]$$

avec : $k'_i = k_i \exp\left(-\frac{\Delta G_{i,\text{ch}}^* + \chi_i E_{\text{ref}}}{RT}\right)$, $\chi_{\text{Red}} = -\alpha z F$ et $\chi_{\text{Ox}} = (1-\alpha) z F$

Lorsque la réaction d'oxydo-réduction est à l'équilibre, la densité de courant d'échange J (ou la vitesse globale v) est nulle. Cela ne signifie pas "qu'il ne se passe rien" mais seulement qu'il y a égalité des réactions partielles anodique et cathodique, soit $|J_a| = |J_c| = |J_0|$.

J_0 est la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre. Par définition, le potentiel E est alors égal au potentiel réversible E_{rev} de l'électrode tel que défini par la relation de Nernst [19]. En utilisant les expressions de [36] :

$$J_0 = z F k'_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} E_{\text{rev}}\right) = z F k'_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F}{RT} E_{\text{rev}}\right) \quad [37]$$

Si l'on introduit l'expression de J_0 dans [36] on obtient :

$$J = J_0 \left[\exp\left(\alpha \frac{z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)z F}{RT} \eta\right) \right] \quad [38]$$

Avec $\eta = E - E_{\text{rev}}$, surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev} pour laquelle $|J_a| = |J_c| = |J_0|$, et $J = 0$.

La relation [38] est **l'équation de Butler-Volmer** de l'électrode.

4.3.2 Droites de Tafel

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation [38] devient rapidement négligeable. Ceci est illustré à la Figure III - 9 où l'on a représenté l'évolution des densités de courant J, J_a et J_c en fonction du potentiel E.

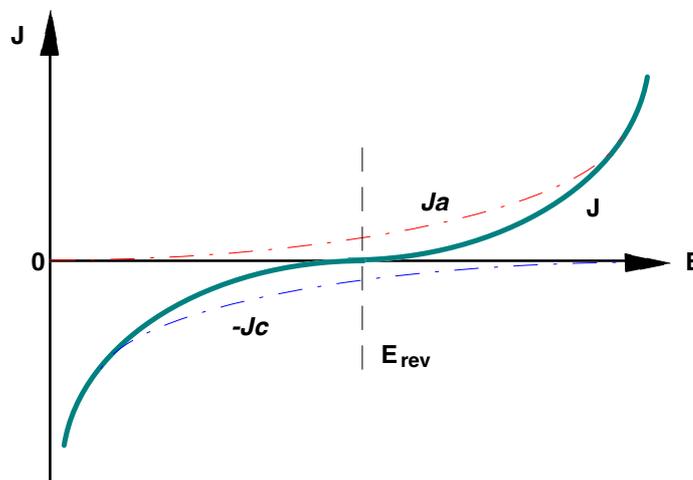


Figure III - 9 : Évolution des densités de courant en fonction du potentiel (échelle linéaire)

Dans le cas d'une surtension η_a anodique, on aura donc :

$$J = J_a = J_0 \exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta_a\right) \quad [39]$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$J = J_c = J_0 \exp\left(- (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta_c\right) \quad [40]$$

Dans les relations [39] et [40] on peut définir les **coefficients de Tafel** anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha zF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha) zF} \quad [41]$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln (J_a / J_0) \quad \text{et} \quad \eta_c = - \beta_c \ln (J_c / J_0) \quad [42]$$

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log_{10} (J_a) = \eta_a / (2,3 \beta_a) + \log_{10} (J_0) \quad [43]$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log_{10} (J_c) = - \eta_c / (2,3 \beta_c) + \log_{10} (J_0) \quad [44]$$

Les relations [43] et [44] sont les **droites de Tafel** anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer [38]. La représentation $\log_{10} |J|$ en fonction de E est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques J_0 , β_a et β_c . L'intersection des droites de Tafel [43] et [44] qui correspond à $|J_a| = |J_c| = |J_0|$ et à des surtensions η_a et η_c nulles ($E = E_{rev}$) permet en effet, sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre. Le type de diagramme ainsi obtenu est schématisé à la Figure III - 10. Les domaines de potentiels pour lesquels la courbe rejoint les droites de Tafel sont les **domaines de Tafel** anodique et cathodique.

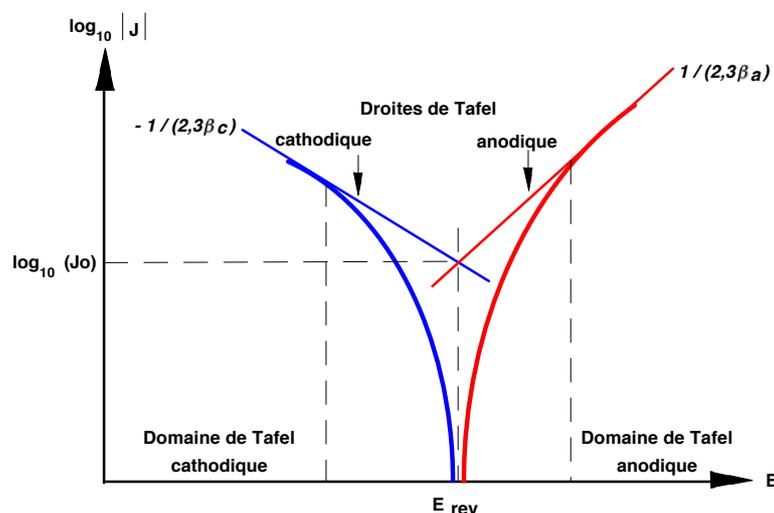


Figure III - 10 : Courbe $\log_{10} |J| = f(E)$ et droites de Tafel

4.3.3 Potentiel de corrosion

Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal ($M \rightarrow M^{2+} + ze^-$) et l'autre à la réduction de l'oxydant présent dans la solution (par exemple $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$), comme illustré à la figure ci dessous.

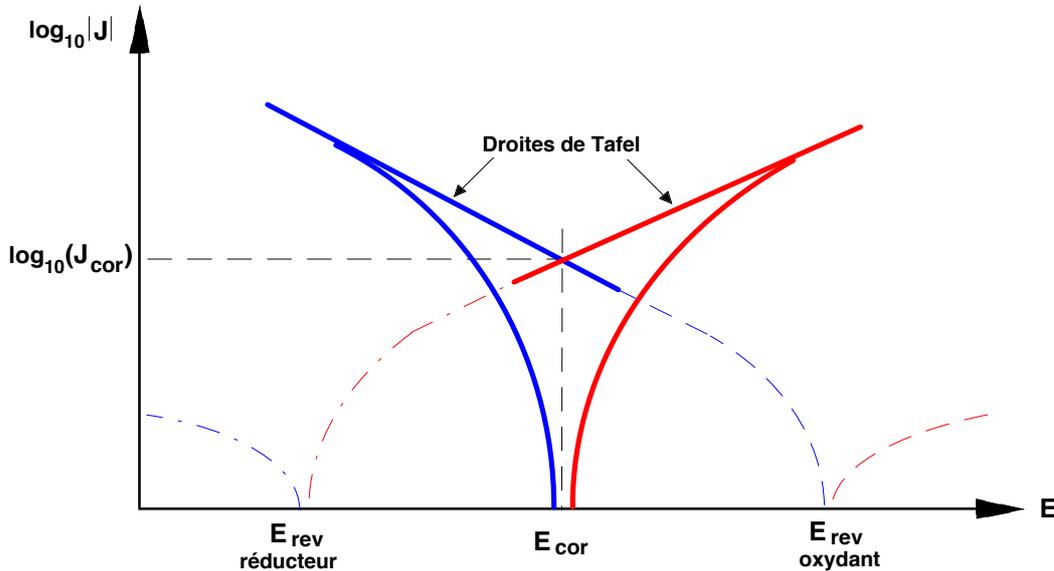


Figure III - 11 : Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log)

A la place de la densité de courant d'échange à l'équilibre J_0 et du potentiel réversible d'électrode E_{rev} on parlera dans ce cas de **densité de courant de corrosion** J_{cor} et de **potentiel de corrosion** E_{cor} qui sera tel qu'en l'absence de courant extérieur on aura égalité des valeurs absolues des densités de courants anodique de dissolution et cathodique de réduction. La courbe obtenue prend le nom de **courbe de polarisation**. Cette courbe (en traits pleins sur la Figure III - 11) résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant. De même que pour un système à une électrode (§ 4.3.2), l'une ou l'autre de ces réactions devient rapidement négligeable lorsque l'on s'éloigne du potentiel E_{cor} , et la courbe rejoint le domaine de Tafel correspondant.

4.3.4 Résistance de polarisation

Dans le cas d'une surtension η relativement faible, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation [27] par leurs développements limités au premier ordre ($e^x = 1 + x$ et $e^{-x} = 1 - x$).

On obtient alors :

$$J = J_0 \left[\left(1 + \alpha \frac{zF}{RT} \eta \right) - \left(1 - (1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right) \right] \quad [45]$$

Soit
$$J = J_0 \frac{zF}{RT} \eta \quad [46]$$

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

$$R_p = \frac{1}{J_0} \frac{RT}{zF} \quad [47]$$

La représentation de la Figure III - 11 et la relation [47] sont à la base des techniques électrochimiques de détermination expérimentale des vitesses de corrosion que nous aborderons au chapitre suivant.

4.3.5 Réaction contrôlée par un transport de matière

Les relations que nous avons déterminées jusqu'ici, et décrites par la courbe de polarisation de la Figure III - 11, supposent implicitement que le phénomène limitant pour les vitesses de réactions est le processus de transfert de charge. Toutefois, il n'en est pas toujours ainsi et certaines réactions peuvent par exemple être limitées par un phénomène de diffusion régissant le transport de matière au voisinage de l'électrode.

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

$$\varphi_i = - D_i \text{grad } C_i \quad [48]$$

Soit avec $J = \pm zF\varphi_i$:

$$J = \pm zF D_i \frac{C_0 - C_e}{\delta} \quad [49]$$

Où δ représente l'épaisseur de la couche de diffusion, C_0 la concentration de l'espèce dans la solution et C_e sa concentration à la surface de l'électrode. (Le signe \pm traduit la convention courant anodique positif et courant cathodique négatif).

Lorsque la concentration en espèce est nulle à la surface de l'électrode on obtient la valeur limite de la densité de courant :

$$J_{lim} = \pm zF D_i \frac{C_0}{\delta} \quad [50]$$

C'est le cas par exemple lorsque le phénomène limitant est le transport de l'oxygène dissous à la surface de l'électrode.

Lorsqu'au contraire la concentration en espèce à la surface atteint la saturation on obtient alors comme valeur limite de la densité de courant d'échange :

$$J_{lim} = \pm zF D_i \frac{C_0 - C_{sat}}{\delta} \quad [51]$$

Cette situation correspond à une réaction limitée par le transport des produits de corrosion.

Dans les deux cas, cette limitation se traduit sur la courbe de polarisation par une valeur du courant indépendante du potentiel. Cette partie de la courbe est appelée le **palier de diffusion**.

QUATRIEME PARTIE

LES DIFFERENTES FORMES DE CORROSION AQUEUSE

1. INTRODUCTION	57
2. LA CORROSION GÉNÉRALE.....	57
2.1 La corrosion atmosphérique	58
2.1.1 Espèces polluantes contenues dans l'air ambiant	58
2.1.2 Humidité de l'air ambiant.....	59
2.1.3 Caractérisation de la corrosion atmosphérique.....	60
2.2 Mécanisme de la corrosion atmosphérique de l'acier	62
2.3 Essais de corrosion atmosphérique.....	63
2.4 Méthodes d'étude de la corrosion générale.....	64
2.4.1 Mesures gravimétriques.....	64
2.4.2 Mesures de résistance de polarisation.....	64
2.4.3 Impédances électrochimiques.....	65
3. LA CORROSION LOCALISÉE	66
3.1 La corrosion galvanique.....	66
3.1.1 Matériau hétérogène.....	67
3.1.2 Milieu hétérogène	68
3.1.3 Conditions physicochimiques hétérogènes.....	69
3.2 La corrosion par piqûres	69
3.3 La corrosion par effet de crevasse	72
3.4 La corrosion intergranulaire	73
3.4.1 La corrosion intergranulaire des aciers inoxydables sensibilisés	73
3.4.2 La corrosion intergranulaire des aciers inoxydables hypere trempés	75
3.5 La corrosion-érosion et la corrosion-cavitation	75
4. LES CAS PARTICULIERS DE FISSURATION SOUS CONTRAINTE.....	76
4.1 La corrosion sous contrainte.....	76
4.1.1 Les mécanismes de corrosion sous contrainte	77
4.1.2 Les méthodes d'étude de la corrosion sous contrainte.....	80
4.2 La fatigue-corrosion.....	81
4.3 La fragilisation par l'hydrogène	81
5. LA BIOCORROSION	82
5.1 La biocorrosion des aciers non alliés.....	83
5.2 La biocorrosion des aciers inoxydables.....	85
5.3 La biocorrosion des alliages de cuivre et d'aluminium.....	86

1. INTRODUCTION

Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel : On constate le phénomène par sa localisation ou par la modification de l'aspect extérieur de l'objet qu'il affecte.

Aussi, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre ont souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent. C'est le cas de la **corrosion générale**, de la **corrosion par piqûres**, ou encore de la **corrosion intergranulaire**. D'autres formes de corrosion portent un nom associé au mécanisme mis en oeuvre. C'est le cas de la **corrosion sous contrainte**, de la **corrosion par effet de crevasse** ou de la **corrosion-érosion**.

En réalité, il n'y a pas systématiquement de relation biunivoque entre le type de corrosion et la morphologie du dommage. Cette dernière permet tout au plus de privilégier certaines formes de corrosion possibles.

2. LA CORROSION GENERALE

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis à vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusions ou de défauts structuraux, soit à la non sélectivité de l'environnement vis à vis de ces défauts.



Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier

La vitesse de corrosion est en général exprimée en termes de perte de masse par unité de surface et par unité de temps (après desquamation dans le cas d'un oxyde adhérent) ou par l'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps.

Ces deux grandeurs sont bien évidemment reliées par la masse volumique du matériau considéré et pour les aciers on a sensiblement $1 \text{ g.dm}^{-2}.\text{an}^{-1} = 12 \mu\text{m}.\text{an}^{-1}$.

Dans certains cas particuliers, cette corrosion générale peut être notablement accélérée par l'action d'agents extérieurs au couple matériau-milieu environnant. C'est le cas par exemple du phénomène connu sous le nom de "Corrosion par Courants Vagabonds".

Nous avons vu au chapitre précédent que la corrosion générale résultait de l'existence simultanée de deux réactions électrochimiques uniformément réparties sur la surface du matériau : la réaction anodique, qui correspond à l'oxydation du métal (formation d'un oxyde, passage en solution), et la réaction cathodique qui correspond à la réduction de l'oxydant présent dans le milieu (H^+ , O_2 dissous...).

La réaction anodique se traduit par un passage de courant du métal vers le milieu environnant. Si, pour une cause quelconque, il existe une fuite de courant du matériau vers le milieu, le métal se corrodera beaucoup plus rapidement que ne le laissait prévoir le couple matériau-milieu. C'est notamment le cas pour des canalisations enterrées au voisinage de conducteurs électriques ou de sources de courant (tramway, postes de soudage...), ou pour des conduites d'eau ou de gaz utilisées frauduleusement comme prises de terre et auxquelles sont raccordées des appareils domestiques défectueux. Dans ce dernier cas, on se prémunit contre ce phénomène en plaçant un manchon isolant à la sortie de la partie enterrée.

La corrosion générale des matériaux enterrés peut aussi être accélérée par la présence de bactéries, notamment lorsque le sol est riche en sulfures (par exemple des pyrites) ou en sulfates. Ce phénomène, connu sous le nom de "biocorrosion", résulte de la production d'espèces oxydantes par les bactéries présentes dans le milieu ou fixées à la surface du matériau sous la forme d'un "biofilm".

Le cas de corrosion générale le plus fréquemment rencontré reste toutefois le phénomène de **corrosion atmosphérique** que nous allons aborder de manière plus détaillée.

2.1 La corrosion atmosphérique

Comme son nom l'indique, la corrosion atmosphérique désigne la réaction de l'oxygène de l'air à température ambiante avec un métal lorsqu'à la surface de ce dernier l'humidité et les polluants forment un film d'électrolyte.

La vitesse de corrosion atmosphérique dépend de la vitesse des réactions partielles anodiques et cathodiques aux interfaces métal-électrolyte et oxyde-électrolyte. Elle est donc en ce sens comparable à la corrosion en milieu liquide à ceci près qu'il n'y a pas évacuation des produits de corrosion par l'électrolyte et que ce dernier peut éventuellement s'évaporer complètement lors de phases de séchage pour se reformer lors de phases d'humidité élevée.

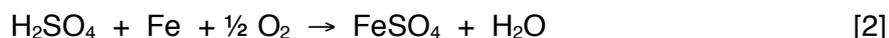
Le phénomène de corrosion atmosphérique va donc dépendre étroitement des polluants présents dans l'air ambiant et de son degré d'humidité.

2.1.1 Espèces polluantes contenues dans l'air ambiant

Les principaux polluants contenus dans l'air ambiant sont le dioxyde de soufre SO_2 , les différents oxydes d'azote NO_x , les chlorures Cl^- et les poussières. Du point de vue de la corrosion, les chlorures (surtout présents dans les régions maritimes) et le SO_2 (provenant de la combustion du charbon et du pétrole) sont les espèces les plus importantes. Le SO_2 est responsable des pluies acides car il forme, en réagissant avec l'eau, l'acide sulfureux H_2SO_3 ou, avec l'eau et l'oxygène et en présence de catalyseurs comme les ions ferreux ou ferriques, l'acide sulfurique H_2SO_4 selon les réactions suivantes :



Par réaction de l'acide sulfurique avec le fer on obtient le sulfate ferreux :



Les oxydes d'azote NO_x , qui se forment lors d'une combustion à haute température (dans les moteurs d'automobiles par exemple), ont une influence moins marquée.

2.1.2 Humidité de l'air ambiant

On distingue l'**humidité absolue** ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) qui indique la masse d'eau contenue dans un mètre cube d'air et l'**humidité relative** qui représente, exprimé en pour cent, le rapport de la pression partielle de vapeur d'eau à la pression de saturation.

La pression de saturation, qui correspond à la pression de vapeur d'eau en équilibre avec de l'eau liquide, ou autrement dit à la pression de vapeur d'eau à partir de laquelle survient la condensation, dépend de la température.

La valeur de l'humidité relative (et en particulier la valeur de 100% correspondant à la condensation) pourra donc être différente pour une même humidité absolue suivant la valeur de la température ambiante, comme illustré à la Figure IV - 1.

