

Université Abbes Laghrou- Khenchela
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département Science de la matière

Corrosion des métaux

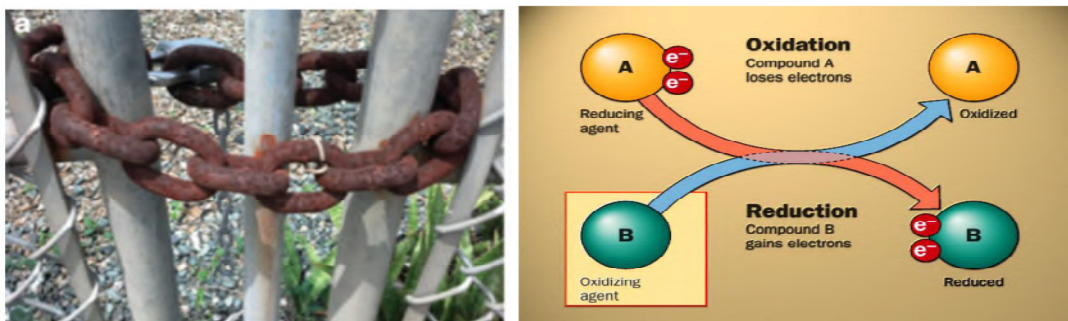
Notes de cours rédigées par :
Lekmine Farid

Pour les étudiants de deuxième année Master

Option : Physique des Matériaux

Volume horaire globale : 67,5 heures (2 cours, 1 TD)
Crédits : 6

Coefficients : 3



UNIVERSITÉ DE KHENCHELA 2021

SOMMAIRE

Chapitre I

Les phénomènes de corrosion

I.	Introduction générale	1
I. 1.	Définition de la corrosion.	2
I.2.	Théorie principale de la corrosion	2
I.3.	Les facteurs de la corrosion	3
I.3.1.	Facteurs métallurgiques	3
I.3.1.a.	La structure	3
I.3.1.b.	Métaux et surfaces métalliques	4
I.3.2.	Facteurs d'environnement	4
I.3.2.1.	Les gaz	4
I.3.2.1.a	L'oxygène (O ₂)	4
I.3.2.1.b	Dioxyde de carbone (CO ₂)	4
I.3.2.1.c	Sulfure d'hydrogène (H ₂ S)	5
I.3.2.2	Effet du pH (acidité)	6
I.3.2.3	potentiel	6
I.3.2.4	Température et transfert de chaleur	6
I.3.2.5	Vitesse de fluide	6
I.3.2.6	Concentration	6
I.4	Mécanismes de corrosion	7
I.4.1	Corrosion humide (électrochimique)	7
I.4.2	Corrosion dans d'autres fluides	9
I.4.3	Corrosion sèche	9
I.5	Formes de corrosion	9
I.5.1	La corrosion uniforme (généralisée)	9
I.5.2	Corrosion localisée	10
I.5.3	Corrosion galvanique.	10
I.5.4	Corrosion Caverneuse	11
I.5.5	La corrosion par piqûres	11
I.5.6	Corrosion inter granulaire	12
I.5.7	Corrosion érosion ou corrosion cavitation	12

SOMMAIRE

I.5.8	Corrosion sous contrainte	13
I.5.9	La corrosion fatigue	13

Chapitre II

Les propriétés des métaux et de l'eau

II.	Introduction	15
II.1.	Définition du métal et de l'alliage.	15
II.2.	Les grandes familles des matériaux	15
II.2.1.	Les matériaux métalliques	15
II.2.2.	Les matériaux organiques	15
II.2.3.	Les matériaux minéraux.	15
II.2.4.	Les matériaux composites	16
II.3.	Classe des matériaux	16
II.4.	Les propriétés générales des métaux sont	16
II.4.1.	Les propriétés d'usage des matériaux	17
II.4.2.	Propriétés physiques	17
II.4.3.	Propriétés Chimiques	17
II.4.4.	Propriétés mécanique	17
II.5.	Les propriétés de l'eau	22
II.5.1.	Propriétés physiques de l'eau	22
II.5.2.	Propriétés chimiques de l'eau	23

Chapitre III

Interaction métal-eau

III.	Interaction métal-eau	24
III.1.	Modèle de Helmholtz	24
III.2.	Modèle de Gouy-Chapman	25
III.3.	Modèle de Stern	26

Chapitre IV

Nature électrochimique des phénomènes de corrosion

IV.	Introduction	27
IV.1.	Cellules électrochimiques	27
IV.1.1.	Cellule galvanique	28
IV.1.2.	Cellules électrolytiques	30
IV.1.3.	Cellules de concentration	31

SOMMAIRE

IV.2.	Réactions électrochimique de la corrosion	32
IV.2.1.	Présence de sites anodiques et cathodiques	32
IV.2. 2.	Présence d'une force motrice ou d'un potentiel électrique	33
IV.2. 3.	Présence d'un électrolyte	35
IV.2. 4.	Présence d'un conducteur externe	35

Chapitre V

Thermodynamique des réactions électrochimiques

V.	Introduction	37
V.1.	Réaction d'oxydoréduction (réaction électrochimique)	37
V.2.	Cellule électrochimique galvanique	39
V.3.	Cellule électrochimique d'électrodeposition	41
V.4.	Loi de faraday	42
V.5.	Electrode	43
V.6.	Conducteur électronique	43
V.7.	Conducteur ionique	
V.8.	Énergie libre de Gibbs	44
V.9.	Potentiel équilibre une électrode (potentiel réversible)	45
V.10.	L'équation de Nernst	45
V.11.	Potentiel de corrosion (E _{corr})	47
V.12.	Les diagrammes potentiel –pH : Diagrammes de Pourbaix	48
V.13.	Diagramme E-pH de l'eau et l'oxygène.	49
V.14.	Diagramme potentiel-pH du fer	50

Chapitre VI

Cinétique des réactions de corrosion

VI.	Introduction	53
VI.1.	La surtension	53
VI.2.	Polarisation d'activation	55
VI.3.	La polarisation de concentration	56
VI.4.	La chute ohmique (IR)	60

SOMMAIRE

VI.5.	Techniques d'évaluation de la corrosion	61
VI.5.1.	Mesure de la perte de masse	61
VI.5.2.	Méthode thermométrique (Mylius).	63
VI.5.3.	Courbes de polarisation	64
VI.5.5.	La méthode d'extrapolation des droites de Tafel	66
VI.5.6.	Méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	68
VI.5.6.1.	Cas de transfert de charge	70
VI.5.6.2.	Cas de diffusion	71

Liste des figures

N°	Nom des figures	Page
	Chapitre I	Les phénomènes de corrosion
Figure I.1.	Cellule de corrosion	3
Figure I.2.	Taux de corrosion de l'acier par rapport à O ₂ , CO ₂ et H ₂ S	5
Figure I.3.	Corrosion humide (les zones anodique et cathodique)	7
Figure I.4.	Réactions électrochimiques de la corrosion du zinc dans l'acide chlorhydrique	8
Figure I.5	Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement	9
Figure I.6	Corrosion uniforme d'une porte en acier	10
Figure I.7	Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé	10
Figure I.8	Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse	11
Figure I.9	Corrosion par piqûre de l'aluminium	11
Figure I.10	Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique	12
Figure I.11	Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion	12
Figure I-12	La corrosion sous contrainte	14
	Chapitre II	Les propriétés des métaux et de l'eau
Figure II.1.	Les grandes familles des matériaux	16
Figure II.2.	Schéma de traction	18
Figure II.3.	Schéma de cisaillement	18
Figure II.4.	Schéma de compression	19
	Chapitre III	Interaction métal-eau
Figure III. 1.	Modèle de Helmholtz ; (a) présente la distribution des ions ; (b) présente la variation du potentiel en fonction de la distance à la	25