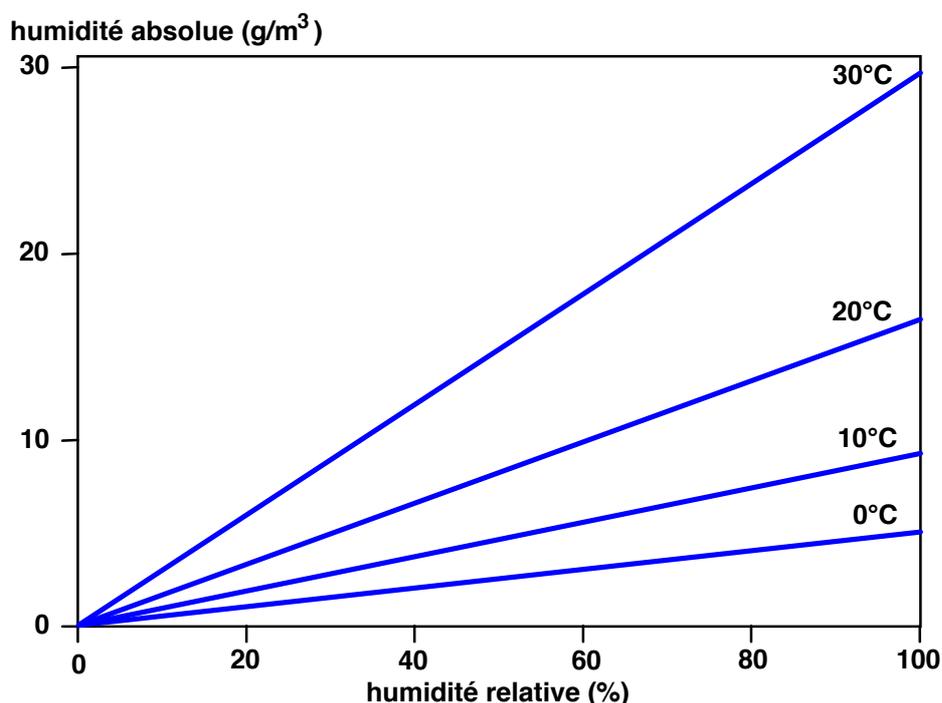


Figure IV - 1 : Humidité relative et absolue pour différentes températures

Du point de vue de la corrosion, le paramètre significatif est donc l'humidité relative puisqu'elle détermine le degré d'humidité à partir duquel on assistera au phénomène de condensation nécessaire à la formation du film d'électrolyte à la surface du métal.

Cette condensation se produit en théorie pour une humidité relative de 100%, mais peut, sous certaines conditions, se manifester à la surface d'un métal pour des valeurs apparemment inférieures.

Cela survient notamment lorsque la température du métal est inférieure à celle de l'air ambiant, lorsque sa surface est poreuse (les phénomènes de tension superficielle abaissant la pression saturante à l'intérieur d'un pore), ou lorsqu'elle contient des sels déposés.

La présence de sels déposés a une action double car d'une part elle réduit la valeur de la pression saturante et d'autre part crée une situation d'autant plus défavorable sur le plan de la corrosion que ces sels, par dissolution dans l'eau de condensation, peuvent conduire à la formation d'un électrolyte particulièrement agressif.

La Figure IV - 2 montre l'évolution de la corrosion d'un acier en fonction de l'humidité relative pour une atmosphère polluée par 0,01% de SO₂. On constate ici que la corrosion devient importante dès que l'humidité relative atteint 60%.

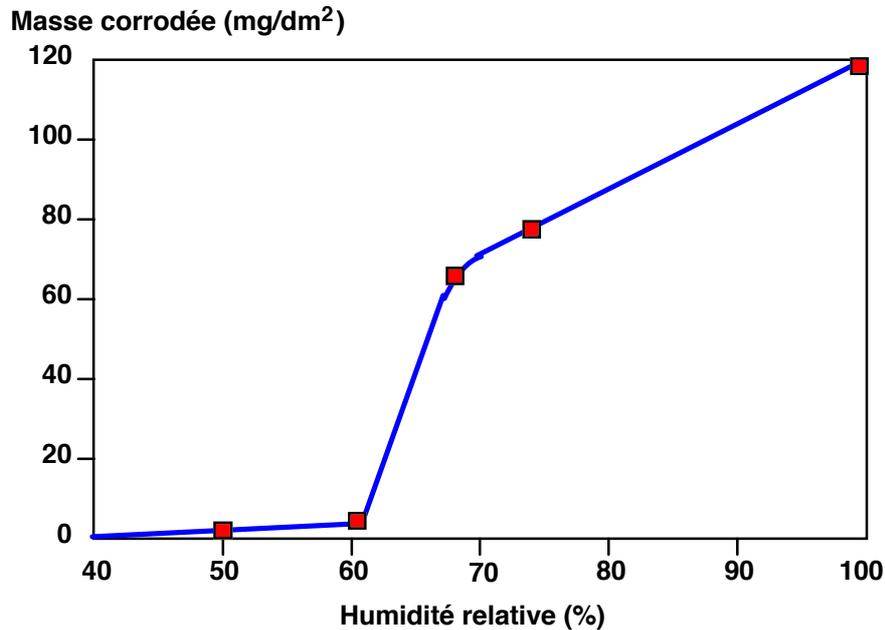


Figure IV - 2 : Masse d'acier corrodée en fonction de l'humidité relative essais de 55 jours en présence de 0,01% SO₂ (d'après W.H. Vernon)

2.1.3 Caractérisation de la corrosion atmosphérique

Les normes ISO 9223 et 9226 définissent des critères permettant respectivement de caractériser une atmosphère et de définir son degré de corrosivité déterminé à partir de la vitesse de corrosion de métaux étalons.

Trois paramètres sont retenus pour la classification de l'atmosphère :

- La **durée d'exposition à l'humidité** (time of wetness) τ : durée pendant laquelle l'humidité relative est supérieure à 80% et la température supérieure à 0° C. 5 catégories sont répertoriées, allant de τ_1 ($< 10 \text{ h.an}^{-1}$) à τ_5 ($> 5500 \text{ h.an}^{-1}$). L'atmosphère de la côte Normande se classe en 5ème catégorie avec une valeur de τ de 5750 h.an^{-1} ;
- La **teneur P en dioxyde de soufre SO₂** : exprimée soit directement en $\mu\text{g.m}^{-3}$, soit en fonction de sa vitesse de dépôt en $\text{mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. 4 catégories sont répertoriées, allant de P₀ ($P < 12 \mu\text{g.m}^{-3}$) à P₃ ($90 < P < 250 \mu\text{g.m}^{-3}$). Une atmosphère rurale non polluée présente une valeur de P inférieure à $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ alors qu'une valeur de P égale à $350 \mu\text{g.m}^{-3}$ a été relevée pour l'atmosphère Londonienne en 1960;
- La **teneur S en ions chlorures Cl** : exprimée en fonction de leur vitesse de dépôt en $\text{mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$. On distingue de même 4 catégories différentes allant de S₀ ($S < 3 \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) à S₃ ($300 < S < 1500 \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$). Une atmosphère marine très sévère peut correspondre à une valeur de S supérieure à $1500 \text{ mg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$.

la Figure IV - 3 montre l'évolution de la corrosion observée sur des échantillons d'acier ordinaire exposés pendant plusieurs années à différents types d'atmosphères. Pour chacune des courbes, on observe que la vitesse de corrosion (pente des courbes) atteint une valeur quasi stationnaire après une phase initiale de décroissance.

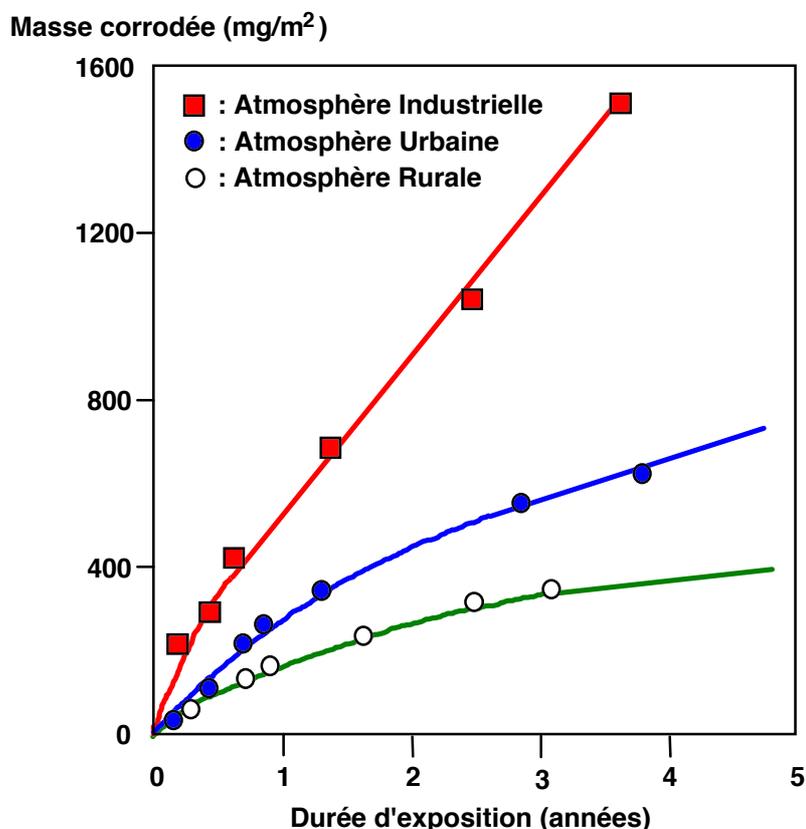


Figure IV - 3 : Corrosion de l'acier sous différentes atmosphères (d'après K. Barton)

Telle que représentée à la Figure IV - 3 ci-dessus, la détermination de la vitesse de corrosion d'un métal étalon (acier ordinaire, aluminium, zinc...) pour différentes atmosphères caractérisées par les trois paramètres τ , S, et P permet de classer la corrosivité de chaque atmosphère pour le matériau considéré selon une échelle comportant cinq catégories définies par la norme ISO 9226.

Le tableau suivant illustre cette classification pour un acier ordinaire.

Corrosivité de l'atmosphère		Vcorr initiale ($\mu\text{m.an}^{-1}$)	Vcorr stationnaire ($\mu\text{m.an}^{-1}$)
C1	très faible	< 1,3	< 0,1
C2	faible	1,3 - 25	0,1 - 1,5
C3	moyenne	25 - 50	1,5 - 6
C4	élevée	50 - 80	6 - 20
C5	très élevée	80 - 200	20 - 90

Tableau IV - 1 : Corrosivité de l'atmosphère selon la norme ISO 9226 en fonction des vitesses de corrosion observées pour différentes valeurs de τ , S et P. Métal étalon : Acier au carbone

2.2 Mécanisme de la corrosion atmosphérique de l'acier

La corrosion atmosphérique de l'acier peut être schématiquement décrite par la réaction suivante :



Le composé FeOOH, qui peut être considéré comme de l'hématite Fe₂O₃ hydratée ($2 \text{ FeOOH} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$) désigne globalement la **rouille**, qui est en fait un mélange complexe de différentes phases cristallines et amorphes d'oxydes et d'hydroxydes de fer et dont la stoechiométrie ne correspond qu'approximativement à la formule globale FeOOH. Les trois composants principaux de la rouille sont respectivement :

- La **lépidocrocite** γ -FeOOH de structure rhomboédrique;
- La **goethite** α -FeOOH de structure rhomboédrique;
- La **magnétite** Fe₃O₄ de structure cubique.

La composition de la rouille varie en fonction des conditions climatiques et de la durée d'exposition. Elle varie de plus entre l'intérieur et l'extérieur de la couche :

- La partie extérieure est le plus souvent poreuse et principalement constituée de goethite et de lépidocrocite.
- La partie intérieure, adjacente au métal, est en général relativement dense et formée de magnétite et de phases amorphes de FeOOH;

Lorsque l'on expose une surface d'acier humide à l'atmosphère, elle se recouvre rapidement d'un film mince de produits de corrosion. Cette réaction de formation de la rouille est d'autant plus rapide que la surface est contaminée par des polluants comme les ions sulfates. Les différentes étapes du mécanisme sont représentées à la Figure IV - 4.

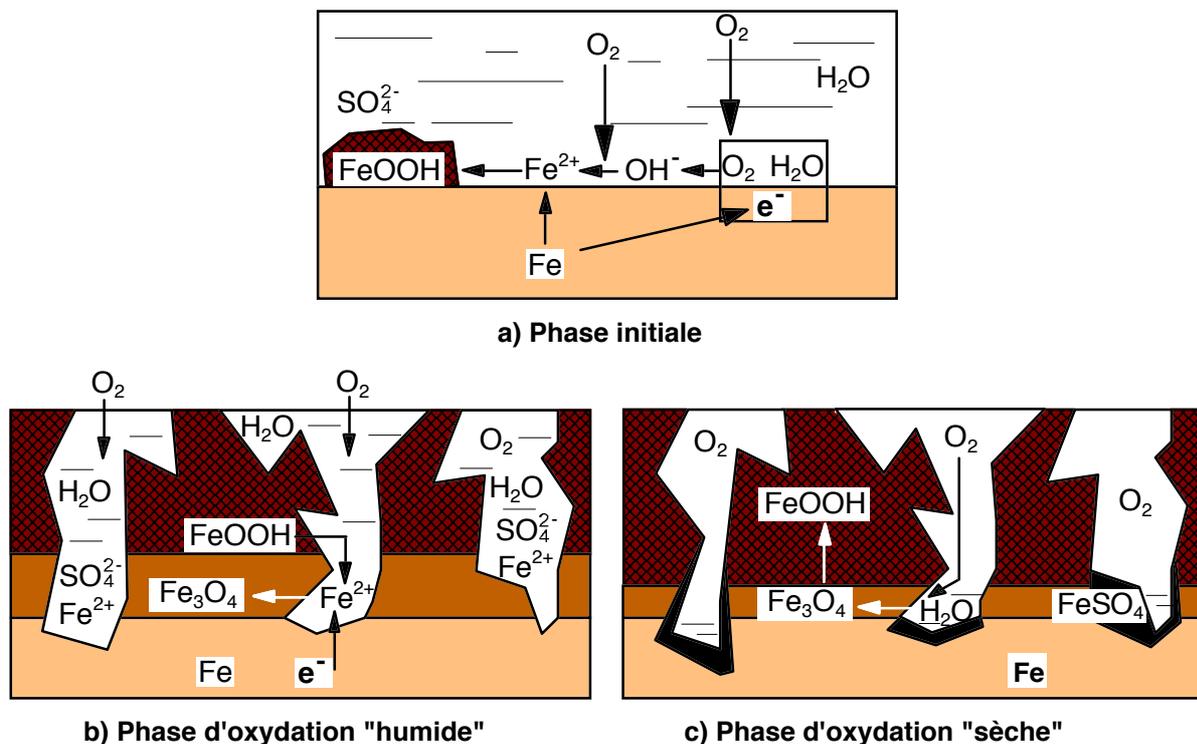


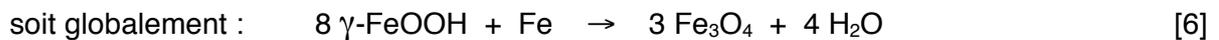
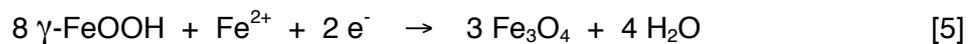
Figure IV - 4 : Mécanisme réactionnel de la corrosion atmosphérique de l'acier

Dans un premier temps (Figure IV - 4.a), l'oxygène de l'air diffuse à travers le film liquide et se réduit en ions OH⁻ à la surface du métal tandis que le fer s'oxyde en ions ferreux Fe²⁺ qui passent en solution dans l'électrolyte.

Les ions ferreux en solution réagissent ensuite avec l'oxygène dissous pour former la lépidocrocite γ-FeOOH selon la réaction :



Plus la couche de γ-FeOOH devient importante et plus la réaction se ralentit car d'une part la surface de fer "active" diminue et d'autre part la diffusion de l'oxygène est limitée par la présence de la couche de γ-FeOOH (Figure IV - 4.b). Lorsque la concentration en oxygène est devenue suffisamment faible, la lépidocrocite réagit à son tour avec les ions Fe²⁺ en phase aqueuse pour donner la couche de magnétite selon la réaction :



La "rouille" γ-FeOOH se comporte donc comme un oxydant vis à vis du fer de la même manière que l'oxygène. Selon [6], la réaction devrait s'arrêter lorsqu'elle a consommé toute la rouille, mais en fait la réduction du γ-FeOOH ne se produit qu'en phase aqueuse faiblement concentrée en O₂.

Lors des phases "sèches" (film d'eau très mince et forte concentration en O₂) , la magnétite réagit avec l'oxygène de l'air (Figure IV - 4.c) pour reformer le γ-FeOOH selon la réaction :



On assiste donc à un phénomène cyclique entre les phases "humides" et "sèches" conduisant à une transformation de lépidocrocite γ-FeOOH en magnétite Fe₃O₄ et réciproquement, avec consommation de métal durant la phase "humide".

Si de plus des polluants tels que SO₄²⁻ sont présents en phase aqueuse, la consommation de métal est accélérée en phase "humide" et on obtient une précipitation de FeSO₄ lors des phases de "séchage" (Figure IV - 4.c).

Les **cycles d'humidité** (changement périodique entre phase de mouillage et de séchage) ont donc une très forte influence sur la vitesse moyenne de corrosion du métal.

2.3 Essais de corrosion atmosphérique

Nous venons de voir que la corrosion atmosphérique des métaux est fortement influencée par les cycles d'humidité et par les polluants présents dans l'atmosphère.

La complexité de ce type de corrosion la rend difficilement modélisable, de même qu'il est relativement difficile de se faire une idée du comportement à long terme d'un matériau au moyen d'essais accélérés.

Des expériences "in situ", d'une durée pouvant atteindre plusieurs années, sont de ce fait le plus souvent indispensables. Il existe toutefois quelques types d'essais accélérés dont les

protocoles de mise en oeuvre font en général l'objet d'une norme et que l'on peut classer parmi les trois catégories suivantes :

- Les essais en armoire à brouillard salin : ils consistent à placer les échantillons dans une enceinte spéciale à l'intérieur de laquelle un brouillard salin est généré par pulvérisation d'une solution de NaCl. Ce type d'essai ne tient toutefois pas compte des cycles d'humidité ni de l'action d'espèces comme le SO₂, bien que parfois certains polluants puissent être ajoutés à la solution de NaCl;
- Les essais en armoire climatique : assez semblables aux précédents, ils permettent toutefois de simuler les cycles d'humidité et d'ajouter des polluants comme le SO₂ à l'atmosphère d'essai. Afin d'accélérer les résultats, on augmente en général la teneur en polluants par rapport à celle d'une atmosphère réelle;
- Les essais d'immersion alternée : dans ce type d'essai, les échantillons sont soumis à une immersion cyclique dans une solution d'électrolyte afin de simuler les phases "d'humidité" et de "séchage" que nous avons évoquées. L'inconvénient de ce type de test est que les produits de corrosion formés peuvent être "lavés" lors des cycles d'immersion dans l'électrolyte, contrairement à ce que l'on observe en situation réelle.

2.4 Méthodes d'étude de la corrosion générale

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, la vitesse de corrosion générale peut s'exprimer en terme d'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps. Plusieurs techniques expérimentales permettent d'accéder à ce paramètre : les mesures gravimétriques, les mesures de résistance de polarisation, et la méthode d'impédance électrochimique.

2.4.1 Mesures gravimétriques

Ce type de mesure simple consiste à suivre au cours du temps la variation de masse d'échantillons exposés au milieu considéré. En général, cette variation de masse est mesurée sur chaque échantillon après desquamation des oxydes adhérents ce qui, chaque examen étant destructif, nécessite un grand nombre d'échantillons. On trace ainsi la courbe "variation de masse - temps" que l'on convertit en épaisseur corrodée en fonction du temps. Les valeurs obtenues sont globales et cette méthode ne donne pas la vitesse de corrosion instantanée.