Liste des figures

	surface.	
Figure III. 2.	Modèle de Gouy-Chapman ; (a) présente la distribution des ions, (b) présente la variation du potentiel en fonction de la distance à la surface.	25
Figure III. 3.	Modèle de Stern ; (a) présente la distribution des ions, (b) présente la variation du potentiel en fonction de la distance à la surface	26

Chapitre IV

Nature électrochimique des phénomènes de corrosion

Figure IV. 1	Schéma de la cellule galvanique	29
Figure IV.2	La cellule galvanique Zn/Cu, (cellule Daniell) avec le niveau atomique à la surface des électrodes. [15]	29
Figure IV.3.	Diagramme de cellule galvanique	30
Figure IV.4	Schéma de la cellule électrolytique	31
Figure IV.5	Double couche électrique sur une surface métallique	34
Figure IV.6.	Diagramme E-pH du fer à 25°C dans l'eau	35

Chapitre V

Thermodynamique des réactions électrochimiques

Figure V.1.	Schéma de la cellule galvanique (Daniell)	39
Figure V.2.	Schéma d'une cellule Daniell avec un pont salin	40
Figure V.3.	Réactions électrochimiques se produisant lors de la corrosion du zinc dans l'acide chlorhydrique.	41
Figure V.4.	Schéma de la cellule d'électrodeposition	42
Figure V.5	Système électrode	44
Figure V.6.	Différentes allures de potentiel de dissolution d'une électrode	48
Figure V.7.	Diagramme E-pH de l'eau ($T=25^{\circ}\text{C}$).	50
Figure V.8.	Diagramme E-pH du fer ($T=25^{\circ}\text{C}$).	51

Liste des figures

Chapitre VI		Cinétique des réactions de corrosion
Figure VI.1.	Représentation graphique des processus se produisant à une interface électrochimique.	57
Figure VI.2.	Couche de diffusion de Nernst pour une situation de courant limite.	58
Figure VI.3.	Concentration d'oxygène en fonction de la distance à la surface de l'électrode	60
Figure VI.4.	Schéma du dispositif expérimental de la masse perdue.	62
Figure VI.5.	Cellule thermométrique (Mylius).	63
Figure VI.6.	Courbes schématiques de polarisation linéaire pour deux densités de courant d'échange différentes. Les surtensions anodique et cathodique et la pente sont les paramètres de polarisation	65
Figure VI.7.	Diagramme de polarisation de Tafel.	67
Figure VI.8.	Courbes expérimentales de polarisation pour le fer immergé dans l'acide chlorhydrique de différentes concentrations.	68
Figure VI.9.	Diagramme d'impédance de Nyquist idéal pour le circuit électrochimique	69
Figure VI. 10.	Schéma circuit équivalent	70
Figure VI. 11.	Diagrammes de Nyquist expérimentaux pour l'acier AISI 1030 dans 35% H ₃ PO ₄ + 6% butanol + inhibiteur de TSC à température ambiante	71
Figure VI.12.	Schéma Nyquist- Warburg Plot contrôle de diffusion	72
Chapitre VII		La passivité et rupture de la passivité
Figure VII.1.	Diagramme de polarisation généralisé montrant diverses régions potentielles d'un métal passivable.	75
Figure VII.2.	Caractéristique anodique d'un métal actif-passif	78

Introduction

Introduction

La corrosion est à la fois coûteuse et dangereuse, on peut être définie dans son sens le plus large, comme la détérioration d'un matériau ou de ses propriétés en raison d'une réaction avec son environnement. Des milliards de dollars sont dépensés chaque année pour le remplacement de structures, de machines et de composants corrodés. La défaillance prématurée de ponts ou de structures due à la corrosion.

Ce cours avait pour objectif de fournir aux étudiants de master physique des matériaux et à tous ceux impliqués dans la sélection des matériaux, les concepts nécessaires à la compréhension des phénomènes de corrosion, des informations de base concernant les causes, les mécanismes et les formes de corrosion, la thermodynamique, la cinétique de la corrosion, de passivité des alliages métalliques et en général, des informations sont également incluses pour aider à la conception et à la sélection des métaux afin d'éviter ou de réduire au minimum les effets de la corrosion.

En plus, ces notes de cours sont réparties en huit chapitres. Après l'introduction. Le premier chapitre traite les phénomènes de corrosion, comme de la définition de la corrosion, les facteurs de corrosion, mécanismes et formes de corrosion. Le deuxième chapitre est dédié à identifier les Propriétés des métaux et de l'eau. Nous aborderons dans le troisième chapitre l'Interaction métal-eau. Le quatrième chapitre est consacré à l'étude la nature électrochimique des phénomènes de corrosion. Dans le cinquième chapitre, nous avons étudié la thermodynamique des réactions électrochimiques et la Cinétique des réactions de corrosion dans le chapitre sixième chapitre. Dans le septième chapitre consacré à l'effet galvanique. Nous avons expliqué dans le dernier chapitre la passivité et rupture de la passivité, finalement conclusion.

Chapitre I Les phénomènes de corrosion

I. Introduction

Ce chapitre introductif présente les aspects généraux de la corrosion : ses origines, les principales formes qu'elle peut prendre, les facteurs de corrosion, le mécanisme général et la vitesse de corrosion.

I.1. Définition de la corrosion

La corrosion est définie en terme général comme la dégradation des matériaux, peuvent être des métaux, des polymères (plastiques, caoutchoucs, etc.), des céramiques (béton, brique, etc.) ou des alliages de deux ou plusieurs métaux due à des réactions oxydoréductions avec son environnement, et aussi définie comme l'attaque destructrice et involontaire d'un métal ; il est électrochimique et commence ordinairement à la surface [1]. La dégradation implique la détérioration des propriétés physiques et mécaniques du matériau.

I.2. Théorie principale de la corrosion

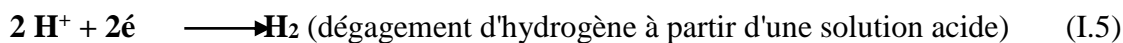
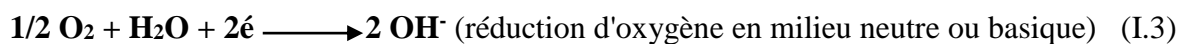
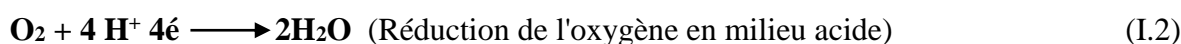
La corrosion du métal est principalement une réaction électrochimique composée de deux réactions, une réaction anodique et une réaction cathodique. La réaction anodique libère des électrons (oxydation), tandis que la réaction cathodique consomme des électrons (réduction). Il existe trois réactions cathodiques courantes, la réduction de l'oxygène (rapide), le dégagement d'hydrogène à partir d'eau neutre (lent) et le dégagement d'hydrogène à partir d'acide (rapide) (figure I.1).

Exemple

Réaction anodique



Réaction cathodique



Chaque réaction a un potentiel électrique, connu sous le nom de potentiel d'électrode. Le potentiel de réaction anodique E_a , plus le potentiel de réaction cathodique E_c , s'ajoutent à E le potentiel de la cellule. Si le potentiel global $E_a - E_c$ est positif, la réaction se déroulera spontanément.

Chapitre I Les phénomènes de corrosion

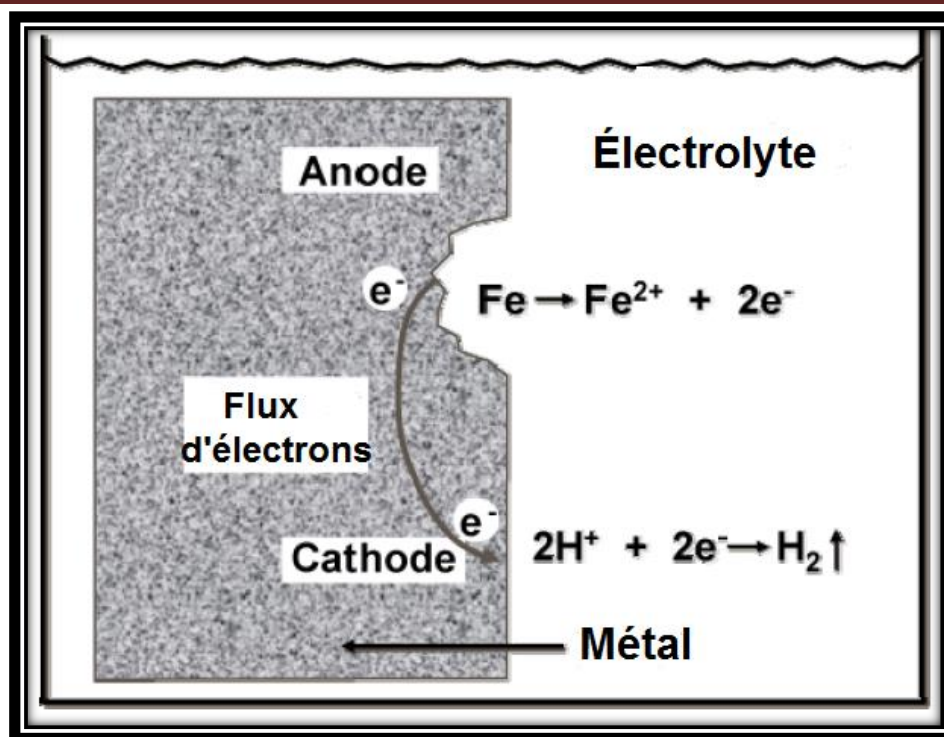


Figure I.1. Cellule de corrosion [2]

I.3. Les facteurs de la corrosion

La corrosion est créée sur des surfaces métalliques en contact avec un électrolyte en raison des différences d'énergie entre le métal et l'électrolyte. Différentes zones sur la surface métallique pourraient également avoir des potentiels différents par rapport à l'électrolyte. De nombreux facteurs qui affectent la corrosion sont :

I.3.1. Facteurs métallurgiques

I.3.1.a. La structure

La structure et la composition des métaux et des alliages sont critiques dans de nombreuses formes de corrosion localisée. La microstructure d'un métal contient des grains et joints de grains, les impuretés, donc peuvent avoir des propriétés de corrosion différentes. Pour qu'un métal ou un alliage se corrode uniformément, les sites anodique et cathodique doivent être interchangeables, formant ainsi les cellules de corrosion [3].

Exemples

- 1- La réaction de dégagement d'hydrogène sur le carbure de fer, le carbone dans les aciers et le graphite dans les fontes, dans des solutions acides est très facile, les zones dénudées de carbone deviennent anodiques et se corrodent facilement.

Chapitre I Les phénomènes de corrosion

- 2- Traitement thermique inapproprié pour diminuer des contraintes. Les zones les plus sollicitées deviendront anodiques par rapport au reste du métal et provoquer la corrosion sous contrainte et fatigue.
- 3- Des sections de même métal peuvent se corroder différemment en raison des variations de concentration d'ions agressifs dans l'environnement. (l'acier de pipeline pourrait traverser plusieurs formations ou sols avec une composition en eau différente, par conséquent, des sections du tuyau pourraient subir des taux de corrosion différents.) en plus, les différences de concentration en oxygène à la surface du métal provoquent des formes de corrosion.

I.3.1.b. Métaux et surfaces métalliques

Les métaux se forment comme une série de cristaux irréguliers. Si ces cristaux ou grains étaient parfaits, les atomes métalliques se trouveraient dans des plans réguliers et compacts. Si cela était vrai, la vitesse de dissolution du métal dépendrait des plans cristallographiques exposés à l'environnement corrosif. En plus de ces caractéristiques parfaites, il existe de nombreuses sources de désordre atomique au sein des cristaux qui peuvent conduire à des défauts là où ils émergent à la surface (défauts cristallins) [4].

I.3.2. Facteurs d'environnement

I.3.2.1. Les gaz

I.3.2.1.a. L'oxygène (O_2)

L'oxygène est un oxydant puissant, est l'un des gaz les plus corrosifs en raison de réagit rapidement avec le métal, les types de corrosion les plus courants sont la corrosion par piqûres et la corrosion uniforme. Par exemple Les produits de corrosion de fer avec L'oxygène comprennent des oxydes de fer, notamment, goethite $FeO(OH)$; hématite Fe_2O_3 ; magnétite Fe_3O_4 ; hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$.

I.3.2.1.b. Dioxyde de carbone (CO_2)

Dioxyde de carbone est un gaz les plus courants de la corrosion se produit, une réaction avec l'eau relativement lente forme un acide faible appelé acide carbonique (H_2CO_3). Cependant, les taux de corrosion du CO_2 sont supérieurs à l'effet de l'acide carbonique seul. Les formes de corrosion les plus courantes sont la corrosion uniforme, la corrosion par piqûres, la corrosion galvanique, la corrosion par érosion et la fatigue. Par exemple Les produits de corrosion du CO_2 avec le fer comprennent le carbonate de fer (sidérite, $FeCO_3$), l'oxyde de fer et la magnétite. Les couleurs des produits de corrosion peuvent être vertes, beiges ou brunes à noires.

Chapitre I Les phénomènes de corrosion

I.3.2.1.c. Sulfure d'hydrogène (H₂S)

Le sulfure d'hydrogène est un acide faible lorsqu'il est dissous dans l'eau et peut agir comme catalyseur dans l'absorption de l'hydrogène atomique dans l'acier, ce qui conduit à la fragilisation du métal, en raison de la pénétration de H₂ dans le métal, favorisant la corrosion sous contrainte. Les formes de corrosion les plus courantes sont la corrosion uniforme, la corrosion par piqûres, la fatigue, la corrosion sous contrainte et la fragilisation par l'hydrogène. Par exemple, les produits de corrosion de fer avec H₂S comprennent les sulfures de fer noirs ou bleu-noir, l'oxyde de fer (Fe₃O₄), magnétite, soufre (S) et dioxyde de soufre (SO₂).