2.4.2 Mesures de résistance de polarisation

Nous avons vu au Chapitre III que ce paramètre R_p était défini par l'analogie avec la loi d'Ohm que l'on pouvait établir à partir de l'équation de Butler-Volmer pour de petites variations de potentiel η autour du potentiel réversible :

$$J = J_0 \frac{zF}{RT} \eta \quad \text{avec } R_p = \frac{1}{J_0} \frac{RT}{zF}$$

$$\text{Soit : } J_0 = \frac{1}{R_p} \frac{RT}{zF} \quad \text{et } v_{\text{cor}} = \frac{M}{R_p} \frac{RT}{\rho (zF)^2}$$

Avec M et ρ : masses molaire et volumique du matériau, et v_{cor} : vitesse de corrosion (μm.s⁻¹)

Cette analogie électrique peut se représenter par le schéma de la Figure IV - 5 où R_p représente la "résistance" au passage du courant de corrosion à l'interface matériau - milieu :

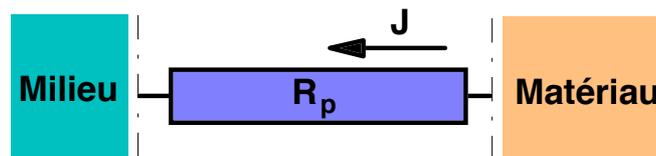


Figure IV - 5 : Représentation physique de la résistance de polarisation

Toutefois, l'expression analytique de la résistance de polarisation telle qu'établie à partir de l'équation de Butler-Volmer d'une électrode n'est plus valable dans le cas d'un système de corrosion où les réactions anodiques et cathodiques ne sont plus fournies par la même électrode, les coefficients de transfert de charge en particulier n'étant pas les mêmes pour les deux réactions.

En pratique on mesurera donc la valeur de R_p à l'aide d'un appareillage approprié (corrosimètre) permettant d'imposer à l'échantillon des surtensions de l'ordre de 10mV par rapport à son potentiel de corrosion, de mesurer le courant résultant et d'apporter la correction nécessaire correspondant à la résistance de l'électrolyte (correction de chute ohmique).

Les valeurs de résistance de polarisation ainsi obtenues sont automatiquement converties en vitesse de corrosion instantanée à partir d'étalonnages effectués au moyen de mesures gravimétriques.

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet par exemple de surveiller en continu le comportement d'une installation au moyen d'échantillons tests de même matériau disposés dans le circuit.

2.4.3 Impédances électrochimiques

La corrosion générale d'un matériau s'accompagne souvent d'une perte de matière par passage en solution et de la formation d'une couche de produits de corrosion plus ou moins protectrice ayant pour effet de diminuer la vitesse de dissolution du matériau. C'est notamment le cas lorsque l'alliage est passif dans le milieu considéré.

Lorsque l'on ne s'intéresse pas seulement à la perte de matière mais aussi au comportement de la couche protectrice, il peut être nécessaire d'avoir recours à la méthode de mesure d'impédance électrochimique. Dans ce cas en effet, la Figure IV - 5 peut se compléter de la manière suivante (Chapitre II, § 5.2) :

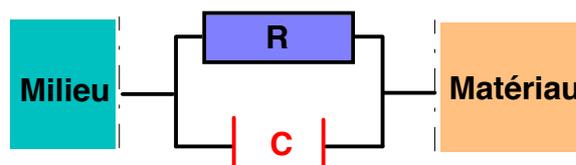


Figure IV - 6 : Circuit équivalent à une corrosion avec formation d'un oxyde protecteur
 R : résistance schématisant la dissolution, C : capacité représentant l'oxyde protecteur.

La technique de mesure employée est identique à celle de la résistance de polarisation avec imposition de sauts de potentiels alternatifs de fréquence variable. Pour une fréquence très faible on retrouvera la valeur de la résistance de polarisation, alors que les fréquences élevées fourniront la valeur de la capacité de la couche d'oxyde ainsi que la résistance de l'électrolyte (chute ohmique).

Les résultats de ces mesures sont en général représentés sur un diagramme dit de **Nyquist** tel que schématisé à la Figure IV - 7 :

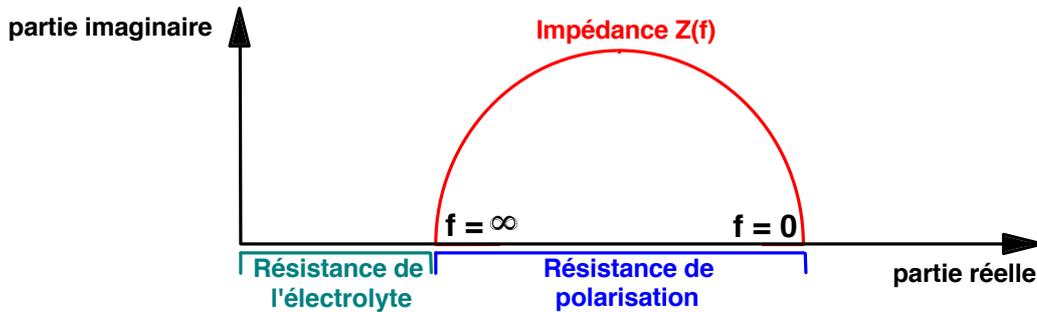


Figure IV - 7 : Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist

3. LA CORROSION LOCALISEE

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif.

Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétérophase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température).

3.1 La corrosion galvanique

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile (Figure IV - 8) qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque.

Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique (réduction de l'oxydant) sont distinctes. Ainsi que nous l'avons mentionné, cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface.

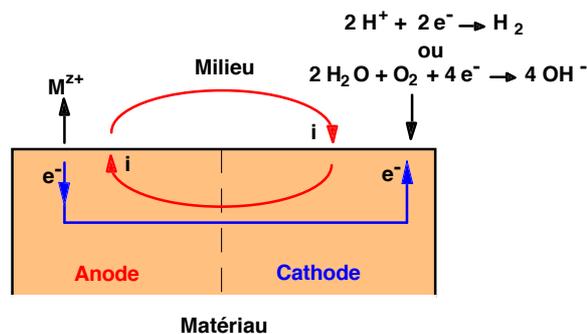
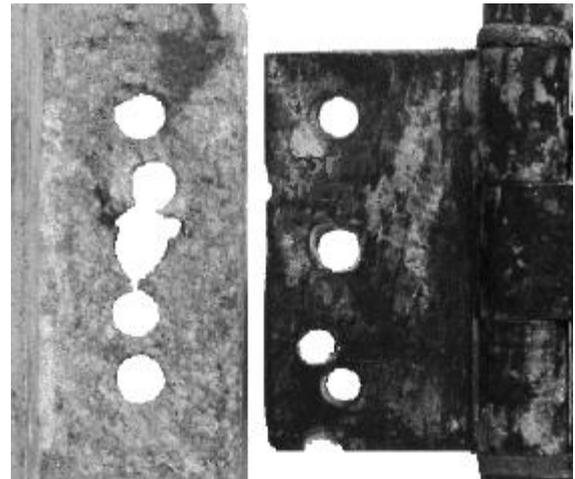


Figure IV - 8 : Représentation schématique d'une pile de corrosion

3.1.1 Matériau hétérogène

Nous avons vu que pour un milieu donné, chaque métal peut être caractérisé par son potentiel de corrosion. Il est alors possible d'établir ce que l'on nomme des "séries galvaniques" qui donnent, pour un milieu considéré, le classement des différents métaux selon leur potentiel de corrosion mesuré expérimentalement. A partir de ces indications, il devient possible de prévoir le sens de la pile qui sera créée suite au couplage électrique de deux métaux différents. On observe alors un accroissement de la vitesse de corrosion du métal le moins noble (potentiel de corrosion le moins élevé) et une diminution de la vitesse de corrosion du métal le plus noble (potentiel de corrosion le plus élevé).



Aluminium

Bronze

Corrosion galvanique de l'aluminium par couplage avec le bronze

Cet effet peut être mis à profit pour lutter contre la corrosion en réalisant volontairement un couplage galvanique (**protection cathodique**) : le matériau sur lequel la réaction anodique est prépondérante (**l'anode sacrificielle**) protège le reste de la structure qui est le siège de la réaction cathodique. Ce phénomène est à l'origine du procédé bien connu de "galvanisation" visant à protéger l'acier par du zinc. Il faut toutefois bien distinguer la protection cathodique où le revêtement joue le rôle d'anode sacrificielle des cas où le revêtement est plus noble que le matériau à protéger. Dans le premier cas, c'est surtout la quantité d'anode sacrificielle (épaisseur du revêtement) qui est le facteur principal de la protection, alors que dans le second cas c'est la qualité du revêtement qui est primordiale (absence de défauts pouvant entraîner une attaque localisée du matériau sous-jacent). La corrosion due au couplage galvanique de deux matériaux va dépendre de nombreux paramètres que l'on peut regrouper dans les 4 catégories suivantes :

- 1) Les paramètres liés aux matériaux :
 - Nature et composition des alliages;
 - Impuretés;
 - Présence de produits de corrosion ou de film superficiel.
- 2) Les paramètres liés au milieu :
 - Composition, pH et impuretés;
 - Résistivité, température et volume;
 - Débit et agitation (phénomènes diffusionnels).
- 3) Les paramètres liés à l'interface matériau-milieu :
 - Potentiels d'électrode;
 - Cinétiques de réaction.
- 4) Les paramètres liés à la géométrie :
 - Du couple : rapport de surfaces anode / cathode et distribution spatiale;
 - De la jonction : écartement, résistance de contact.

Enfin, dans certaines conditions on peut assister à un phénomène de corrosion galvanique dû non pas au couplage de deux matériaux distincts mais aux hétérogénéités présentes au sein d'un seul alliage.

C'est le cas par exemple des alliages biphasés comme les aciers inoxydables austéno-ferritiques où la ferrite pourra jouer le rôle d'anode, ou d'un métal partiellement recouvert de produits de corrosion.

Ainsi, sur l'acier ordinaire les zones recouvertes d'oxyde sont plus nobles que les zones décapées et en cas de remplacement de portions de tuyauteries on peut paradoxalement observer une corrosion accélérée sur les parties neuves.

3.1.2 Milieu hétérogène

Le potentiel de corrosion résultant d'un "équilibre" entre la réaction d'oxydation du métal et la réaction de réduction de l'oxydant contenu dans le milieu, toute variation locale dans la composition de ce dernier pourra donner lieu à une situation de couplage galvanique. C'est le cas par exemple des attaques par piles de concentration.

En effet, dans le cas où il existe pour le matériau deux potentiels d'équilibre E_1 et E_2 correspondants aux deux concentrations C_1 et C_2 selon la loi de Nernst, on aura, d'après cette loi, $E_2 > E_1$ si $C_2 > C_1$. le potentiel moyen E pris par le matériau sera tel que $E_1 < E < E_2$ et l'attaque se fera préférentiellement dans les zones où la concentration en ions métalliques est la plus faible.

Un autre cas bien connu de couplage galvanique dû à une variation de la composition du milieu est le phénomène d'aération différentielle mis en évidence par Evans. Lorsqu'une pièce en acier est plongée dans un milieu neutre non tamponné (par exemple NaCl), on observe un accroissement de la corrosion dans les zones mal aérées et au contraire une diminution de l'attaque dans les zones bien aérées.

Le pH des zones aérées (cathodiques) devient plus élevé suite à la réduction de l'oxygène entraînant la formation d'ions OH^- et contribue à la passivation de l'acier. Dans le cas où le matériau est passivable, la corrosion de la zone moins aérée peut devenir plus forte que celle de la zone aérée.

La corrosion par aération différentielle est notamment responsable des attaques survenant juste en dessous de la ligne d'eau pour les coques de navires par exemple, ou sous des gouttes isolées dans le cas d'une condensation sous calorifuge.

On peut également la rencontrer sur des structures enterrées dans des sols dont les perméabilités à l'oxygène sont différentes. Dans le cas de matériaux non passivables, la corrosion des zones moins aérées ne peut toutefois jamais dépasser celle des zones aérées. La Figure IV - 9 illustre quelques exemples de situations pouvant donner lieu à un phénomène de corrosion par aération différentielle.

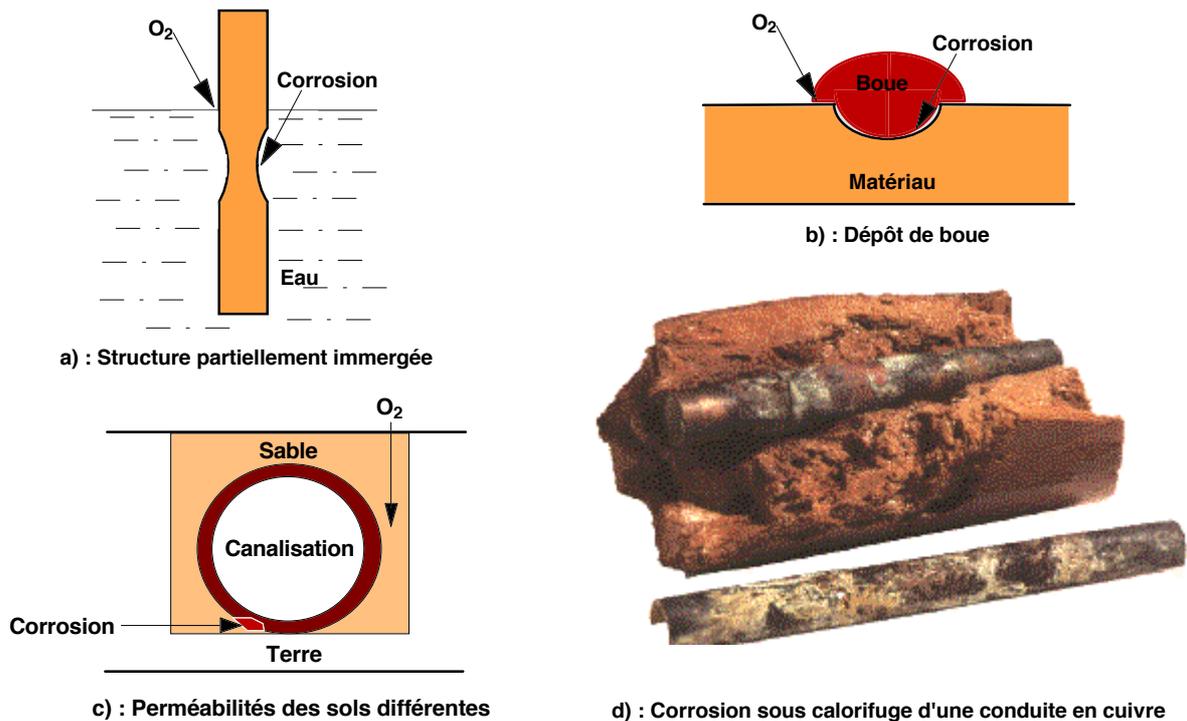


Figure IV - 9 : Exemples de corrosion par aération différentielle

3.1.3 Conditions physicochimiques hétérogènes

C'est par exemple le cas des canalisations ou des réservoirs non isothermes où la zone chaude joue le rôle d'anode. On observe aussi dans les métaux liquides une attaque par transfert de masse des zones chaudes vers les zones froides.

3.2 La corrosion par piqûres

Elle se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre" (en anglais pitting corrosion, de pit : puits, trou), et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète (quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion par exemple). La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées. La corrosion par piqûres est un phénomène très répandu qui concerne une grande variété de matériaux comme les aciers, les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre.



Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable

Selon le schéma de la Figure IV - 10, on distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation. Plusieurs mécanismes ont été proposés concernant l'amorçage :

- Le mécanisme de rupture du film : il correspond à des fissures dans le film d'origine mécanique (rayure, poinçonnage...) qui permettent l'accès à la surface du métal des anions agressifs (en particulier les halogénures), dont le rôle s'explique par leur tendance à former des complexes avec les ions métalliques.

- Le mécanisme de pénétration : proposé par Hoar, il suppose le transfert des anions agressifs à travers le film d'oxyde protecteur jusqu'à l'interface métal-oxyde. Ce processus peut se concevoir en présence d'un film passif fortement désordonné et en présence d'un champ électrique élevé.
- Le mécanisme d'adsorption : il commence avec la formation en surface de complexes qui sont transférés dans le milieu plus rapidement que les ions Fe^{3+} non complexés. Il y a donc amincissement local du film passif jusqu'à sa destruction pour former une piqûre.

La croissance intervient dès qu'une piqûre a germé et la densité locale de courant peut atteindre plusieurs dizaines d'Ampères par cm^2 . Ces densités de courant conduisent à une accumulation de produits de corrosion et d'halogénures qui produisent catalytiquement une augmentation de la dissolution de l'oxyde. La repassivation ne peut donc avoir lieu et on observe la précipitation d'un film salin. Dans la piqûre, l'hydrolyse des ions métalliques conduit à une acidification (Figure IV - 10.b).

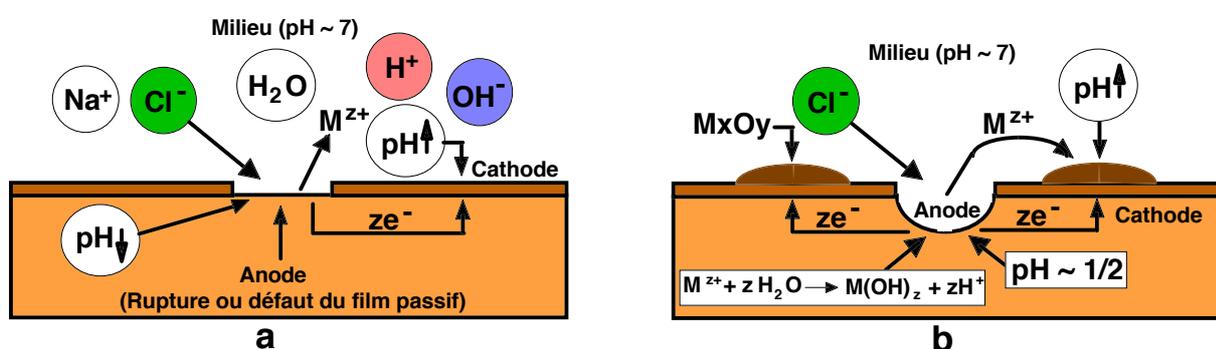


Figure IV - 10 : Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre
(les réactions cathodiques sont : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ et $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$)

On caractérise généralement le couple matériau-milieu par le **potentiel de piqûration** au delà duquel il y a amorçage et propagation de piqûres. Ce potentiel est d'autant plus élevé que le matériau est résistant. On définit aussi le **potentiel de protection** en dessous duquel il n'y a ni amorçage ni propagation. Ces deux potentiels sont déterminés expérimentalement par le tracé d'une courbe de polarisation dite **courbe aller-retour** (Figure IV - 11). Lorsque ces deux potentiels sont pratiquement identiques, le matériau n'est en général pas sensible à la corrosion par piqûres dans le milieu considéré. Le potentiel de piqûration dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont la teneur en chlorures et le pH du milieu.

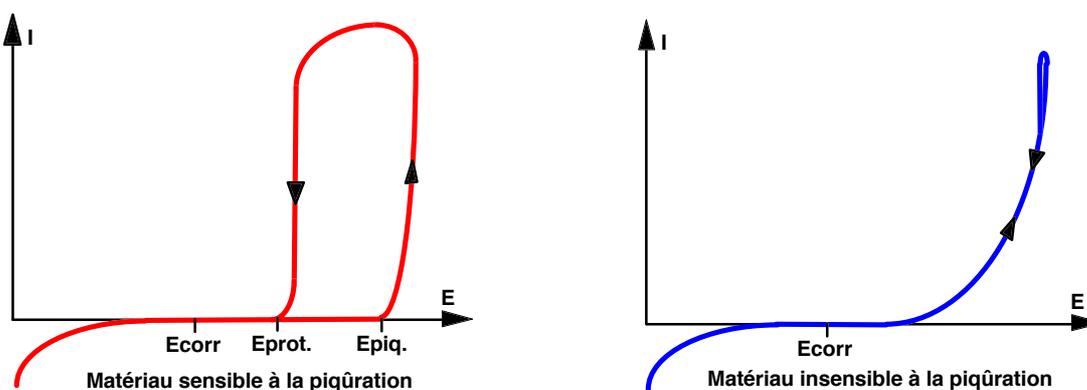


Figure IV - 11 : Courbes de polarisation aller-retour. Matériau sensible et insensible à la piqûration

Dans le cas d'un matériau sensible à la piqûration, une excursion en potentiel anodique correspondant à une dépassivation de l'alliage se traduit par une poursuite de l'attaque amorcée tant que le potentiel n'est pas artificiellement ramené à la valeur de protection. Une rupture accidentelle du film protecteur créant une zone de métal actif pourra donc donner lieu à l'apparition d'une corrosion localisée et à la formation d'une piqûre.

Dans le cas d'un matériau insensible, l'attaque cesse dès que le maintien artificiel au potentiel actif est supprimé. Toute rupture accidentelle du film passif protecteur aura donc tendance à se traduire par sa reconstruction après consommation d'une quantité minime de matériau.

L'étude de la corrosion par piqûre peut aussi être abordée par la mesure du **temps d'incubation**, c'est à dire le temps nécessaire à la formation d'une piqûre détectable. Ce temps est en général directement lié à l'épaisseur du film passif.

La germination des piqûres, qui apparaissent en général sur des défauts de structures tels que les inclusions (par exemple MnS dans le cas des aciers inoxydables), a un caractère aléatoire qui peut être mis en évidence par la dispersion des valeurs de potentiel de piqûration.

En supposant la germination d'une piqûre indépendante des piqûres déjà existantes on a la relation suivante :

$$\frac{dn}{dt} = k(t) [N - n(t)]$$

Avec :

- N : nombre d'échantillons testés;
- n(t) : nombre d'échantillons piqués à l'instant t;
- k(t) : vitesse de germination.

La probabilité de piqûration étant égale à $P(t) = n(t) / N$, on obtient par combinaison et intégration :

$$\frac{dP}{dt} = k(t) [1 - P(t)]$$

$$-\ln[1 - P(t)] = k(t)$$

$$P(t) = 1 - \exp[-k(t)]$$

La loi de variation de P(t) permet donc de déterminer celle de k(t) que l'on obtient en portant $-\ln[1 - n(t)/N]$ en fonction du temps.

L'analyse des profondeurs des piqûres obtenues sur un échantillon montre en général une distribution statistique. D'autre part, la variation de la profondeur d'attaque peut être une fonction log de la durée d'exposition ou une fonction puissance de la forme at^b avec b de l'ordre de 0,5. La profondeur maximum des piqûres est également une fonction de la surface exposée. Ce fait traduit l'importance de l'effet de couplage entre une petite zone anodique (la piqûre) et une très grande zone cathodique (la surface non piquée de l'échantillon).

3.3 La corrosion par effet de crevasse

Cette forme de corrosion présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres que nous venons d'étudier. Comme cette dernière, elle concerne avant tout les alliages passivables (aciers inoxydables, alliages de titane, d'aluminium...) utilisés dans des milieux aérés ou contenant un oxydant et le plus souvent en présence d'halogénures (chlorures par exemple). Elle se rencontre dans des zones confinées (d'où son nom de corrosion par effet de crevasse) de faible volume et où le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques rivées, les zones sous dépôts ou les joints.



Corrosion par crevasse sous un joint

Le mécanisme de l'attaque est avant tout lié à une modification locale de la composition du milieu :

- Dans une première étape, l'incubation, il y a disparition de l'oxydant par réduction, son renouvellement ne pouvant se faire que par la diffusion qui, du fait du milieu confiné, est très limitée. La réaction anodique qui se poursuit dans la crevasse (équilibrée par la réaction cathodique extérieure) conduit à une accumulation de produits de corrosion sous la forme de cations métalliques. Cette étape se produit sans dommage notable apparent.
- On observe alors dans un second temps une migration d'anions (par exemple Cl⁻) vers la crevasse pour des raisons de neutralité électrique. On assiste alors à un phénomène comparable à celui décrit dans le cas de la corrosion par piqûres avec rupture de la passivité par complexation et augmentation catalytique de la dissolution des oxydes.
- Ainsi que pour la piqûration, l'hydrolyse des cations métalliques tend alors à faire évoluer le milieu dans la crevasse vers une solution acide enrichie en anions et, la passivité ne pouvant plus être maintenue, le matériau se dissout à l'état actif entraînant une propagation rapide de l'attaque dans la crevasse.

Un effet de couplage galvanique peut parfois se superposer dans le cas de matériaux différents. Le mécanisme de corrosion peut aussi conduire non pas à la formation d'ions solubles mais à celle d'un oxyde dont le volume, supérieur à celui du métal qui lui a donné naissance, peut entraîner une rupture locale suite à une importante déformation (rupture de rivets par exemple).

Cette déformation due à la croissance des produits de corrosion se retrouve aussi dans les bétons armés suite à l'oxydation des parties métalliques. Dans ce cas toutefois, il ne s'agit pas de corrosion par effet de crevasse mais de corrosion générale de l'acier.

3.4 La corrosion intergranulaire

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Ces derniers en effet constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide.



Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl

Cette forme de corrosion qui peut conduire à la ruine d'une installation avec une perte de matière relativement faible est souvent difficile à détecter par un examen non destructif. Elle peut survenir dans les alliages d'aluminium, associée à la formation d'intermétalliques comme Al_3Mg_2 ou $CuAl_2$ et s'explique alors par un effet de couplage galvanique ou d'appauvrissement en cuivre. Les cas les plus fréquents de corrosion intergranulaire concernent toutefois les aciers inoxydables que nous allons examiner plus particulièrement.

3.4.1 La corrosion intergranulaire des aciers inoxydables sensibilisés

- Aciers inoxydables austénitiques

Le cas le plus fréquent de corrosion intergranulaire pour ces aciers est consécutif à un traitement thermique à température moyenne (600 à 700° C) pouvant être dû à une opération de soudage et qui provoque une précipitation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ aux joints de grains. Cette précipitation entraîne dans son voisinage une diminution importante de la teneur en chrome susceptible de former un oxyde passivant. Les aciers inoxydables présentant cette caractéristique sont dits **sensibilisés**.

La corrosion intergranulaire qui peut en résulter se rencontrera dans les milieux où le potentiel de corrosion de l'acier se situe à une valeur pour laquelle il existe une différence marquée de comportement entre les zones déchromées et la matrice. La précipitation des carbures de chrome étant régie par la diffusion du chrome et du carbone, l'état de sensibilisation d'un acier inoxydable austénitique dépendra non seulement de la température de traitement mais aussi du temps de maintien.

Expérimentalement, la détermination du domaine de sensibilisation de ces aciers est réalisée à partir de coupons ayant subis divers traitements thermiques et que l'on teste selon une procédure et au moyen d'un réactif normalisés. Trois types de tests sont ainsi couramment pratiqués :

- Test de Streicher : immersion pendant 120 heures dans une solution bouillante d'acide sulfurique contenant du sulfate ferrique ($Fe_2(SO_4)_3$). L'évaluation se fait par perte de masse des échantillons et par observation microscopique.

- Test de Huey : cinq immersions successives de 48 heures chacune dans une solution bouillante d'acide nitrique renouvelée à chaque immersion. L'évaluation se fait par perte de masse des échantillons et par observation microscopique.
- Test de Strauss accéléré : immersion pendant 24 heures dans une solution bouillante d'acide sulfurique contenant du sulfate de cuivre (CuSO_4) et des copeaux de cuivre en quantité suffisante pour recouvrir les échantillons. L'évaluation se fait par observation microscopique des échantillons après pliage.

Les résultats de ces essais sont généralement représentés sur un diagramme dit "TTS" (Température-Temps-Sensibilisation) tel que celui schématisé à la Figure IV - 12.

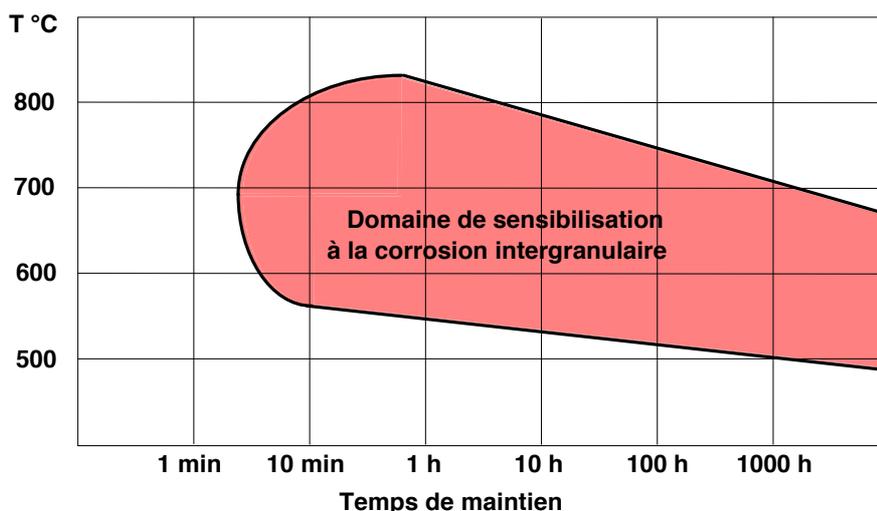


Figure IV - 12 : Diagramme TTS schématisé d'un acier inoxydable austénitique type AISI 304

- Aciers inoxydables ferritiques

Les aciers inoxydables ferritiques peuvent également être sensibles à la corrosion intergranulaire. Toutefois, le coefficient de diffusion du carbone étant plus élevé dans la matrice ferritique que dans la matrice austénitique, les diagrammes TTS de ces aciers seront décalés vers des temps plus courts et des températures plus basses. En général, un court maintien à une température de 800° C suffit à réhomogénéiser la teneur en chrome de ces aciers. Dans la pratique industrielle, on utilise trois méthodes de prévention du risque de corrosion intergranulaire :

- Traitement thermique des pièces sensibilisées (par exemple les zones soudées) pour solubiliser les carbures et réhomogénéiser le chrome dans l'alliage;
- Utilisation d'aciers inoxydables à très faible teneur en carbone (moins de 0,03%) de type AISI 304 L ou 316 L (L pour Low carbon);
- Utilisation d'aciers inoxydables dits **stabilisés** (type AISI 316 Ti), c'est à dire contenant un élément d'addition tel que le titane ou le niobium qui, par leur grande affinité pour le carbone, préviennent la formation de carbures de chrome.

3.4.2 La corrosion intergranulaire des aciers inoxydables hypere trempés

Lorsque ces matériaux sont utilisés dans des milieux très oxydants (par exemple l'acide nitrique contenant des ions Cr (VI) ou Ce (IV)), ils peuvent subir une corrosion intergranulaire due cette fois à la ségrégation d'éléments mineurs tels que le phosphore ou le silicium. Ce dernier élément joue toutefois un rôle assez complexe puisque pour des teneurs en Si supérieures à 4% l'acier inoxydable voit sa sensibilité à la corrosion intergranulaire disparaître et sa corrosion générale augmenter.

3.5 La corrosion-érosion et la corrosion-cavitation

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) et est particulièrement connue pour le cuivre en milieu marin. Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée.



Corrosion-érosion dans une zone turbulente

La turbulence ainsi créée contribue à éroder le film protecteur jusqu'à le faire disparaître, créant ainsi une pile de corrosion (Figure IV - 13).

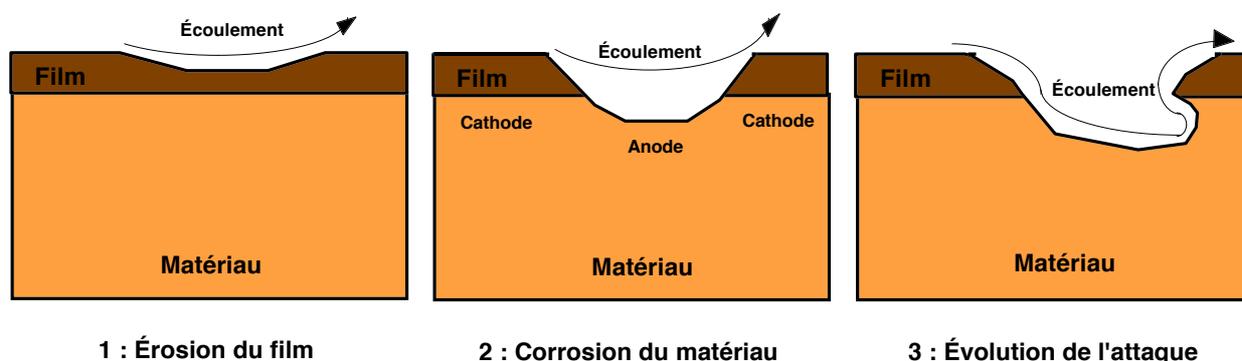


Figure IV - 13 : Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion

La corrosion-cavitation désigne quant à elle la dégradation progressive du matériau sous l'action conjuguée de la corrosion et de l'implosion de bulles de cavitation. Le phénomène de cavitation, bien connu en mécanique des fluides, consiste en la formation de bulles dans un écoulement turbulent suite à une diminution locale de la pression en dessous de la tension de vapeur du fluide.



Corrosion-cavitation d'une aube de pompe

Lorsque ces bulles atteignent une zone où la pression est plus forte, elles implosent en produisant une onde de choc. Cette dernière induit une fatigue locale du matériau conduisant à des ruptures répétées du film passif et à une attaque localisée. Ce phénomène affecte

particulièrement les hélices de navires et les parties rotatives de pompes ou de turbines hydrauliques. Outre la dégradation prématurée du matériau, le phénomène de cavitation seul est à l'origine d'un signal sonore important qui peut s'avérer indésirable (localisation d'un sous-marin par exemple). On y remédie le plus souvent en portant une attention particulière au profil des pales d'hélice afin de limiter au maximum les turbulences.

4. LES CAS PARTICULIERS DE FISSURATION SOUS CONTRAINTE

Bien que les phénomènes que nous allons évoquer dans ce paragraphe relèvent à strictement parler de la corrosion localisée, leur caractère particulier de synergie entre sollicitation mécanique et corrosion ainsi que l'importance de leur impact dans le domaine industriel imposent de leur réserver un traitement particulier. La corrosion par fissuration des matériaux sous l'action conjuguée d'une sollicitation mécanique et de l'environnement regroupe les phénomènes suivants :

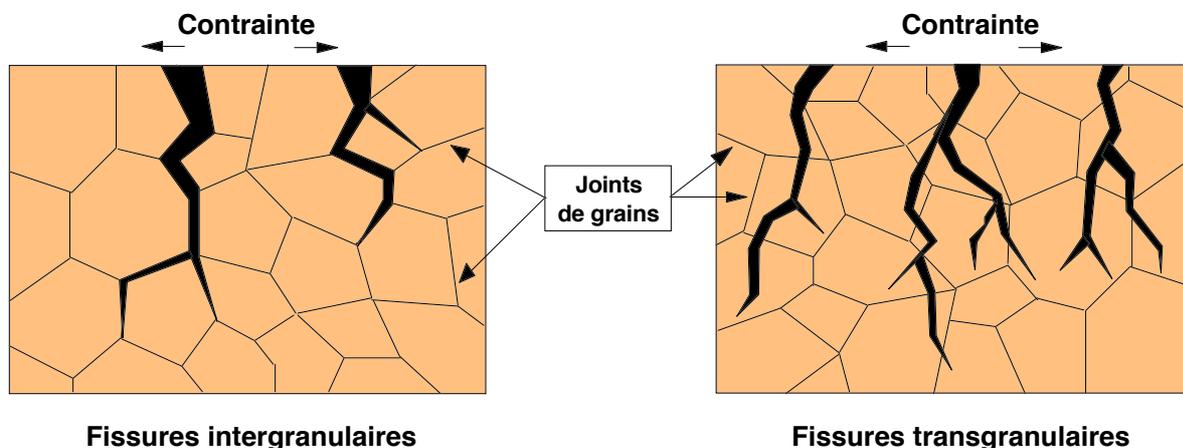
- La corrosion sous contrainte;
- La fatigue corrosion;
- La fragilisation par l'hydrogène.

4.1 La corrosion sous contrainte

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis à vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte (Figure IV - 14). Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, écrouissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou inhérente à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement...). Les surfaces de rupture présentent un aspect fragile et la perte de matière est généralement très faible.



Fissures de CSC



Fissures intergranulaires

Fissures transgranulaires

Figure IV - 14 : Représentation schématique de fissures de CSC observées au microscope

Susceptible d'affecter un grand nombre de matériaux, ce type de corrosion se rencontre lorsque l'alliage, passif dans le milieu considéré, voit son film protecteur se rompre localement sous l'action des contraintes, créant ainsi des sites de corrosion localisée. C'est ainsi que les fissures de corrosion sous contrainte s'amorcent souvent à partir d'une piqûre. On peut noter par ailleurs que ce phénomène affecte préférentiellement les couples matériau-milieu pour lesquels le potentiel de corrosion est proche de la frontière de stabilité du film protecteur. Le Tableau IV - 2 rassemble quelques situations susceptibles de donner lieu à l'apparition d'une corrosion sous contrainte.

Matériaux	Milieux	Industries concernées
Aciers ordinaires	Milieux caustiques, nitrates	Centrales thermiques
Alliages d'aluminium, de titane	Milieux chlorurés	Aéronautique
Alliages de cuivre	Amines, NH_4^+	Centrales thermiques
Aciers inoxydables	Milieux caustiques, chlorurés	Chimique, pétrolière
Alliages de nickel	Eau à haute température	Centrales nucléaires

Tableau IV - 2 : Exemples de couples matériau-milieu favorables à la corrosion sous contrainte

Il existe des cas historiques de corrosion sous contrainte comme le phénomène de "cricque saisonnière" (*season cracking*), ainsi nommé pour avoir été observé sur les douilles en laiton de l'armée des Indes en période de mousson (couple alliage de cuivre- NH_4^+), ou les ruptures spectaculaires des Liberty-Ships de la seconde guerre mondiale.

4.1.1 Les mécanismes de corrosion sous contrainte

Le phénomène de corrosion sous contrainte est d'une étude assez complexe due principalement à la multiplicité des facteurs tant mécaniques que chimiques susceptibles d'entrer en jeu. Une représentation schématique des principaux processus élémentaires susceptibles d'intervenir est donnée à la Figure IV - 15.