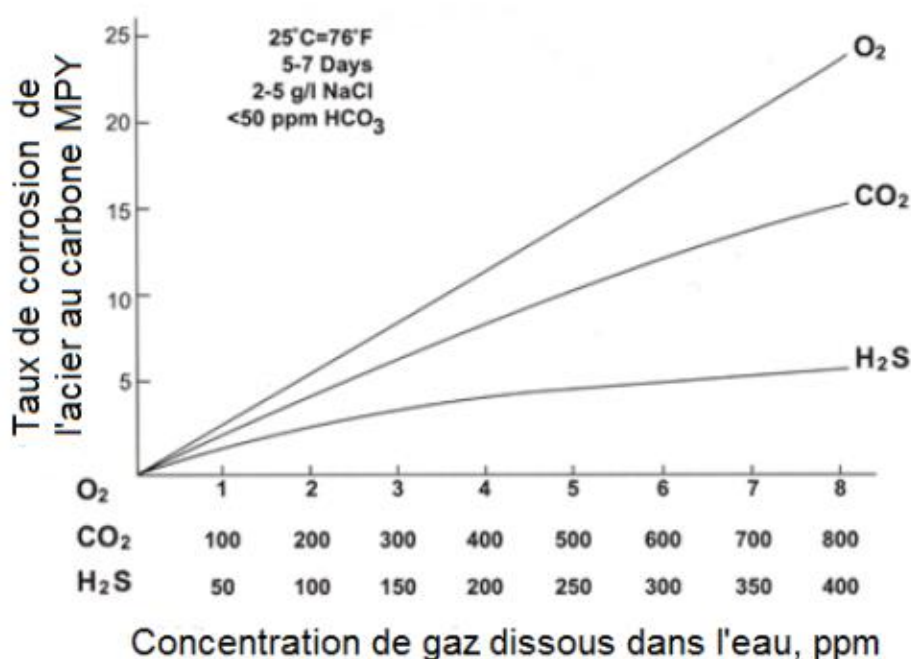


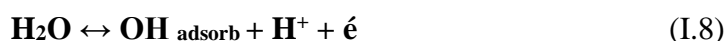
Figure I.2. Taux de corrosion de l'acier par rapport à O₂, CO₂ et H₂S [3]

I.3.2.2. Effet du pH (acidité)

Le concept de pH est complexe. Le pH est défini comme suivant

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad (\text{I.7})$$

L'importance de l'ion hydrogène réside dans sa capacité à interagir avec la surface de métal. Lorsque l'eau est présente en solution, l'hydroxyde est adsorbé sur la couche atomique externe et cette surface a tendance à dépendre de la concentration en ions hydrogène.



Chapitre I Les phénomènes de corrosion

Ainsi, dans un certain nombre de conditions la concentration en ions hydrogène influencer sur la corrosion par l'équilibre qui existe entre l'eau et l'ion hydroxyde formé à la surface de métal [4].

I.3.2.3. potentiel

Le potentiel, se rapporte à la capacité d'éliminer ou d'ajouter des électrons du métal afin d'oxyder ou de réduire la surface. Cette variable est peut être appliqué par une source de tension externe, par couplage galvanique de différents métaux ou par la composition de la solution [4].

I.3.2.4. Température et transfert de chaleur

La température est une variable externe complexe. La température est analogue au potentiel. Une différence de température crée un flux de chaleur dont l'objectif est d'équilibrer la différence de température. En plus, Si la vitesse de corrosion est complètement régie par le processus élémentaire d'oxydation des métaux, la vitesse de corrosion augmente de façon exponentielle avec une augmentation de la température [4].

I.3.2.5. Vitesse de fluide

La vitesse du fluide, est également une variable complexe. Son influence sur la corrosion de métal, des compositions du fluide, des propriétés physiques du fluide et du mécanisme de corrosion. La vitesse de corrosion devient fonction du gradient de concentration.

I.3.2.6. Concentration

La concentration des éléments agressifs dans le fluide influence souvent comment les autres variables. Pour le fer, le taux de corrosion est important à très faible pH, est indépendant du pH dans un milieu neutre, diminue avec l'augmentation du pH et augmente finalement à nouveau à un pH très élevé. L'ajout de petites quantités d'autres composants peut modifier ce comportement.

Par exemple, les ajouts de chlorure à H_2SO_4 augmentent le taux de corrosion du fer. Ainsi, l'ion chlorure accélère la corrosion des ions dans les solutions acides. Cependant, les ions bromure et iodure peuvent inhiber la corrosion. Lorsque la concentration en sel augmente, la solubilité de l'oxygène diminue, masquant l'effet de l'ion chlorure. L'effet des ions chlorure dépend du cation, le taux augmentant dans l'ordre chlorure de lithium (LiCl), chlorure de sodium (NaCl) et chlorure de potassium (KCl) en partie à cause des différences de solubilité de l'oxygène en présence de ces sels [4].

I.4. Mécanismes de corrosion

En général, La corrosion des métaux suit trois mécanismes différents on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

Chapitre I Les phénomènes de corrosion

I.4.1. Corrosion humide (électrochimique)

C'est le phénomène de corrosion le plus important, où l'environnement corrosif est de l'eau avec des espèces dissoutes. Le liquide est un électrolyte et le processus est typiquement électrochimique. D'autre part on peut définir la corrosion humide comme une pile où un courant électrique circule entre les anodes et les cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées) (figure I.3).

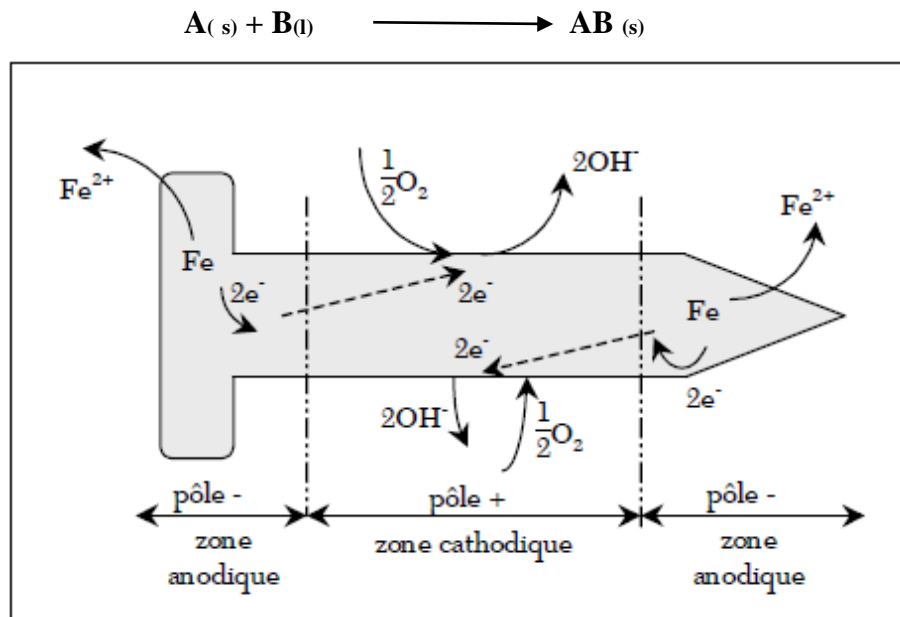
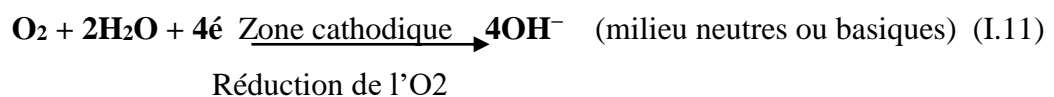
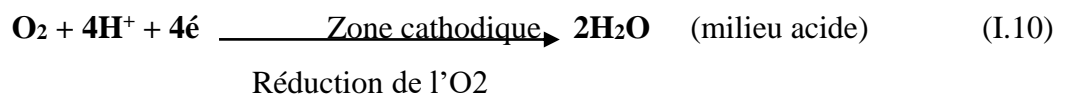
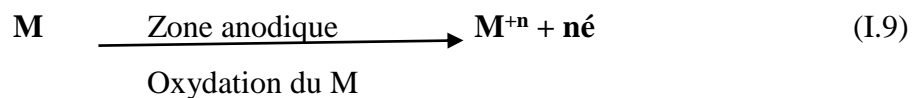


Figure I.3 Corrosion humide (les zones anodique et cathodique)



La circulation des électrons dans le conducteur métallique, puis diffusion des ions obtenus dans la solution, avec conduction électrolytique (et éventuellement réaction entre ces ions, comme pour la formation de la rouille) [5]

Exemple

La corrosion du zinc par l'eau ou l'air humide. Les produits de cette réaction sont Zn^{2+} et OH^- , qui réagissent immédiatement pour former du $Zn(OH)_2$ insoluble (figure I.4).

Chapitre I Les phénomènes de corrosion

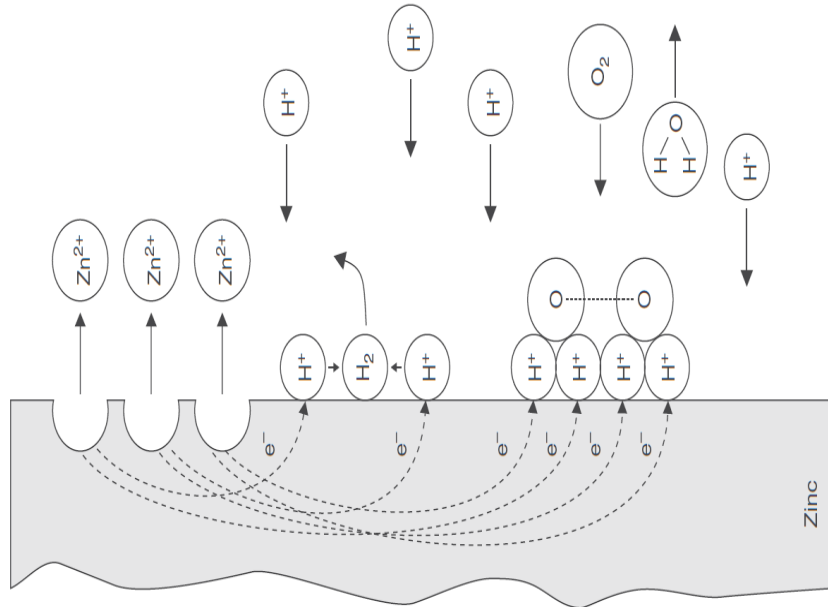
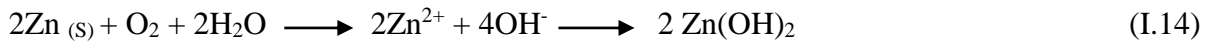
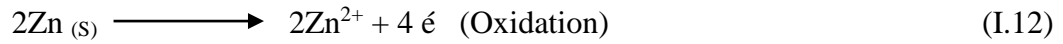


Figure I.4 Réactions électrochimiques de la corrosion du zinc dans l'acide chlorhydrique [6]

I.4.2 Corrosion dans d'autres fluides tels que les sels fondus et les métaux en fusion.

I.4.3 Corrosion sèche

Corrosion sèche (ou haute température) qui est typique des métaux exposés aux gaz chauds, par exemple dans les chaudières et les turbines. C'est la réaction entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse où l'environnement corrosif est un gaz sec.

Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec le milieu ambiant sans présence d'électrolyte et sans intervention du courant électrique généralement ce type de corrosion nécessite des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :



Chapitre I Les phénomènes de corrosion

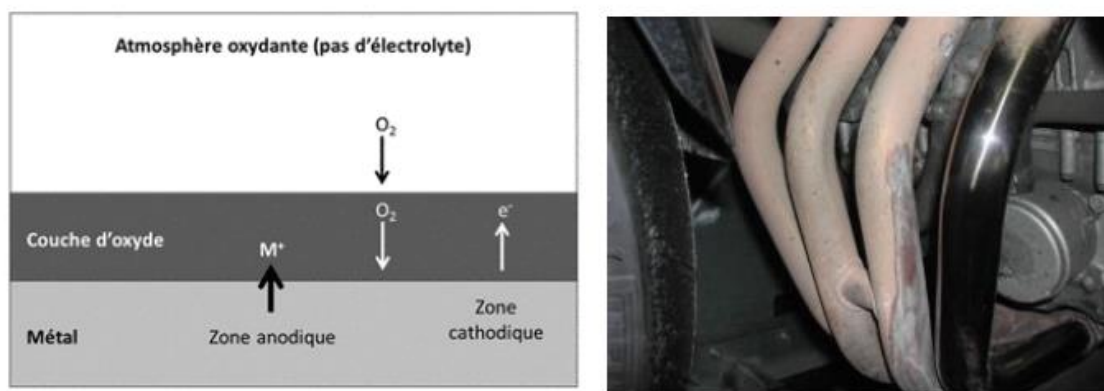


Figure I.5 Mécanisme de la corrosion atmosphérique : exemple de la corrosion d'un collecteur d'échappement [7]

I.5. Formes de corrosion

En général, on distingue deux formes ; la corrosion uniforme, la corrosion localisée.

I.5.1. La corrosion uniforme (généralisée)

La corrosion uniforme c'est ce qu'on appelle aussi la corrosion générale et c'est la forme la plus classique de corrosion, se caractérise par une perte uniforme et régulière de la surface de métal corrodée où les attaques de ce type sont assez régulièrement réparties sur la surface, toutes les zones du métal se corrodent en même temps, et par conséquent cela conduit à une réduction d'épaisseur relativement uniforme (figure I.6).

La vitesse de corrosion peut être mesurée par le taux de perte de masse par unité de surface et calculé par l'équation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{St} \text{ (mg/dm}^2 \text{ jour)}$$

Où Δm est la perte de masse (mg) ; t, le temps (jour) ; S est la surface exposée (dm^2).