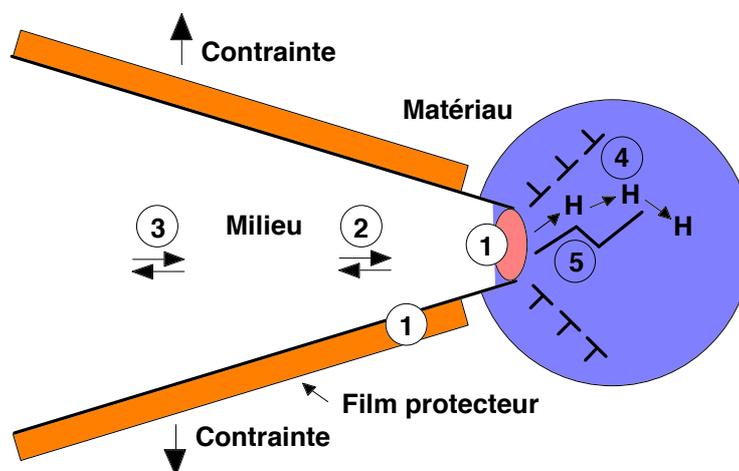


Figure IV - 15 : Principaux processus mis en jeu en fond de fissure de CSC :

- 1) Réactions et transports superficiels, 2) Transports en phase liquide, 3) Réactions en phase liquide,
- 4) Modification des propriétés du matériau (dislocations, diffusion d'espèces), 5) Ruptures mécaniques.

Plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature pour rendre compte de ce phénomène, qui tous privilégient plus ou moins un des aspects possibles de la corrosion sous contrainte.

Il est fort probable que, suivant le couple matériau-milieu et les conditions de fonctionnement considérées, l'un ou l'autre des mécanismes que nous allons brièvement décrire ci-après soit plus à même de rendre compte des dégradations observées.

- Le mécanisme de dissolution localisée du film

Ce mécanisme, proposé entre autre par Logan et Ford, fait intervenir la rupture périodique du film passif par émergence de marches de glissement à la surface du matériau sous l'effet du fluage (Figure IV - 16). Le métal ainsi mis à nu subit une forte dissolution conduisant à la reconstruction du film passif. La fissure se propage par la répétition d'événements de dissolution chaque fois qu'en fond de fissure les conditions mécaniques sont suffisantes pour provoquer la rupture de la couche passive formée lors du précédent événement de repassivation.

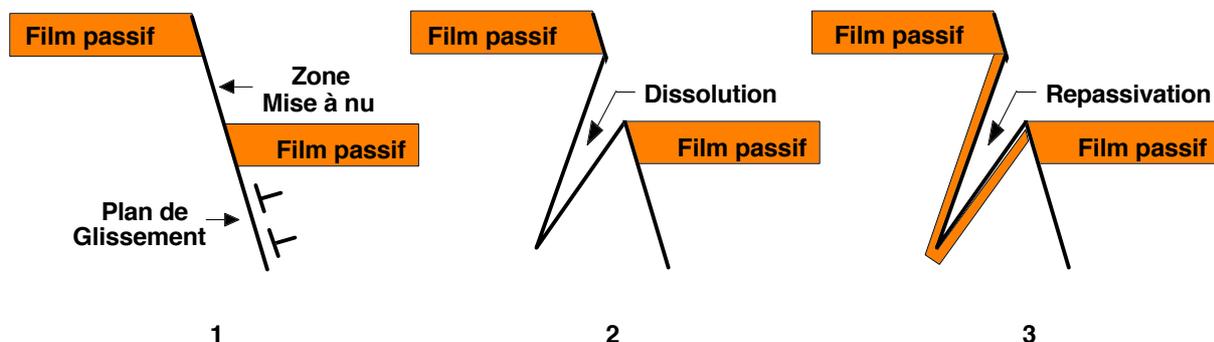


Figure IV - 16 : Illustration du mécanisme de propagation par dissolution localisée :

- 1) Mise à nu d'une surface par émergence d'un plan de glissement,
- 2) Dissolution localisée de la zone active, 3) Repassivation des lèvres de la fissure

Dans le cadre de ce modèle, les paramètres qui vont contrôler la vitesse de propagation des fissures seront la vitesse de déformation en fond de fissure (fréquence de rupture du film passif) et les cinétiques de dépassivation et de repassivation du métal. Si la vitesse de repassivation est trop rapide, l'avancement de la fissure sera négligeable. D'autre part, une vitesse de repassivation comparativement trop lente conduira à un émoussement de la fissure et à son arrêt.

Ce modèle, étroitement lié à la compétition entre dépassivation et repassivation, ne rend toutefois pas compte de certaines fissurations pour lesquelles la perte de matière est extrêmement faible et les courants de dissolution sans rapport avec les fortes vitesses de propagation observées.

- L'interaction corrosion-plasticité

Ce type de modèle, proposé par Jones et Magnin, envisage un effet indirect de la dissolution anodique sur le processus de rupture consistant en une augmentation locale de la plasticité du matériau, favorable à la mobilité des dislocations et à la diffusion de l'hydrogène.

Les dislocations (et éventuellement l'hydrogène) viennent alors s'accumuler à la frontière entre cette zone adoucie de taille très réduite et la zone écrouie qui, en fond de fissure, l'entoure.

Lorsque la contrainte qui en résulte dépasse une valeur critique, il y a rupture de la zone adoucie par clivage se propageant depuis la frontière entre les deux zones vers la pointe de la fissure existante (Figure IV - 17).

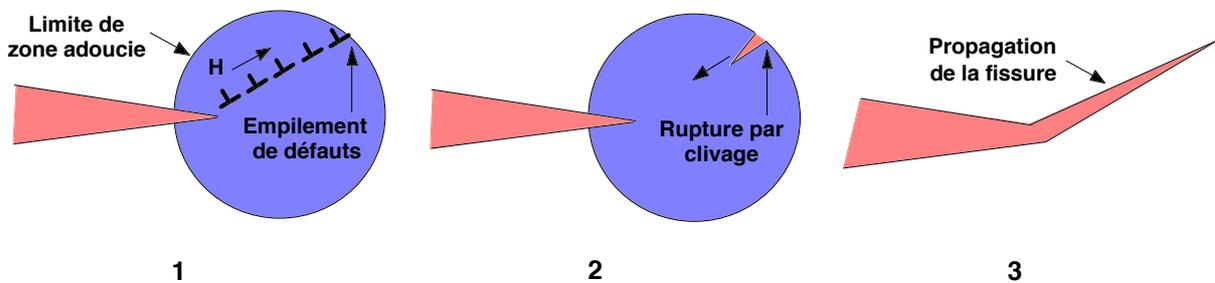


Figure IV - 17 : Représentation schématique de l'interaction corrosion-plasticité

- Le clivage induit par un film

Ce modèle, développé par Sieradzki et Newman, s'applique plus particulièrement à la corrosion sous contrainte transgranulaire des alliages ductiles à structure cubique faces centrées. La propagation des fissures se fait de façon discontinue et est de nature fragile. L'environnement forme un film en fond de fissure, capable d'amorcer un micro-clivage qui peut alors se propager dans le matériau sur une distance de plusieurs micromètres. La fissure s'ouvre et le film se reforme permettant l'amorce d'un nouvel événement de clivage. Le film fragilisant le matériau est en général une couche poreuse formée par dissolution sélective (ou par attaque localisée sous forme de tunnels). C'est notamment le cas des alliages Cu-Zn, Cu-Al, et Cu-Au. La génération d'une rupture fragile dans une structure poreuse peut s'expliquer de deux manières :

- Les ligaments ductiles entre pores sont extrêmement fins et leur scission est si rapide que macroscopiquement la rupture apparaît fragile;
- Si l'épaisseur des ligaments près de l'interface est suffisamment faible pour empêcher tout glissement, la couche poreuse se comporte comme un matériau fragile et la fissure peut acquérir une vitesse suffisante pour pénétrer dans la matrice ductile.

- La rupture fragile par adsorption

Ce modèle repose sur l'hypothèse que l'adsorption d'espèces chimiques présentes dans l'environnement ou formées en fond de fissure diminue les forces de liaison interatomiques et donc la contrainte nécessaire à la rupture par clivage. Ce modèle a également été proposé pour la fragilisation par l'hydrogène que nous aborderons plus loin, et pour la fragilisation par les métaux liquides. Néanmoins ce modèle explique mal que dans un matériau ductile, le phénomène n'intervienne qu'à l'extrême pointe de la fissure et que l'on puisse observer une propagation discontinue.

4.1.2 Les méthodes d'étude de la corrosion sous contrainte

Les différentes méthodes expérimentales employées dans l'étude de la corrosion sous contrainte peuvent se répartir en trois catégories principales. On distingue ainsi les essais à **déformation imposée**, les essais à **charge imposée**, et les essais à **vitesse de déformation imposée**.

- Les essais à déformation imposée

Ce type d'essai est le plus facile à mettre en oeuvre, et consiste à utiliser des échantillons pré-déformés et maintenus le plus souvent par un dispositif de bridage (Figure IV - 18). Il permet de plus de tester un grand nombre d'éprouvettes en même temps et de comparer ainsi la résistance de différents matériaux (ou de différents états d'un même matériau) d'une manière rapide. Toutefois, ce type de test ne permet pas en général d'avoir d'informations précises quant à l'état initial de contrainte des échantillons, et fournit seulement des informations qualitatives sur le comportement du matériau dans le milieu considéré. Les résultats obtenus dépendent de plus grandement du mode de mise en charge des éprouvettes et il faut veiller, lors de la mise en forme des échantillons, à la reproductibilité de la procédure de préparation.

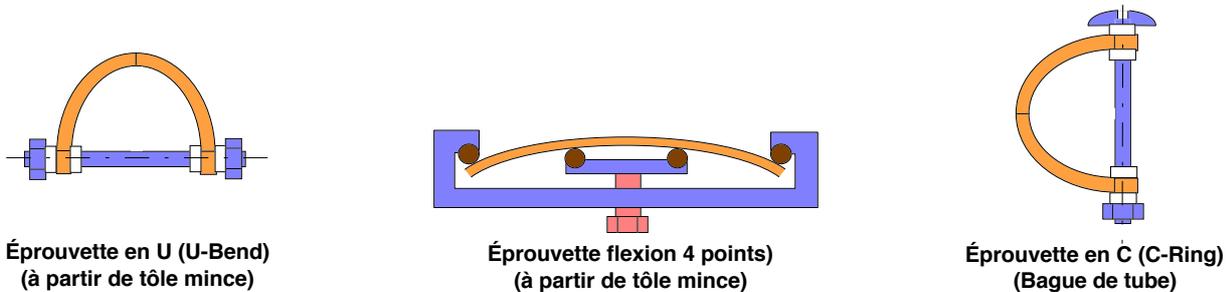


Figure IV - 18 : Exemples d'éprouvettes à déformation imposée pour essais de CSC

- Les essais à charge imposée

Ce type d'essai se rapproche de l'essai mécanique de fluage. L'échantillon, qui est en général constitué par une éprouvette de traction, est soumis à l'action d'une force constante par l'intermédiaire d'un dispositif approprié pouvant consister en un simple poids suspendu à un bras de levier.

Lorsque le milieu d'essai est sous pression (cas des tests à température élevée par exemple), cette dernière peut être mise à profit pour exercer la contrainte. C'est le cas par exemple d'essais réalisés sur les tubes de générateur de vapeur des centrales nucléaires pour lesquels les échantillons sont constitués par des portions de tube bouchées à chaque extrémité et contenant le milieu d'essai. Lors de la mise en température, la tension de vapeur du milieu génère une pression interne et la contrainte correspondante est fonction de l'épaisseur de la paroi.

De par leur nature, ces essais offrent l'avantage de maîtriser la charge appliquée aux éprouvettes et ainsi de pouvoir par exemple déterminer pour le milieu considéré un seuil de sensibilité du matériau à la corrosion sous contrainte.

- Les essais à vitesse de déformation imposée

Ce sont en toute rigueur des essais de traction à vitesse d'allongement constante réalisés en général à une faible vitesse de déformation initiale de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-6} s⁻¹. Ce type de test, en général très sévère, offre l'avantage de toujours conduire à la rupture des éprouvettes dans un temps relativement prévisible. La part due à la corrosion sous contrainte peut alors être évaluée par examen des surfaces de rupture et estimation de l'importance des zones d'aspect fragile (corrosion) par rapport aux zones ductiles (rupture mécanique pure).

La sensibilité du matériau peut aussi être évaluée à partir de l'enregistrement de la courbe de traction par la réduction de l'allongement à rupture (perte de ductilité) ou la diminution apparente de la charge à rupture, ou encore par comptage des fissures de corrosion présentes sur le fût de l'éprouvette.

4.2 La fatigue-corrosion

Très comparable à la corrosion sous contrainte, ce phénomène apparaît sous l'action conjuguée de l'environnement et d'une sollicitation cyclique. Elle se manifeste par un abaissement de la résistance du matériau à la fatigue. Le plus souvent, et compte tenu des cinétiques de dissolution et de repassivation assez lentes comparées aux phénomènes mécaniques, ce type d'endommagement survient pour des pièces sollicitées à basse fréquence (fatigue oligocyclique), par exemple lors de cycles de chauffage-refroidissement de structures.

Les mécanismes évoqués pour rendre compte de la fatigue corrosion sont les mêmes que ceux présentés pour la corrosion sous contrainte, et les essais de laboratoire sont en général des essais de fatigue en présence du milieu considéré réalisés soit à amplitude de déformation constante, soit à amplitude de contrainte constante.

4.3 La fragilisation par l'hydrogène

Ce phénomène provient de la capacité de l'hydrogène à diffuser dans les métaux en en modifiant les propriétés. On peut distinguer trois sources possibles d'hydrogène :

- Présence dans l'installation sous forme gazeuse (industrie pétrolière par exemple);
- Formation par polarisation cathodique;
- Formation par réaction de corrosion.

D'une façon générale, la fragilisation par l'hydrogène affecte les alliages à caractéristiques mécaniques élevées (aciers martensitiques, alliages de titane...) et se traduit, comme la corrosion sous contrainte, par la propagation rapide de fissures. Bien que plusieurs mécanismes puissent être évoqués, la fragilisation est liée à la pénétration d'hydrogène dans la matrice métallique par diffusion à l'état atomique. L'hydrogène ainsi inséré dans le réseau pourrait fragiliser le matériau en rendant le mouvement des dislocations plus difficile, ou encore en diminuant l'énergie de cohésion entre les atomes. Lorsque cette interaction se produit dans des zones sous contrainte (en pointe de défaut par exemple), la perte de ductilité qui en résulte conduit à la propagation de fissures.

De part sa manifestation (propagation de fissures), la fragilisation par l'hydrogène peut être confondue avec le phénomène de corrosion sous contrainte. Toutefois, ils se distinguent en général par le fait qu'une polarisation cathodique aggrave la fragilisation par l'hydrogène

(augmentation de la production d'hydrogène) alors qu'elle diminue en général la corrosion sous contrainte (diminution de la dissolution anodique), une polarisation anodique produisant l'effet inverse.

La diffusion de l'hydrogène dans les métaux est aussi à l'origine d'un autre mécanisme d'endommagement connu sous le nom de **cloquage**, et qui peut se produire en l'absence de contrainte. Ce phénomène qui affecte en général les aciers ordinaires apparaît lorsque le matériau est en présence d'un milieu légèrement agressif (cuves de stockage par exemple), lors d'un décapage, ou en cas de surprotection cathodique.



Cloquage par l'hydrogène

Il résulte de la recombinaison de l'hydrogène atomique au niveau de défauts du matériau (porosités, inclusions). L'hydrogène moléculaire ainsi formé ne pouvant diffuser, la pression augmente et conduit à une déformation locale du métal qui se traduit par la formation de cloques d'un diamètre pouvant aller du millimètre à plusieurs centimètres.

Enfin, dans le cas des aciers utilisés à haute température (plus de 200 à 300° C), l'hydrogène peut réagir avec les carbures de fer et former du méthane. Ce phénomène, connu sous le nom de **décarburation**, abaisse la résistance à la rupture de l'acier.



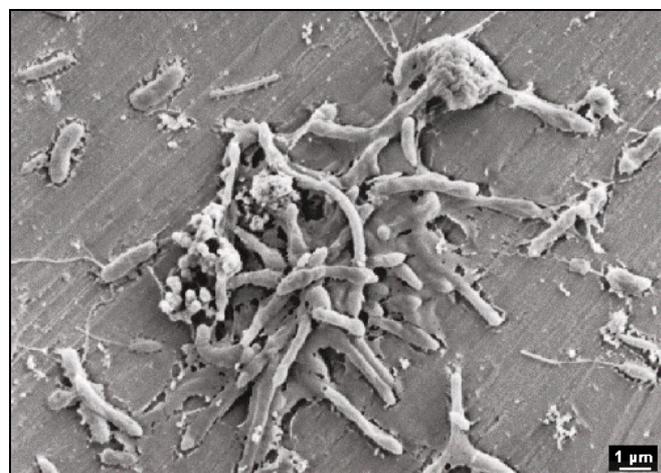
Décarburation par l'hydrogène

Dans la pratique industrielle, on peut se prémunir contre les phénomènes de dégradation dus à l'hydrogène de plusieurs manières :

- En évitant tout processus de corrosion générateur d'hydrogène;
- En prenant des précautions lors de dépôts électrolytiques (éviter la réduction de H^+);
- En étuvant les pièces avant mise sous contrainte afin de dégazer l'hydrogène piégé;
- En surveillant les conditions de soudage (soudage sous atmosphère inerte).

5. LA BIOCORROSION

La biocorrosion, appelée encore corrosion bactérienne, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un **biofilm**.



Colonie de *Desulfovibrio vulgaris* sur acier inoxydable

Nous avons vu que l'étape limitant la vitesse de corrosion d'un matériau métallique pouvait être liée aux phénomènes suivants :

- Transfert de charges anodique ou cathodique à l'interface (contrôle anodique ou cathodique)
- Transport de masse de l'oxydant ou des produits de la réaction (contrôle anodique ou cathodique)
- Présence d'un film passif à la surface du matériau (contrôle anodique en général)

La présence de microorganismes est susceptible de modifier l'une de ces réactions cathodiques ou anodiques, et par là même d'accélérer la corrosion du matériau. L'action des bactéries est donc ici purement électrochimique, et ne correspond pas à une nouvelle forme de corrosion mais à la modification de la cinétique d'une corrosion existante ou à l'apparition d'une corrosion par la modification des conditions de fonctionnement du système.

Parmi les actions possibles des microorganismes, on distingue :

- La production de composés corrosifs (métabolites) : de nombreuses bactéries peuvent produire des métabolites qui s'avèrent corrosifs pour les matériaux métalliques. Par exemple, les *Thiobacillus thiooxydans* génèrent de l'acide sulfurique à partir des sulfures;
- La formation de cellules de concentration à la surface des matériaux qui se produit principalement lors de la présence d'un biofilm. En milieu aérobie, le caractère hétérogène du biofilm conduit à la présence simultanée de zones avec et sans oxygène, conduisant à la formation de cellules d'aération différentielle;
- La formation de dépôts à la surface des matériaux : les microorganismes peuvent parfois former des dépôts denses, en eau de mer en particulier, susceptibles de conduire à l'apparition d'une corrosion par crevasse, notamment sur les aciers inoxydables;
- La modification d'inhibiteurs ou de revêtements protecteurs : certaines bactéries peuvent utiliser ces produits dans leur métabolisme, et ainsi les détruire. C'est par exemple le cas de celles qui transforment les nitrates (inhibiteurs de corrosion) en nitrites ou ammoniacque;
- La fragilisation par l'hydrogène : de nombreux microorganismes en génèrent, et leur éventuelle influence sur ce mode de dégradation est l'objet d'un certain nombre d'études;
- La stimulation directe des réactions anodiques ou cathodiques : il s'agit dans ce cas de l'utilisation par les bactéries des produits de la réaction anodique (ions M^{z+}) ou de la réaction cathodique (H_2 par exemple). Ce mode d'action des bactéries qui a eu la faveur de nombreux microbiologistes n'a pas convaincu les corrosionnistes car il est souvent en contradiction avec les observations ou les mesures électrochimiques.

5.1 La biocorrosion des aciers non alliés

Lorsque l'on est en conditions aérobies, outre les cas de corrosion due à la production d'acide sulfurique par *Thiobacillus thiooxydans* que nous avons déjà évoqués, il faut signaler le cas classique de la corrosion interne des tuyauteries par les ferrobactéries (*Gallionella ferruginae*, *Crenothrix sp.*, *Leptothrix sp.*) qui tirent leur énergie de l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques, ce qui se traduit par la formation d'un dépôt plus ou moins gélatineux

d'hydroxyde ferrique sous lequel peut se former une zone d'anaérobiose, créant ainsi les conditions d'une corrosion par aération différentielle.

En milieu aqueux non aéré et proche de la neutralité ou basique par contre, où la vitesse de corrosion des aciers est limitée par celle de la réaction cathodique de réduction des ions H^+ et est donc normalement assez lente, des attaques sévères ont pu être constatées et attribuées aux bactéries sulfatoréductrices (BSR). Plusieurs mécanismes ont été avancés pour expliquer l'action de ces bactéries, résumés au tableau Tableau IV - 3 ci dessous :

Dénomination	Mécanisme associé
Dépolarisation cathodique : théorie abandonnée car en contradiction avec de nombreuses mesures électrochimiques.	Accélération de la réaction cathodique par consommation de l'hydrogène produit selon : $SO_4^{2-} + 4 H_2 \rightarrow S^{2-} + 4 H_2O$
Dépolarisation anodique par formation de FeS : Le phénomène étant limité par la réduction des ions H^+ , la formation de FeS ne peut accélérer la corrosion que si une nouvelle réaction cathodique se produit.	Accélération de la réaction anodique par la réaction : $Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS$
Mécanisme d'Iverson : ce mécanisme est donné à titre informatif, aucun composé phosphoré lié au fer n'ayant pu être mis en évidence.	Production par les bactéries d'un composé phosphoré très réactif avec le fer.
Dépolarisation cathodique par H_2S .	Nouvelle réaction cathodique : $H_2S + e^- \rightarrow HS^- + H_2$
Corrosion galvanique Fe/FeS.	FeS étant plus noble que Fe, les zones recouvertes de FeS se corrodent moins vite que les zones d'acier nu.
Cellule de concentration de soufre.	En présence d'un biofilm, hétérogénéité à la surface du matériau dans les concentrations en espèces soufrées non totalement réduites.
Acidification locale.	Régulation par les bactéries de leur pH optimal de croissance, acide pour certaines.

Tableau IV - 3 : Principaux mécanismes de la corrosion anaérobie des aciers par les BSR

La dépolarisation anodique par formation de FeS, le mécanisme d'Iverson, et la dépolarisation cathodique par formation de H_2S peuvent éventuellement expliquer une augmentation de la corrosion générale des aciers en présence de BSR. Dans ce cas, l'action des sulfures est prépondérante et concerne probablement à la fois la réaction anodique et la réaction cathodique. Cependant, ces mécanismes ne permettent pas de rendre compte du caractère localisé de la corrosion des aciers en présence de BSR. De plus, les mesures expérimentales effectuées en présence de cultures de BSR ne mettent pas en évidence des vitesses de corrosion généralisée aussi importantes que celles observées sur site.

Les trois derniers mécanismes du Tableau IV - 3 rendent compte quant à eux du caractère localisé des corrosions observées par la création de couples anode – cathode. Il a de plus été

montré expérimentalement que des zones anodiques artificiellement créées ne le restaient qu'en présence d'un biofilm. Ces mécanismes offrent donc aussi l'avantage d'expliquer le fait que la corrosion localisée des aciers non alliés par les BSR en conditions anaérobies ne survient que dans un nombre de cas limité, lié à la présence du biofilm.

5.2 La biocorrosion des aciers inoxydables

De nombreux cas de corrosion bactérienne d'aciers inoxydables ont été rencontrés, concernant principalement les aciers de type AISI 304, 316, ou 308, ou même parfois plus alliés lorsque les eaux sont chargées en sels, comme l'eau de mer.

Dans le cas d'eaux peu chargées (eau potable, rivière...), les attaques sont le plus souvent localisées aux soudures. La formation préférentielle du biofilm en ces points est liée à leur rugosité plus importante que celle du métal de base.

De même que pour les aciers non alliés, plusieurs mécanismes d'action des bactéries ont été proposés dans le cas des aciers inoxydables, et sont rassemblés au tableau ci dessous.

Dénomination	Mécanisme associé
"Carie dentaire".	Acidification locale liée à la présence de bactéries acidifiantes
Attaque sélective.	Prédisposition de certaines bactéries pour une phase (austénite ou ferrite)
Cellules de concentration (oxygène et sulfure).	Bactéries sulfatoréductrices (cf. Tableau IV - 3)
Corrosion par crevasse.	Formation de dépôts due au biofilm
Piqûration.	Amorçage et propagation de piqûres liées à des bactéries oxydant le fer ou le manganèse
"Anoblissement".	Élévation du potentiel due au biofilm (changement du pouvoir oxydant et/ou du pH)

Tableau IV - 4 : Mécanismes bactériens pouvant affecter la corrosion des aciers inoxydables

Parmi les mécanismes indiqués ci dessus, deux sont le plus souvent évoqués :

- La corrosion par effet de crevasse : la formation du biofilm conduit à la présence de dépôts et donc à la formation de crevasses entre ces dépôts et la surface du matériau. L'acidification de la crevasse peut de plus être accélérée par la présence de bactéries acidifiantes;
- La corrosion par piqûres : liée à la présence de bactéries oxydantes comme les ferrobactéries (*Gallionella*, *Siderocapsa*) ou les manganobactéries (*Leptothrix*, *Caulobacter*) qui provoquent une localisation des zones anodiques. La présence simultanée de chlorures conduit à la formation de $FeCl_3$ et/ou $MnCl_4$, ce qui accélère l'amorçage et la propagation de la piqûre.

Dans les deux cas, la présence de zones sans oxygène conduit à des colonies de bactéries sulfatoréductrices qui peuvent également accélérer le phénomène de corrosion localisée, mais ne semblent pas jouer un rôle direct.

5.3 La biocorrosion des alliages de cuivre et d'aluminium

Malgré le fait que le cuivre soit en général un toxique pour les microorganismes, certaines bactéries résistent aux ions cuivreux et cuivriques et quelques cas de corrosion bactérienne ont également été rencontrés sur ces matériaux. En eau de mer notamment, les bactéries peuvent produire, du fait de leur métabolisme, des substances chimiques très corrosives pour le cuivre et ses alliages :

- Les cupro – nickels (90/10 et 70/30) et le laiton "amirauté" sont très sensibles à la présence de sulfures, même à de très faibles concentrations ($0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$). Les BSR sont donc particulièrement dangereuses pour ces matériaux;
- Les bactéries produisant de l'ammoniaque par réduction des nitrates peuvent entraîner l'apparition d'une corrosion sous contrainte des alliages cuivreux.

Concernant les alliages d'aluminium, certains cas de corrosion bactérienne très sévère ont été rencontrés, principalement sur des réservoirs de carburant d'avions ou des tubes d'échangeurs de chaleur. Dans les réservoirs, la corrosion apparaît lorsqu'une phase aqueuse se forme à l'interface carburant – eau résiduelle en créant des zones anaérobies favorables au développement bactérien.

Les bactéries mises en causes dans ce cas sont du genre *Pseudomonas*, *Aérobacter* et *Desulfovibrio*, ainsi que des champignons (*Cladosporium*).

Les mécanismes invoqués pour expliquer ces attaques localisées sont les suivants :

- Production de métabolites corrosifs tels que des acides organiques ou de l'hydrogène sulfuré;
- Création de piles d'aération différentielle;
- Consommation de l'inhibiteur de corrosion par les bactéries : transformation des nitrates (employés comme inhibiteurs) en nitrites;
- Complexation des ions métalliques par les polymères extracellulaires excrétés par les bactéries.

CINQUIEME PARTIE

PROTECTION ET LUTTE CONTRE LA CORROSION

1. GÉNÉRALITÉS	89
2. CATÉGORIES D'ALLIAGES ET DOMAINES D'EMPLOI.....	89
2.1 Les aciers inoxydables	89
2.2 Les alliages de cuivre	90
2.3 Les alliages d'aluminium.....	90
2.4 Les alliages de nickel.....	90
2.5 Le titane.....	91
2.6 Les alliages de zirconium	91
3. PROTECTION PAR LA GÉOMÉTRIE DES PIÈCES.....	91
3.1 Corrosion en zone humide.....	91
3.2 Corrosion galvanique.....	92
3.3 Corrosion-érosion et corrosion-cavitation	92
3.4 Corrosion sous contrainte.....	93
4. EMPLOI D'INHIBITEURS DE CORROSION.....	93
4.1 Inhibiteurs anodiques ou passivants.....	93
4.2 Inhibiteurs cathodiques.....	94
4.3 Inhibiteurs organiques	95
4.4 Domaines d'emploi des inhibiteurs	95
5. UTILISATION DE REVÊTEMENTS.....	96
5.1 Les revêtements métalliques	96
5.1.1 Techniques de revêtement métallique	96
5.2 Les couches de conversion	98
5.3 Les revêtements organiques	99
5.3.1 Les peintures et vernis.....	99
5.3.2 Les bitumes	99
5.3.3 Les revêtements polymériques.....	99
5.4 Revêtements étrangers au substrat.....	100
6. PROTECTION ÉLECTROCHIMIQUE.....	100
6.1 La protection cathodique	100
6.1.1 Réalisation pratique de la protection cathodique	102
6.1.2 Principaux domaines d'application.....	103
6.2 La protection anodique	104

1. GENERALITES

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement.

La protection contre la corrosion comprend les méthodes suivantes :

- Choix judicieux des matériaux;
- Forme adaptée des pièces;
- Ajout d'inhibiteurs aux circuits;
- Utilisation de revêtements;
- Protection électrochimique.

Nous aborderons ces différentes méthodes dans ce chapitre en commençant par une revue des principales catégories d'alliages et de leurs domaines d'emploi.

2. CATEGORIES D'ALLIAGES ET DOMAINES D'EMPLOI

2.1 Les aciers inoxydables

Ce sont des alliages fer-chrome contenant au moins 12% de chrome dont la structure dépend des éléments d'addition : ainsi, le nickel (élément gammagène) stabilise la structure austénitique, alors que le chrome et le molybdène favorisent la structure ferritique (éléments alphas). Il en existe de nombreuses nuances et leur domaine d'utilisation est étroitement lié à leur composition et à leur structure. Le Tableau V - 1 regroupe quelques nuances classiques d'aciers inoxydables avec leur composition en éléments majeurs.

Nuance	Dénomination AFNOR / AISI	Composition
Austénitique	Z 2 CN 18.10* / 304 L	Cr 18%, Ni 10%, Fe
	Z 2 CND 17.12 / 316 L	Cr 17%, Ni 12%, Mo 1,5%, Fe
	Z 2 CNNb 25.20	Cr 25%, Ni 20%, Nb 0,25%, Fe
Ferritique	Z 6 C 13	Cr 13%, Fe
	Z 8 CD 17.01	Cr 17%, Mo 1%, Fe
	Z 1 CD 26.01	Cr 26%, Mo 1%, Fe
Austénoferritique	Z 5 CNDU 21.08	Cr 21%, Ni 8%, Mo 2,5%, Fe

* : Signification de la norme AFNOR :

Z : aciers spéciaux, 2 : teneur en carbone (10^{-2} %), C : chrome, N : nickel, D : molybdène, U : cuivre.

Tableau V - 1 : Nuances d'aciers inoxydables couramment employées

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est essentiellement due à la formation en surface d'une couche passive qui apparaît naturellement à l'air et qui est constituée d'un

oxyde riche en chrome, de faible épaisseur (environ 10 nm), et résistant. Ces matériaux doivent donc être employés dans des conditions où ils conservent cette passivité car des destructions locales de cette couche protectrice conduisent inévitablement à des phénomènes de corrosion localisée.

Sous réserve d'avoir une structure homogène, les aciers inoxydables sont d'un emploi courant dans les milieux aérés ou dans des conditions oxydantes telles que l'acide nitrique, les acides organiques (sauf formique et oxalique), et les solutions aqueuses diverses à toutes températures. Par contre, leur utilisation est à proscrire en présence d'hydracides (HCl, HBr, HF) mêmes dilués, de chlorures oxydants (FeCl_3 , CuCl_2), d'eau de mer (sauf l'eau de mer courante et froide), et de thiosulfates ou chlorures plus oxygène en présence d'une contrainte.

2.2 Les alliages de cuivre

Le cuivre résiste bien à la corrosion dans l'eau de mer, l'eau douce froide ou chaude, et les acides non oxydants désaérés et dilués. Son utilisation doit être évitée en présence d'acides oxydants, d'ammoniacque et d'amines, d'eau à grande vitesse de circulation (érosion-corrosion), d'acide sulfurique, de soufre et de sulfures.

Les laitons (alliages de cuivre et de zinc) sont utilisés pour les tubes de condenseurs et les cupronickels (alliages de cuivre et de nickel) sont parfois utilisés dans des circuits de pompages car ils sont moins sensibles à l'érosion-corrosion. Les autres alliages de cuivre d'utilisation courante sont les bronzes (alliages de cuivre et d'étain) et les cupro-aluminiums.

2.3 Les alliages d'aluminium

L'aluminium est un métal très actif qui doit sa résistance à la corrosion à la formation d'une couche d'alumine (Al_2O_3) protectrice. Il est couramment utilisé en présence d'ammoniacque, d'eau distillée, d'atmosphère industrielle ou urbaine, de soufre, de sulfures, et de fréons. Il faut éviter de l'employer dans les acides forts et les milieux caustiques, le mercure et ses sels, l'eau de mer ou l'eau contenant des métaux lourds comme le fer ou le cuivre.

Très utilisé en aéronautique pour sa faible densité (2,7), sa résistance mécanique peut être améliorée par l'addition d'éléments d'alliage tels que le cuivre (Duralumins), le silicium, le magnésium, le zinc, le manganèse ou le lithium.

2.4 Les alliages de nickel

Le nickel résiste bien aux milieux caustiques (soude, potasse...) et aux acides non oxydants dilués. Son utilisation est à éviter en présence d'acides et sels oxydants, d'hypochlorites, d'eau de mer, et d'environnements soufrés ou sulfureux. Certains éléments d'alliage, notamment le chrome et le molybdène, permettent d'obtenir d'intéressantes propriétés de résistance à la corrosion :

- Le **monel** (Cu 30%, Ni) résiste à l'eau de mer circulant à grande vitesse (pompes, vannes) et à l'acide fluorhydrique anhydre, mais ne résiste pas aux solutions de soude concentrées et chaudes.
- L'**Inconel 600** (Ni 75%, Cr 16 %, Fe 7%) est surtout utilisé pour sa résistance à l'oxydation à chaud. Il est aussi le constituant des tubes d'échange des générateurs de vapeur des centrales nucléaires mais tend à être remplacé dans ce cas par l'**Inconel 690**

(Ni 60%, Cr 30%, Fe 9%) pour des raisons de sensibilité à la corrosion sous contrainte en eau à haute température.

- Les **Hastelloys** (Ni 60%, Mo 16 à 30%, Cr 0 à 15%) sont très résistants à de nombreux milieux oxydants tels que les acides, les chlorures, ou le chlore gazeux.

2.5 Le titane

Comme l'aluminium, il doit sa résistance à la formation d'un oxyde protecteur (TiO_2). Il est très utilisé en aéronautique et dans l'industrie en présence d'eau de mer, d'acide nitrique, de solutions oxydantes (FeCl_3 , CuSO_4), et d'hypochlorites. Il faut par contre éviter de l'employer dans des milieux comme HF, F_2 , H_2SO_4 , les acides organiques, les solutions alcalines chaudes, les halogénures fondus, et, à haute température, dans l'air, l'azote ou l'hydrogène. Très sensible à l'endommagement par ce dernier, la formation d'hydrures de titane apparaît rapidement au dessus de 250°C (ou moins dans le cas d'un chargement cathodique) et fragilise le métal.

2.6 Les alliages de zirconium

Le zirconium est un métal très oxydable qui se recouvre, comme l'aluminium et le titane, d'un oxyde protecteur de formule ZrO_2 (zircone). Il est utilisé dans l'industrie chimique (milieux oxydants, milieux caustiques, acide chlorhydrique) et dans l'industrie nucléaire soit directement (usines de retraitement des déchets) soit sous forme d'alliage, le **zircaloy** (Sn 1,5%, Fe 0,2%, Cr 0,1%) pour le gainage des éléments combustibles. Comme pour le titane, par oxydation par l'eau ou la vapeur, le zirconium forme simultanément de la zircone et des hydrures, ces derniers pouvant fragiliser le matériau. Le zirconium et ses alliages ne doivent pas être employés en présence de chlorures oxydants, d'acide fluorhydrique et de fluorures, d'eau régale, d'acides organiques, et, à haute température, d'oxygène, d'azote ou d'hydrogène.

3. PROTECTION PAR LA GEOMETRIE DES PIECES

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Nous aborderons ici quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter.

3.1 Corrosion en zone humide

La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau soit en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients (Figure V - 1).



Figure V - 1 : Prévention par la forme du récipient. (a) : mauvais. (b) : correct.

Cet aspect est particulièrement important en génie civil et en architecture, où des éléments métalliques sont périodiquement exposés aux eaux de pluie.

Dans certains cas, une bonne aération suffit à éviter les phénomènes de condensation. Par exemple, la corrosion des carrosseries d'automobiles commence souvent aux portières en se développant de l'intérieur, où l'humidité s'accumule, vers l'extérieur. Des trous d'aération évitent alors cette accumulation et diminuent ainsi le risque de corrosion.

3.2 Corrosion galvanique

Ainsi que nous l'avons vu, un contact électrique et électrolytique entre des matériaux différents peut donner lieu à la formation d'une pile galvanique pouvant entraîner une corrosion accélérée du métal le moins noble. Lorsque des impératifs autres que la résistance à la corrosion empêchent l'utilisation de matériaux adaptés, on peut se prémunir contre ce risque en incluant dans le circuit une "pièce sacrificielle" aisément remplaçable ou en supprimant le contact entre les matériaux au moyen d'un isolant (Figure V - 2). Cette dernière solution est adoptée par exemple pour la protection de certains composants électroniques que l'on noie dans un polymère isolant.