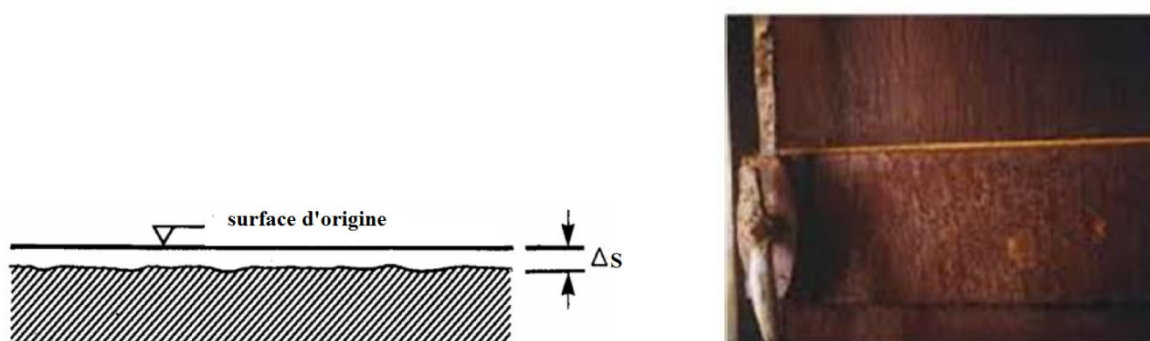


Figure I.6 Corrosion uniforme d'une porte en acier [8]

Chapitre I Les phénomènes de corrosion

I.5.2. Corrosion localisée

Ce terme implique que des parties spécifiques d'une surface exposée se corrodent dans un électrolyte approprié. Cette forme de corrosion est plus difficile à contrôler que la corrosion générale. La corrosion localisée peut être classée comme

I.5.3. Corrosion galvanique.

La corrosion galvanique ou bimétallique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. Ce contact conduit à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux ou alliages. Le métal le moins résistant, moins noble, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps.

La corrosion galvanique liée à la formation de liaisons électriques entre deux métaux différents (par exemple Fe / Zn ou Fe / Cu).

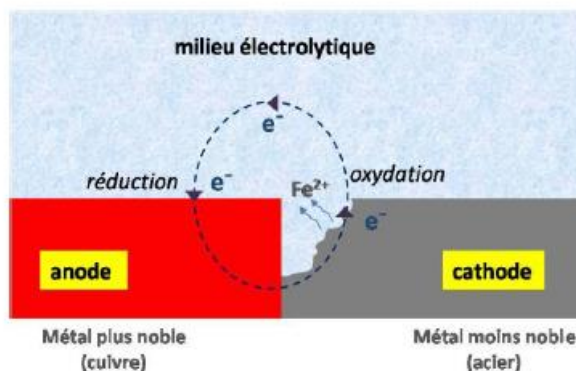


Figure I.7. Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé [7].

I.5.4. Corrosion Caverneuse

La corrosion caverneuse se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film passif, car ces films sont instables en présence de concentrations élevées en Cl⁻ et H⁺.

Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité.

Chapitre I Les phénomènes de corrosion

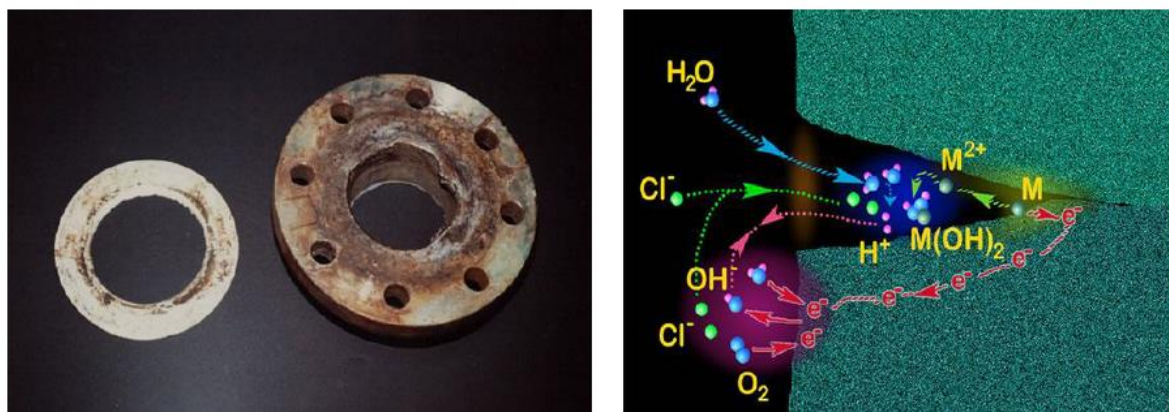


Figure I.8 Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse. [7]

I.5.5. La corrosion par piqûres

Elle se caractérise par une attaque très localisée et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète dans le cas d'une 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.

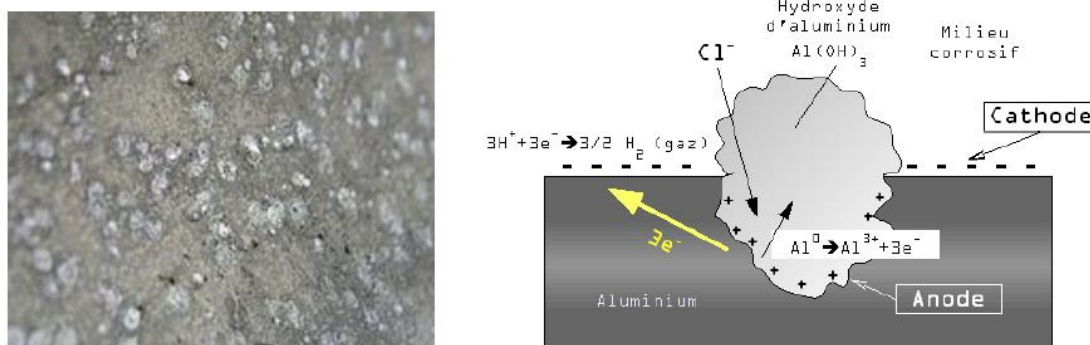


Figure I.9. Corrosion par piqûre de l'aluminium. [7]

I.5.6. Corrosion inter granulaire

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Les cas les plus fréquents de corrosion inter granulaire concernent les aciers inoxydables.

Chapitre I Les phénomènes de corrosion

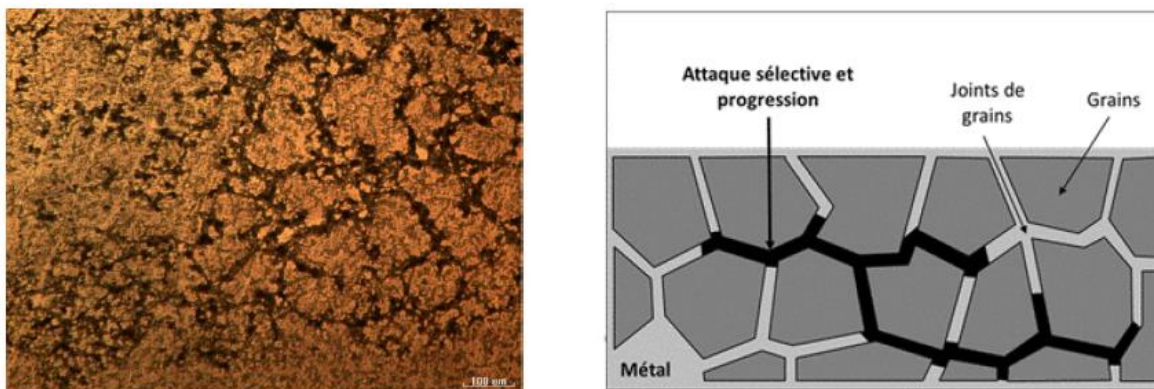


Figure I.10. Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique. [7]

I.5.7. Corrosion érosion ou corrosion cavitation

Elle 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. Elle affecte particulièrement le cuivre en milieu marin.