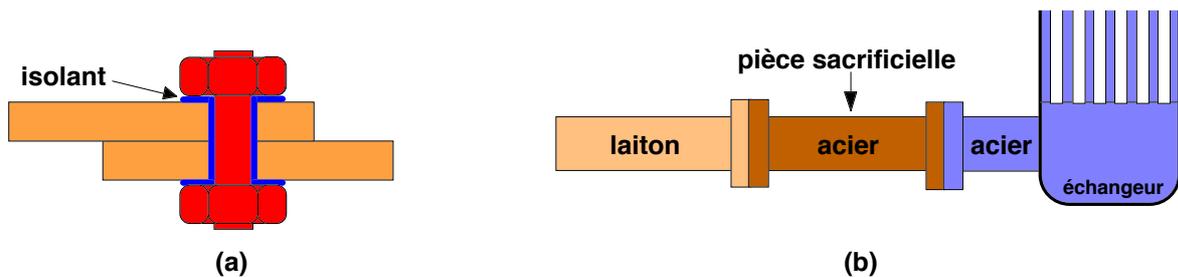


Figure V - 2 : Protection contre la corrosion galvanique :
(a) isolation électrique, (b) : pièce sacrificielle.

3.3 Corrosion-érosion et corrosion-cavitation

Le risque d'apparition de ces phénomènes peut être diminué par une conception appropriée des canalisations véhiculant des fluides à vitesse élevée. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou les changements brusques de direction (Figure V - 3).

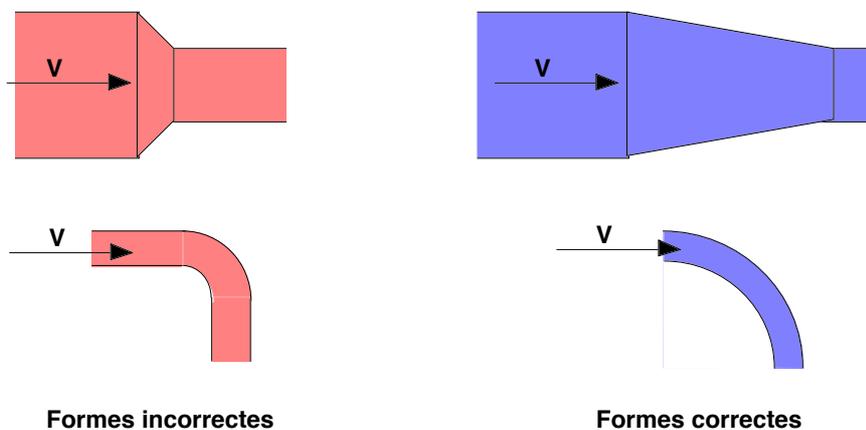


Figure V - 3 : Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation

3.4 Corrosion sous contrainte

Outre les traitements thermiques que nous avons évoqués dans le paragraphe consacré à ce phénomène, une action préventive peut être entreprise sur la géométrie des structures. En effet, pour une même sollicitation globale appliquée, la distribution des contraintes dans une pièce peut dépendre de sa géométrie. On adoptera donc dans la mesure du possible des formes permettant de supprimer ou au moins de réduire les zones de concentration de contraintes. La Figure V - 4 montre un exemple d'une telle application à une tête de vis.

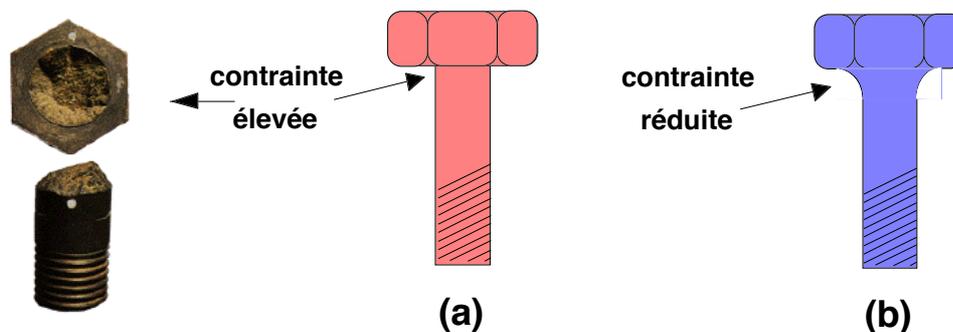


Figure V - 4 : Réduction des contraintes locales dans une tête de vis

4. EMPLOI D'INHIBITEURS DE CORROSION

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

En général, les inhibiteurs sont classés en fonction de leur mode d'action. On distinguera ainsi :

- Les inhibiteurs anodiques;
- Les inhibiteurs cathodiques;
- Les inhibiteurs induisant une précipitation;
- Les inhibiteurs organiques.

4.1 Inhibiteurs anodiques ou passivants

Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur (Figure V - 5). La concentration en inhibiteur doit être suffisante pour atteindre l'intensité critique de passivation.

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants :

- Les ions oxydants comme CrO_4^{2-} qui peuvent passiver l'acier en l'absence d'oxygène;
- Les ions non oxydants (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors de l'utilisation de tels inhibiteurs. En effet, une

concentration insuffisante déplacera la réaction cathodique vers la gauche et provoquera une accélération de la corrosion, souvent sous la forme de piqûres. La concentration requise en inhibiteur passivant, souvent de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol.l⁻¹, dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivants comme Cl⁻ ou réducteurs comme S²⁻.

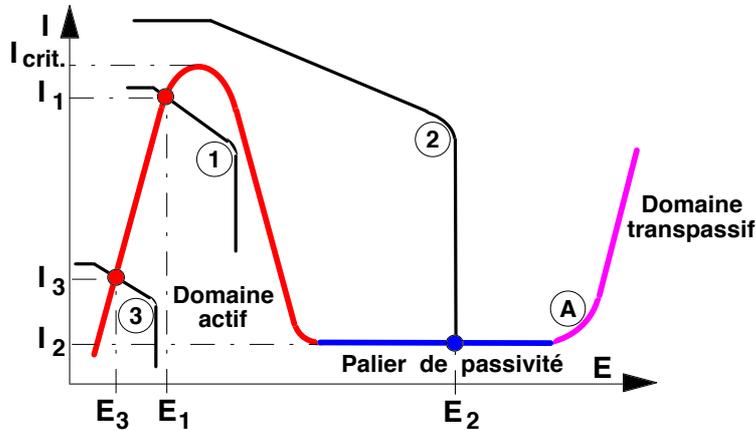


Figure V - 5 : Courbe anodique \textcircled{A} d'un métal passivable avec trois réactions cathodiques :

- ① : courbe cathodique sans inhibiteur (potentiel et courant de corrosion E_1 et I_1);
- ② : courbe cathodique avec inhibiteur passivant (potentiel et courant de corrosion E_2 et I_2);
- ③ : courbe cathodique avec inhibiteur cathodique (potentiel et courant de corrosion E_3 et I_3).

4.2 Inhibiteurs cathodiques

Au contraire des précédents, l'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles (Figure V - 5). Suivant leur mode d'action, on peut les classer en trois catégories :

- Les poisons cathodiques : ils rendent plus difficile la réduction des ions H⁺. Ce sont par exemple les composés à base d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth. Toutefois, ces composés inhibent la recombinaison moléculaire de l'hydrogène, favorisent sa pénétration dans le matériau et peuvent donner lieu à la formation de cloques ou à une fragilisation par l'hydrogène.
- Les précipités cathodiques : les carbonates de calcium et de magnésium ont tendance à précipiter sur les sites cathodiques qui présentent un pH plus élevé. De même, les sels de zinc peuvent précipiter sous forme d'hydroxydes. Dans le cas de l'utilisation de ce type d'inhibiteur, le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice.
- Les désoxygénants : au dessus d'un pH de 6, la corrosion de l'acier est liée à la présence d'oxygène dissous. L'addition de composés tels que les sulfites (Na₂SO₃) ou l'hydrazine (N₂H₄) permet d'en diminuer la concentration. Toutefois, l'ajout de catalyseurs est souvent nécessaire.

4.3 Inhibiteurs organiques

Ils constituent un groupe important qu'il est difficile de classer dans les catégories précédentes car ils modifient à la fois les réactions anodique et cathodique en affectant l'ensemble de la surface. Leur efficacité, qui est fonction de leur concentration, suggère que leur action est le résultat d'une adsorption à la surface du matériau. Cette adsorption dépend de la charge ionique de l'inhibiteur et des charges électriques présentes à la surface du métal. De ce fait, on observe souvent des effets de synergie avec des ions tels que les chlorures ou les bromures. La structure moléculaire est un paramètre important pour l'adsorption : forces de liaison, compacité de la couche adsorbée, interaction entre molécules. La Figure V - 6 donne la composition chimique et la formule de quelques inhibiteurs organiques courants.

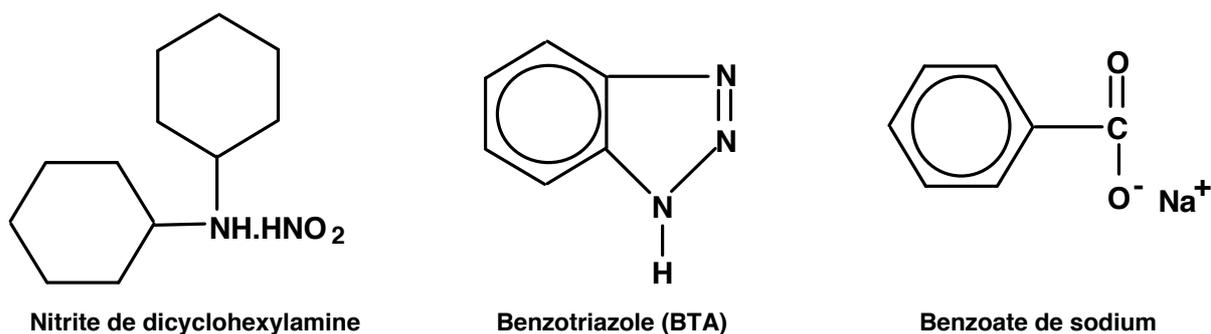


Figure V - 6 : Quelques inhibiteurs organiques de corrosion

Certains inhibiteurs organiques comme le nitrite de dicyclohexylamine peuvent être transportés dans la phase vapeur (inhibiteurs volatils). Dans les zones de condensation, ils subissent une hydrolyse libérant des ions nitrite ou benzoate. Ils doivent posséder une tension de vapeur telle qu'ils puissent rapidement saturer des volumes importants. Dans certains cas on peut aussi utiliser des papiers imprégnés (urée + nitrite de sodium). Employés pour protéger l'acier, l'aluminium ou l'étain, ils peuvent cependant attaquer le zinc, le magnésium, ainsi que le cuivre et ses alliages.

4.4 Domaines d'emploi des inhibiteurs

Il n'existe pas de système inhibiteur universel et chaque situation doit faire l'objet d'une analyse englobant l'ensemble des matériaux présents, la teneur en sels, le pH, la concentration en oxygène. Nous allons dans ce paragraphe passer en revue quelques situations courantes en citant les types d'inhibiteurs classiquement utilisés.

Dans le cas d'un circuit véhiculant de l'eau déminéralisée (peu corrosive compte tenu de sa résistivité élevée), des concentrations minimales d'inhibiteurs minéraux comme les chromates, nitrites, polyphosphates, benzoates ou borax permettent d'obtenir une bonne protection.

En présence d'oxygène, il suffit généralement d'abaisser sa teneur à moins de 0,1 ppm par dégazage ou par ajout d'un désoxygénant. On peut également, suivant les matériaux, utiliser un inhibiteur passivant. Toutefois, lorsque le circuit contient des chlorures, l'acier peut se révéler difficile à passiver. Pour de fortes concentrations de ces derniers (ainsi qu'en présence de sulfates) on fera donc plutôt appel à des inhibiteurs non passivants.

Dans les systèmes de réfrigération en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment

élevée. Les chromates et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Il faut toutefois s'abstenir d'employer les nitrites si les canalisations sont à base de cuivre (ou alliage) car la formation d'ammoniaque est incompatible avec ces matériaux. De même, dans le cas des mélanges antigels (eau + glycol), le glycol est oxydé par les nitrites et les chromates et conduit à la formation d'acides organiques corrosifs. On utilisera dans ce cas un mélange de borax (pH alcalin) et de mercaptobenzothiazol pour les composants en alliage cuivreux.

Enfin, pour les circuits ouverts, l'addition de chaux et de polyphosphates est souvent préconisée. Dans le cas de saumures, on utilisera souvent des inhibiteurs organiques.

5. UTILISATION DE REVÊTEMENTS

5.1 Les revêtements métalliques

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques :

- Les revêtements anodiques : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm .
- Les revêtements cathodiques : le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

5.1.1 Techniques de revêtement métallique

Suivant le type de matériau à protéger et le matériau de revêtement envisagé, différentes techniques de mise en place peuvent être utilisées. Dans ce paragraphe nous décrirons brièvement les méthodes les plus couramment employées.

- Les dépôts électrolytiques

Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexants, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution.

C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles. Par exemple, lors de la galvanisation de l'acier, on atteint des vitesses de dépôt de l'ordre de $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ sur des tôles se déplaçant dans l'électrolyte à une vitesse supérieure à $1 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des sous-couches.

- Les dépôts chimiques (ou autocatalytiques)

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à réduire les ions en solution du métal à déposer soit par réaction avec la surface du matériau à recouvrir, soit par réaction avec un autre corps présent dans la solution. dans le premier cas par exemple on déposera du cuivre sur un substrat d'acier selon la réaction $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$.

Le deuxième procédé sert surtout à effectuer un revêtement de nickel (nickel Kanigen) à l'aide d'une solution contenant un sel de nickel et de l'hypophosphite de sodium comme agent réducteur selon la réaction $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2 \text{H}^+$. Dans le cas d'une argenture, on utilise comme agent réducteur le glucose ou le formol. L'avantage de cette méthode de dépôt est que, contrairement à la méthode électrolytique, elle peut s'appliquer à des matériaux non conducteurs comme les polymères.

- Les dépôts en phase vapeur

Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitrure, ou borure, peut se faire soit par voie physique (dépôt PVD pour Physical Vapour Deposit), soit par voie chimique (dépôt CVD pour Chemical Vapour Deposit). Parmi les dépôts PVD, la pulvérisation cathodique est le plus important : les atomes du matériau à déposer sont expulsés d'une cible par un bombardement de particules (par exemple des ions argon). La vitesse de dépôt est lente ($3 \text{ à } 30 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) mais on obtient une bonne adhérence et un bon recouvrement. Le principe de ce mode de dépôt est représenté à la Figure V - 7. Dans une enceinte à vide, contenant une faible pression d'un gaz (argon), on applique une tension de l'ordre de 2000 V entre la cible (cathode) et le substrat à revêtir (anode). Il en résulte un plasma et le champ électrique accélère les ions Ar^+ du plasma vers la cible qu'ils vont heurter. Ces collisions éjectent des atomes de la cible qui vont se déposer sur le substrat.

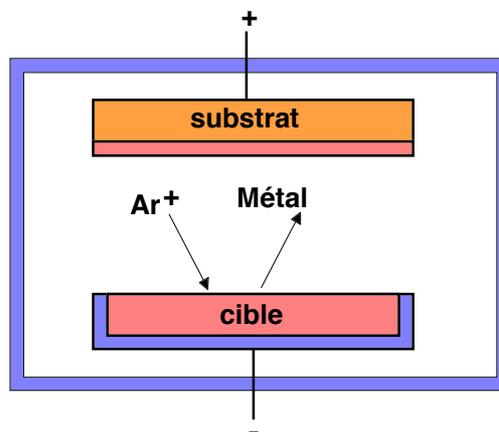


Figure V - 7 : Schéma de principe d'une enceinte pour dépôts par pulvérisation cathodique

Dans les procédés CVD, on utilise un mélange de gaz contenant un composé volatil du matériau à déposer et un réducteur comme par exemple l'hydrogène ou le méthane. Quant on introduit ce mélange dans l'enceinte de réaction, le composé volatil se réduit à la surface du substrat pour former le dépôt. Ce type de réaction s'effectue en général à température élevée qui favorise la diffusion du dépôt. Par exemple, on réalise un dépôt de carbure de titane à des températures comprises entre 800 et 1100° C selon la réaction $\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{TiC} + 4 \text{HCl}$.

- Les dépôts par immersion

C'est une des méthodes de protection la plus ancienne qui consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain fondu du métal de revêtement. C'est un procédé classique permettant de recouvrir l'acier de zinc (galvanisation). D'autres métaux à bas point de fusion peuvent aussi être déposés par ce procédé tels que l'étain, le plomb, ou l'aluminium. L'épaisseur du dépôt obtenu est en général fonction de la durée d'immersion et la température favorise la création d'une zone d'interdiffusion à l'interface revêtement-substrat assurant ainsi une bonne adhérence.

- Les dépôts par projection à chaud (*shoopage*)

La matière, sous forme de poudre, fil, ou cordon, est fondue au chalumeau ou à l'arc et projetée sur le substrat au moyen d'un pistolet. Les épaisseurs déposées vont de quelques dizaines de micromètres à quelque millimètres avec une porosité résiduelle de 1 à 10%.

On peut enfin citer d'autres techniques de revêtement comme le placage par explosion ou le colaminage, et le beurrage (dépôt par soudage).

5.2 Les couches de conversion

On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

- L'anodisation

Surtout pratiqué sur l'aluminium, ce procédé consiste à renforcer la couche naturelle protectrice par une oxydation anodique. Cette dernière est réalisée en immergeant la pièce en aluminium dans un bain approprié (par exemple de l'acide sulfurique) et en appliquant une tension de 15 à 25 V pendant 30 à 60 min. Il se forme alors une couche d'alumine Al_2O_3 anhydre d'une épaisseur de plusieurs micromètres. Cette couche étant poreuse, on termine le traitement par une colmatation en immergeant la pièce pendant quelques minutes dans de l'eau bouillante afin de former un oxyde hydraté compact, la boehmite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$). Outre les propriétés de résistance à la corrosion, l'anodisation peut servir à des fins décoratives grâce aux colorations obtenues, notamment dans le cas du titane.

- La phosphatation

Ce procédé est surtout appliqué aux aciers ordinaires (parkérisation). Par immersion ou brossage avec une solution acide de phosphate de zinc ou de manganèse comportant des accélérateurs tels que Cu^{2+} , ClO_3^- , ou NO_3^- , on obtient un réseau poreux de phosphates métalliques en couche mince (1 à 2 μm) servant de base d'accrochage aux peintures. En couches plus épaisses, ce traitement seul permet d'obtenir une bonne protection contre la corrosion par l'incorporation d'inhibiteurs.

- La chromatisation

Elle s'applique principalement au zinc, à l'aluminium et au cadmium. On l'obtient en immergeant la pièce pendant quelques secondes dans une solution acidifiée de bichromate de sodium à température ambiante. Sur le zinc, la couche de chromates ainsi obtenue, d'une légère couleur jaune, protège le matériau contre les attaques superficielles dues à des condensations.

5.3 Les revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles :

- Les peintures et vernis;
- les bitumes;
- Les revêtements polymériques.

5.3.1 Les peintures et vernis

Une peinture est un mélange composé de particules insolubles (les pigments) en suspension dans un milieu aqueux ou organique constitué par un liant et un solvant. Les pigments assurent l'inhibition de la corrosion et peuvent également avoir une fonction décorative. Le liant assure la cohésion du film et son adhérence au substrat, tandis que le solvant permet d'appliquer la peinture à l'état liquide. En général, l'application d'une peinture consiste en un traitement multicouches d'une épaisseur totale de 100 à 200 μm comprenant :

- Une couche **primaire** adhérente au métal qui contient les pigments destinés à retarder l'oxydation du matériau (épaisseur 10 à 40 μm). On distingue les peintures primaires réactives PPR (*wash primer*) et les peintures primaires d'atelier (*shopsprimer*). Les premières sont des solutions phosphatantes ou chromatantes qui, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, favorisent l'accrochage des couches ultérieures. Les secondes, plus épaisses, ont un rôle protecteur plus marqué. D'autres peintures primaires ont un rôle protecteur contre la corrosion par alcalinisation (minium) ou par effet galvanique (peinture au zinc).
- Des couches **intermédiaires** qui renforcent la protection, augmentent l'étanchéité et diminuent les irrégularités.
- Une couche de **finition** pour l'étanchéité et l'esthétique.

5.3.2 Les bitumes

On les utilise principalement pour protéger des structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous la forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5 mm), dont la plasticité réduit considérablement les risques de dégradation mécanique.

5.3.3 Les revêtements polymériques

Il existe une grande variété de ce type de revêtement comme les **thermoplastes** (polyéthylène, polypropylène, PVC, PTFE,...), les **caoutchoucs** (naturel ou synthétique), et les **thermodurcissables** (polyuréthane, époxydes, polyesters,...).

Leur épaisseur est normalement de 100 à 500 μm . On les applique par divers procédés : par poudre, au pistolet, par laminage, par immersion.

L'application par poudre est particulièrement répandue pour les thermoplastes, soit par immersion dans un lit de poudre agité, soit par projection au pistolet. L'objet ainsi recouvert subit ensuite un recuit entraînant la transformation de la poudre en un revêtement polymérique compact.

Les produits thermodurcissables sont quant à eux souvent employés à l'état liquide, la solution contenant un mélange de résine et de durcisseur. Ils se distinguent des peintures et vernis par le fait qu'ils produisent en général des couches plus épaisses.

Il faut souligner que, comme pour les peintures, l'absence de défauts joue un rôle primordial pour ces types de revêtements. Leur résistance mécanique peut donc jouer un rôle important dans le cas de pièces travaillant dans des conditions sévères. Par exemple, des tuyaux métalliques flexibles recouverts de Rilsan[®] sont utilisés dans l'industrie pétrolière offshore pour l'acheminement du brut. Dans de telles conditions, un déchirement local du revêtement peut entraîner une corrosion rapide du métal sous jacent par infiltration d'eau de mer.

5.4 Revêtements étrangers au substrat

On regroupe dans cette catégorie les revêtements à base de ciment utilisés en génie civil et que l'on applique aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de canalisations enterrées en acier ou en fonte. D'autres matériaux sont aussi utilisés comme l'émail que l'on applique sous forme de pâte (barbotine) et qui offre une bonne protection contre les gaz à haute température (tuyères d'échappement). Les céramiques déposées par procédé PVD ou CVD que nous avons déjà mentionné font aussi partie de cette catégorie.

6. PROTECTION ELECTROCHIMIQUE

Parmi les moyens employés pour lutter contre la corrosion, la protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet, cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devient très faible, voire nulle. On distingue la protection **cathodique** qui consiste à abaisser le potentiel d'électrode du métal, et dont le principe est connu depuis longtemps puisque les premières observations de ce phénomène sont dues à Sir H. Davy qui remarqua en 1824 que lorsque deux métaux différents (Cu et Zn) plongés dans un milieu corrosif sont reliés électriquement, la vitesse de corrosion de l'un augmente alors que celle de l'autre diminue. Peu après, H. Becquerel préconisa l'utilisation de lames de zinc pour la protection des conduites en fonte. La protection **anodique**, d'origine plus récente, repose sur l'aptitude à la passivation du matériau dans le milieu considéré, ainsi que nous l'avons vu au paragraphe consacré aux inhibiteurs.

6.1 La protection cathodique

Ainsi que nous venons de le voir, elle consiste à abaisser le potentiel du métal à protéger à une valeur inférieure à E_p , potentiel de protection en dessous duquel la réaction d'oxydation du métal devient négligeable. Cet abaissement du potentiel est obtenu par passage d'un courant entre la surface à protéger (cathode) et une électrode auxiliaire (anode).

La mesure du potentiel en chaque point permettra de vérifier si la condition $E < E_p$ est bien vérifiée, c'est à dire que le courant anodique passant de la structure à protéger vers le milieu corrosif est négligeable. En théorie, on peut définir E_p à partir de la loi de Nernst par :

$$E_p = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln 10^{-6}$$

E_p correspond donc dans ce cas à la valeur du potentiel pour laquelle l'équilibre électrochimique s'établit à $10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ de métal en solution (valeur utilisée dans les diagrammes de Pourbaix pour définir la frontière du domaine d'immunité).

Dans la pratique toutefois, on utilise souvent des valeurs déterminées empiriquement. Pour l'acier dans l'eau de mer par exemple, on admet une valeur de E_p de $-0,85 \text{ V}$ par rapport à l'électrode au sulfate de cuivre. Dans certains cas la valeur peut être moins négative suite à une précipitation de carbonates qui, ainsi que nous l'avons vu, peut créer une couche freinant la diffusion du fer. Lorsque l'acier est enterré, on admet que pour le protéger dans des conditions aérobies son potentiel naturel doit être abaissé de 300 mV . En milieu anaérobie par contre, cette diminution doit être de 400 mV .

La densité de courant cathodique J_p nécessaire pour obtenir le potentiel de protection peut être déduite des courbes de polarisation anodique et cathodique telles que représentées à la Figure V - 8 :

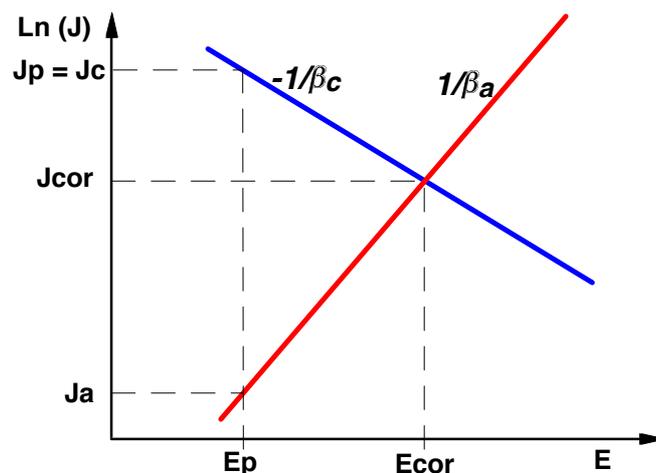


Figure V - 8 : Principe de la protection cathodique : courant et potentiel de protection

Au potentiel de protection, la densité de courant partiel anodique J_a due à l'oxydation du métal étant négligeable (but recherché), la densité de courant de protection J_p nécessaire équivaut donc pratiquement à compenser la valeur de la densité de courant cathodique J_c due à la réduction de l'oxydant à ce potentiel ($J_p = J_c - J_a \approx J_c$).

Pour un système tel que représenté à la Figure V - 8 obéissant à l'équation de Butler-Volmer on obtient :

$$J_p = J_c = -J_{cor} \exp\left(-\frac{E_p - E_{cor}}{\beta_c}\right)$$

Dans le cas d'une réaction contrôlée par la diffusion de l'oxygène (palier de diffusion), la valeur du courant de protection sera égale à la valeur correspondant au palier de diffusion.

6.1.1 Réalisation pratique de la protection cathodique

- Emplacement des anodes

L'emplacement des anodes est souvent imposé par des considérations géométriques ou techniques. Toutefois, lorsque le choix est possible et dans le cas d'une corrosion uniforme, les anodes seront plus efficaces en étant réparties de façon régulière. Par contre, dans le cas d'une corrosion localisée, les anodes seront plus efficaces si elles sont positionnées près d'une zone cathodique. De même, lorsqu'il y a circulation de liquide, on placera les anodes dans les régions les plus aérées.

- Mode d'imposition du courant

La protection cathodique consistant à abaisser le potentiel par imposition d'un courant extérieur à partir d'une anode auxiliaire, on peut utiliser un courant d'origine galvanique par couplage avec un métal moins noble en créant ainsi une pile de corrosion à grande échelle dans laquelle le métal à protéger constitue la cathode, l'anode seule étant le siège d'une réaction de corrosion : c'est la protection par **anode sacrificielle** que nous avons déjà évoquée lors de l'étude de la corrosion galvanique.

Il est aussi possible d'utiliser un générateur de courant continu relié à la structure à protéger et à une anode qui sera dans ce cas non attaquable : c'est la protection par **courant imposé**.

Dans la protection par anode sacrificielle, le métal à protéger est à un potentiel supérieur ou égal à celui de l'anode, la différence possible étant due à la chute de potentiel introduite par la résistance de la liaison entre anode et cathode.

Dans le cas d'un courant imposé au contraire, il s'agit d'une véritable cellule d'électrolyse et le potentiel du métal à protéger sera inférieur à celui de l'anode. Ce paradoxe apparent résulte du fait que dans le premier cas le système se comporte comme une pile (générateur de courant), alors que dans le second cas il est au contraire relié à un générateur de courant extérieur.

- Choix des anodes sacrificielles

Les anodes sacrificielles doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- Avoir un potentiel d'électrode suffisamment négatif pour pouvoir polariser rapidement le matériau à une valeur suffisante;
- Elles ne doivent pas se polariser lors du passage du courant. En particulier, les produits de corrosion ne doivent pas former de film adhérent susceptible de modifier la valeur du potentiel;
- Elles doivent se corroder de manière uniforme dans le milieu considéré, et ne pas être fortement attaquées en l'absence de courant;
- Elles doivent avoir une bonne conductibilité, une bonne résistance mécanique, et pouvoir être obtenues facilement dans des formes et des dimensions variées;
- Elles doivent enfin avoir un coût économiquement supportable.

Dans la pratique, seuls trois matériaux satisfont ces critères : ce sont le zinc, l'aluminium, et le magnésium.

- Choix des anodes à courant imposé

Les critères de choix pour ces anodes sont les suivants :

- Ne pas être attaquées par le milieu corrosif;
- Avoir une bonne conductibilité, ainsi qu'une bonne résistance mécanique;
- Ne pas être trop onéreuses.

On utilise dans la pratique des alliages fer-silicium avec faible addition de chrome, dont l'inconvénient majeur est la fragilité mécanique. Les graphites, eux aussi fragiles, sont utilisés pour la protection des structures enterrées. On emploie aussi parfois des alliages de plomb contenant de l'argent, de l'antimoine ou de l'étain que l'on polarise au préalable afin de favoriser la formation d'une couche protectrice de PbO_2 . Enfin, l'utilisation des métaux précieux comme le platine, ou les alliages platine-iridium et platine-palladium est aussi pratiquée. Le platine-palladium est notamment de plus en plus utilisé car il permet des densités de courant élevées de l'ordre de 30 A.dm^{-2} .

Le Tableau V - 2 rassemble les avantages et les inconvénients des deux types d'anodes présentés.

Anodes sacrificielles	
<u>Avantages</u>	<u>Inconvénients</u>
La f.e.m. est fournie par l'électrode; Peu de surveillance; Installation facile; Pas d'isolement.	Source de courant onéreuse; Débit dépendant du bon contact avec le métal à protéger; Système lourd et encombrant.
Anodes à courant imposé	
<u>Avantages</u>	<u>Inconvénients</u>
Le courant est ajusté à la valeur voulue; Système léger, peu d'anodes; Énergie électrique peu coûteuse.	Difficulté d'installation; Coût élevé d'installation (isolation, écrans diélectriques); Système fragile et vulnérable.

Tableau V - 2 : Comparaison entre anodes sacrificielles et anodes à courant imposé

6.1.2 Principaux domaines d'application

La protection cathodique est généralement utilisée en association avec un autre mode de protection conventionnel par revêtement ou par peinture, ceci afin de limiter la densité de courant fournie par les anodes ou le générateur. Parmi les principaux domaines d'application on peut citer :

- Les structures enterrées : il s'agit des canalisations, des réservoirs de stockage, etc. La disposition des anodes est fonction de la taille des installations.
- Les structures immergées : carènes ou installations fixes (jetées, appontements, plates-formes de forage offshore) en eau de mer ou en eau douce.

- Les structures contenant l'agent corrosif : réservoirs, citernes, cales de navires, conduites, condenseurs...

La protection cathodique peut aussi contribuer à limiter certains phénomènes particuliers de corrosion localisée comme la corrosion sous contrainte ou la fatigue corrosion pour les aciers inoxydables, les alliages d'aluminium, ou le bronze. Ainsi que nous l'avons déjà signalé, elle est toutefois déconseillée lorsqu'il y a risque de production d'hydrogène cathodique pouvant fragiliser le métal.

6.2 La protection anodique

Elle repose sur la propriété qu'ont certains matériaux à se passiver dans des milieux corrosifs lorsque leur potentiel est maintenu à une valeur correcte. Nous rappellerons rapidement les conditions devant être remplies pour qu'un métal puisse être passif :

- La courbe courant-potentiel présente un palier de passivité (Cf. Figure V - 5);
- Le film passif est conducteur électronique et son épaisseur est de l'ordre de 10 nm;
- Sa formation ne doit pas nécessiter une quantité d'électricité supérieure à 10^{-2} C.cm⁻²;
- Il doit être relativement insoluble dans les acides.

La technique de protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitrique, sulfurique, ou phosphorique), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane, le zirconium, le hafnium, ou le niobium. Les alliages à base de cuivre ne sont pas passivés.

Parmi les exemples industriels d'utilisation, on peut citer la protection d'une cuve de camion citerne en acier inoxydable destinée au transport d'acide sulfurique.

Avant d'employer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondant à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c'est à dire l'étendue du palier de passivité.

Le tracé des courbes courant-potentiel permet de déterminer ces valeurs en fonction de divers paramètres (concentration du milieu, température,...). Il faut d'autre part, dans une installation complexe, s'assurer qu'en tout point le potentiel est bien situé sur le palier de passivité.

ANNEXES

1. OUVRAGES DE REFERENCE

M. Pourbaix,
Atlas d'Équilibres Electrochimiques à 25° C (Gauthier Villars)

C. Rochaix,
Électrochimie, Thermodynamique et Cinétique (Nathan)

J. P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella
Cinétique Electrochimique (Hermann)

A. Hache
La Corrosion des Métaux, Collection Que sais-je ? (Presses Universitaires de France)

R. Bensimon,
Notions de base sur la corrosion (Éditions Cated)

C. Fuvelle,
Introduction à la Corrosion - Formes et Prévention (CETIM)

J. Bosich,
Prévention de la Corrosion (CEFRACOR)

J. J. Lamoureux,
Précis de Corrosion (Beauchemin - Masson)

D. Landolt,
Corrosion et Chimie de Surface des Métaux - Traité des Matériaux, Volume 12 (Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne)

G. Béranger, F. Dabosi,
Corrosion et Protection des Métaux (Éditions de Physique)

S. Audisio, M. Cailler, A. Galerie, H. Mazille
Traitements de Surface et Protection contre la Corrosion (Éditions de Physique)

La Protection Cathodique, guide pratique (TECHNIP)

Protection Cathodique contre la Corrosion (CEFRACOR)

H.H. Uhlig,
Corrosion et Protection (Dunod)

J. Bénard,
L'oxydation des Métaux - Tomes I et II (Gauthier-Villars)

G. Béranger, J.C. Colson, F. Dabosi,
Corrosion des Matériaux à Haute Température (Éditions de Physique)

A. De Sy, J. Vidts,
Traité de Métallurgie Structurale Théorique et Appliquée (Dunod)

G. Béranger, G. Henry, G. Sanz,
Le Livre de l'Acier (Lavoisier Tech. Doc.)

P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger,
Les Aciers Inoxydables (Éditions de Physique)

Y. Lefebvre,
Circuits Eau de Mer - Traitements et Matériaux (TECHNIP)

J. Chantereau,
Corrosion Bactérienne - Bactéries de la Corrosion (Lavoisier Tech. Doc.)

D. Desjardins, R. Oltra,
Corrosion Sous Contrainte, Bombannes 1990 (Éditions de Physique)

F. Dabosi, G. Béranger, B. Baroux,
Corrosion Localisée, Banyuls 1992 (Éditions de Physique)

T. Magnin, J.M. Gras,
Corrosion - Deformation Interactions, Fontainebleau 1992 (Éditions de Physique)

D. David, R. Caplain,
Méthodes Usuelles de Caractérisation des Surfaces (Eyrolles)

D. David,
Méthodes Avancées de Caractérisation des Surfaces (Eyrolles)

M. Neveux,
La Corrosion des Conduites d'Eau et de Gaz - Causes et Remèdes (Eyrolles)

Corrosion et Inhibition des Puits et Collectes (TECHNIP)

Revêtements Métalliques et Traitement de Surface des Métaux (AFNOR)

Traitements de Surface : Obligations de Performances et Devoirs d'Environnement (CETIM)

Procédés de Traitements de Surface - Fiches Techniques (CETIM)

Manuel des Traitements de Surface à l'Usage des Bureaux d'Études (CETIM)

Choix des Traitements Thermiques Superficiels (CETIM)

2. CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

numéro atomique		Symbole		masse atomique (g/mol)		masse volum. (g/cm ³)																													
1	H	2	He																																
3	Li	4	Be																																
7	0,53	9	1,85																																
11	Na	12	Mg																																
23	0,97	24	1,74																																
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
39	0,86	40	1,55	45	3	48	4,5	51	6,1	52	7,2	55	7,43	56	7,8	59	9	59	9	64	9	65	7,1	70	6	73	5,3	75	5,7	79	4,8	80	84		
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
85,5	1,5	88	2,6	89	4,5	91	6,5	93	8,4	96	10,2	98	11,5	101	12,2	103	12,4	106	12	108	10,5	112	8,7	115	7,3	119	7,3	122	6,6	128	6,3	127	131		
55	Cs	56	Ba	57	★	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
133	1,9	137	3,5	139	6,2	179	13	181	16,6	184	19,3	186	21	190	22,6	192	22,5	195	21,4	197	19,3	200	13,6	204	11,8	207	11,4	209	10	209	9,2	210	222		
87	Fr	88	Ra	89	★★																														
223		226	5	227																															

★ Lanthanides :

58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
140	6,7	141	6,8	144	7	145		150	7,5	151		157	7,9	159	8,3	162	8,5	165	8,8	167	9	169	9,3	173	175		

★★ Actinides :

90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu
232	11,7	231	15,4	238	19	237		244	

3. CONSTANTES USUELLES

Constante	Symbole	Valeur	Unité
Nombre d'Avogadro	N	$6,02 \cdot 10^{23}$	mol ⁻¹
Constante des gaz parfaits	R	8,3145	J / mol K
Constante de Faraday	F	96500	C / mol
Charge de l'électron	e	$1,6 \cdot 10^{-19}$	C
Constante de permittivité	ϵ_0	$8,95 \cdot 10^{-12}$	C / V m
Constante de Boltzmann	k	$1,38066 \cdot 10^{-23}$	J / K

Quelques valeurs usuelles à 25° C :

2,3 RT	5,7	kJ / mol
2,3 RT/F	0,06	V
kT	0,026	eV
E_{ECS} / E_{ENH}	0,241	V