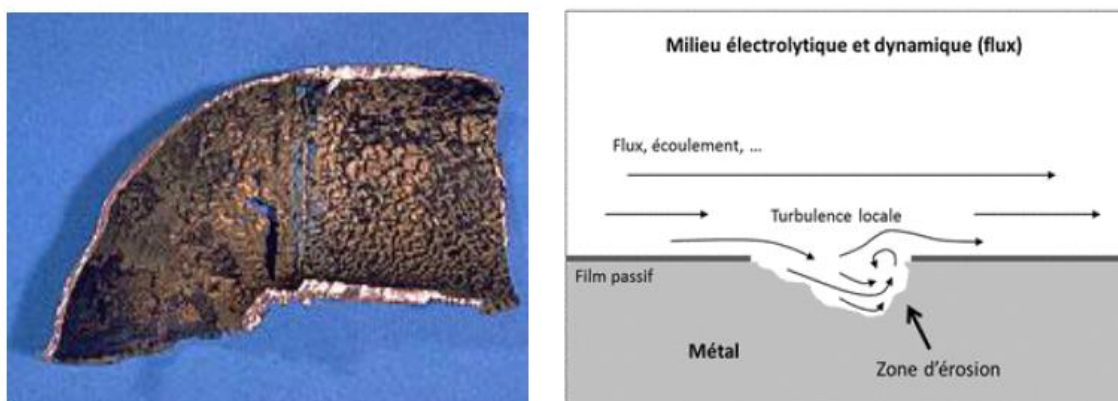


Figure I.11 : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion. [7]

I.5.8. Corrosion sous contrainte

Il s'agit d'une fissuration des matériaux sous l'action conjuguée d'une sollicitation mécanique et de l'environnement, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion se caractérise par l'apparition de fissures inter granulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte

Chapitre I Les phénomènes de corrosion

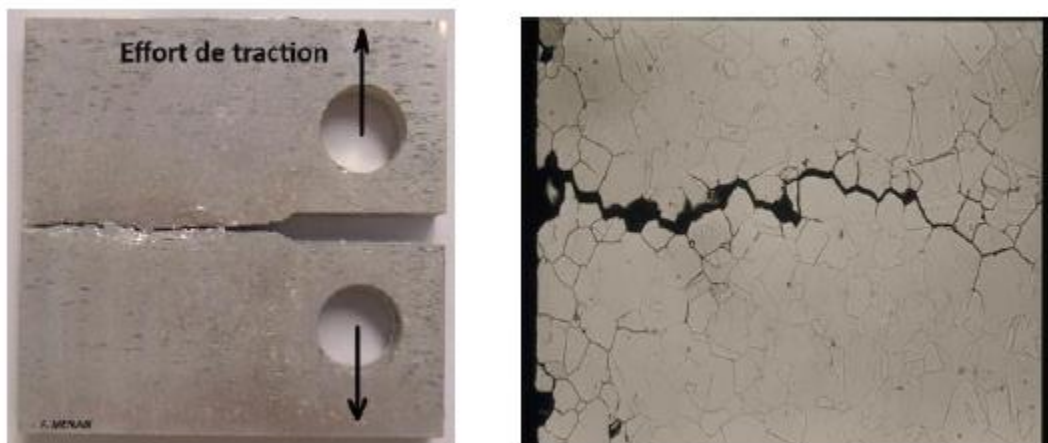


Figure I-12 : La corrosion sous contrainte [7]

I.5.9. La corrosion fatigue

La corrosion fatigue est un cas particulier de corrosion sous contrainte causée par les effets combinés des contraintes cycliques et de la corrosion. La corrosion fatigue est une diminution de la résistance à la fatigue due aux effets de la corrosion. La fissuration par fatigue due à la corrosion diffère de la fissuration par CSC et induite par l'hydrogène en ce que les contraintes appliquées sont cycliques. La contrainte requise pour l'initiation et la propagation de la fissure peut être plus faible dans les environnements corrosifs. Les facteurs influençant la corrosion fatigue due à comprennent la résistance du matériau, la ténacité à la rupture et les conditions environnementales. Deux propriétés principales du matériau sont utilisées pour évaluer la fatigue, le nombre de cycles jusqu'à la rupture pour un niveau de contrainte appliqué ou la croissance des fissures par cycle pour un facteur d'intensité de contrainte.

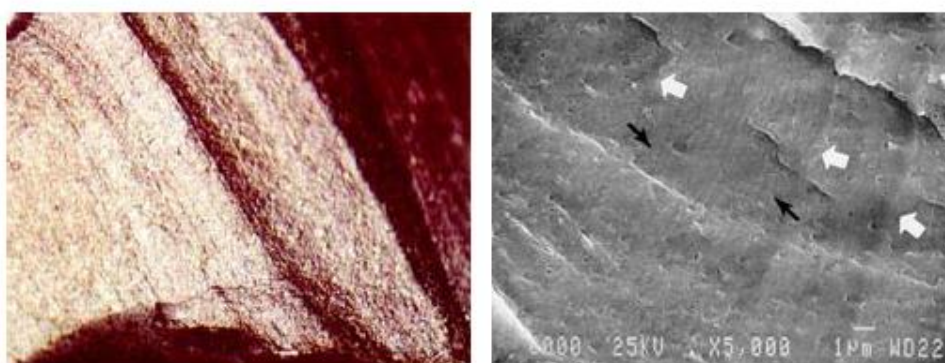


Figure I.13. L'image au microscope électronique à balayage de la corrosion fatigue [2]

Chapitre II. Les propriétés des métaux et de l'eau

II. Introduction

Les métaux représentent environ les deux tiers (2/3) des éléments et environ 24% de la masse de la planète. Les métaux se retrouvent dans l'environnement à l'état pur ou sous forme d'alliages plus ou moins résistants à la corrosion. Les métaux les plus utilisés sont les métaux ferreux, l'aluminium et le cuivre. Les métaux ont des propriétés très utiles, telles que la résistance à la corrosion, la ductilité, point de fusion élevée, les propriétés thermiques, la conductivité électrique, et la ténacité. Les métaux à l'état pur sont rarement utilisés. Ils sont toujours utilisés alliés (combinés) avec d'autres éléments (métalliques ou non métalliques) ce qui améliore leurs propriétés.

II.1. Définition du métal et de l'alliage.

Les éléments chimiques peuvent être classés métaux et non-métaux; cependant, il n'y a pas de ligne de démarcation nette entre les deux.

1. Un métal est un élément chimique qui possède un éclat métallique en électrodeposition, porte une charge positive qui est libérée à la cathode, mais des éléments non métalliques portent des charges négatives qui sont libérées à l'anode. De tous les éléments chimiques naturels, environ 70 sont des métaux et parmi eux, environ 39 sont utilisés commercialement.

2. Un alliage est une substance métallique, mais ce n'est pas un élément chimique unique. Un alliage est formé par l'union ou le mélange de deux ou plusieurs métaux ; dans certains cas, il peut être constitué d'un ou plusieurs métaux et d'un non-métal. Des exemples d'alliages sont le fer et le carbone, formant l'acier, et la grande variété d'alliages de cuivre, tels que le laiton et le bronze.

II.2. Les grandes familles des matériaux

Un matériau est une matière d'origine naturelle ou artificielle que l'homme façonne pour en faire des objets. On distingue quatre grandes familles de matériaux.

II.2.1. Les matériaux métalliques. Ce sont des métaux ou des alliages de métaux. (Fer, acier, aluminium, cuivre, bronze, fonte, etc.)

II.2.2. Les matériaux organiques. Ce sont des matériaux d'origine animale, végétale ou synthétiques. (Bois, coton, laine, papier, carton, matière plastique, le caoutchouc, le cuir, etc.)

II.2.3. Les matériaux minéraux. Ce sont des roches, des céramiques ou des verres. (Céramique, porcelaine, pierre, plâtre, verre, etc.)

Chapitre II. Les propriétés des métaux et de l'eau

II.2.4. Les matériaux composites : Ce sont des assemblages d'au moins deux matériaux non miscibles (fibres de verre, fibres de carbone, contreplaqué, béton, béton armé, kevlar, etc.)

Les membres de la même famille ont des traits communs : propriétés, méthodes de mise en œuvre et souvent applications.

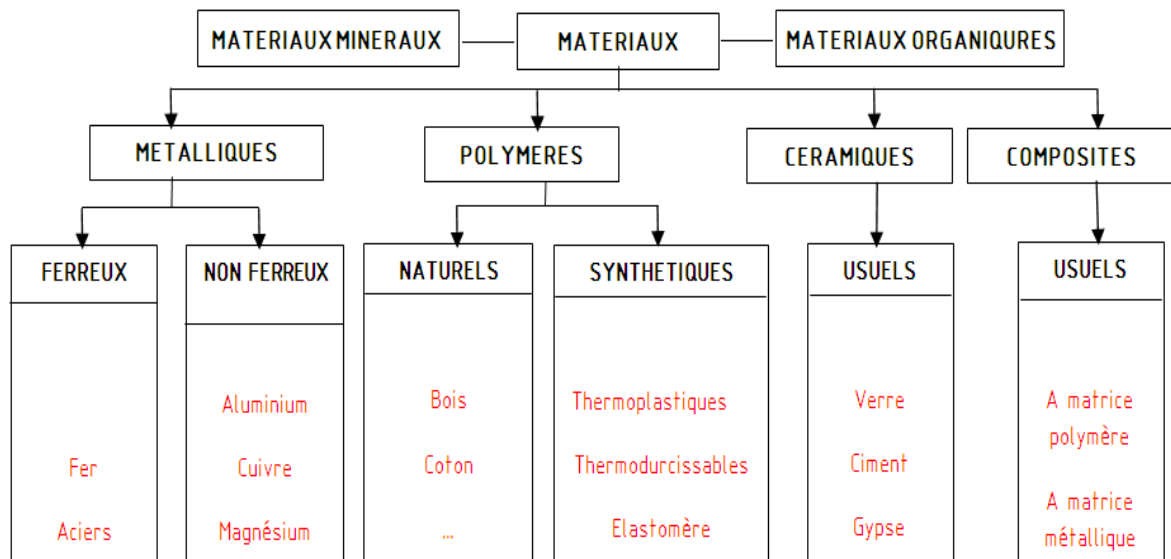


Figure II.1. Les grandes familles des matériaux

II.3. Classe des matériaux

Les matériaux peuvent être classés selon les critères suivants,

la composition, la structure, Cette classification est basée sur la nature des liaisons et sur les structures atomiques

- Les métaux et leurs alliages (liaisons métalliques)
- Les polymères organiques (liaisons covalentes et liaisons secondaires)
- Les céramiques (liaisons ioniques et liaisons covalentes) les propriétés

II.4. Les propriétés générales des métaux sont.

- * Ils sont résistants et durs.
- * Ils sont solides à la température ambiante (excepté Mercure, qui est le seul métal à être liquide à la température ambiante)
- * Ils ont un lustre brillant une fois polis.
- * Ils sont bons conducteurs de la chaleur et conducteurs électriques (conductibilité).
- * Ils sont denses
- * Ils produisent un bruit sonore une fois frappés.

Chapitre II. Les propriétés des métaux et de l'eau

* Ils réagissent à l'oxygène de l'air (oxydation, oxydabilité) mais de façon différente (cela peut les protéger).

II.4.1. Les propriétés d'usage des matériaux:

- Composition chimique (nature des espèces atomiques qui les constituent).
- Microstructure (organisation des atomes constitutifs).³

II.4.2. Propriétés physiques

Ces propriétés sont liées à la structure atomique et à la densité du matériau, masse volumique, porosité, forme, couleur, rugosité, surface spécifique,... etc.

1- Coefficient de dilatation est l'augmentation de la longueur d'un corps pour une élévation de température donnée. Le métal se dilate lorsqu'il est chauffé et se contracte lorsqu'il est refroidi. Il augmente non seulement en longueur, mais aussi en largeur et en épaisseur. L'augmentation de la longueur unitaire lorsqu'un solide est chauffé d'un degré est appelée coefficient de dilatation linéaire.

2- Chaleur et conductivité électrique. La conductivité thermique et électrique est la capacité d'un matériau à conduire ou à transférer de la chaleur ou de l'électricité.

3- Susceptibilité magnétique. La susceptibilité magnétique est la capacité d'un matériau à retenir un champ magnétique lorsqu'il est magnétisé.

4- Réflectivité. La réflectivité est la capacité d'un matériau à réfléchir la lumière ou la chaleur.

5- Densité relative. La densité est le rapport des poids entre deux objets de volume égal, dont l'un est l'eau.

6- Point de fusion. Le point de fusion est la température à laquelle une substance passe d'un état solide à un état liquide.

II.4.3. Propriétés Chimiques: perméabilité, conductivité électrique, pH, etc

II.4.4. Propriétés mécanique

(1) **La résistance d'un matériau** est la propriété de résister aux charges ou aux contraintes externes sans causer de dommages aux structures. La résistance des métaux et alliages dépend de deux facteurs : la résistance des cristaux à partir des métaux déterminés sont construits, et la ténacité d'adhésion entre ces cristaux. Le plus fort de la substance connue est le tungstène, molybdène, titane et nickel.

Chapitre II. Les propriétés des métaux et de l'eau

(a) **Résistance à la traction.** La résistance à la traction est la capacité d'un métal à résister à l'arrachement par des forces opposées agissant en ligne droite. L'essai de traction est le plus souvent utilisé pour mesurer la résistance des métaux.



Figure II.2. Schéma de traction [9]

Exemple

Le molybdène pur a une haute résistance à la traction et est très résistant à la chaleur. Il est principalement utilisé comme agent d'alliage dans l'acier pour augmenter la résistance, la trempabilité et la résistance à la chaleur.

(b) **Résistance au cisaillement.**

La résistance au cisaillement est la capacité d'un matériau à résister à la fracture par des forces opposées agissant en ligne droite mais pas dans le même plan

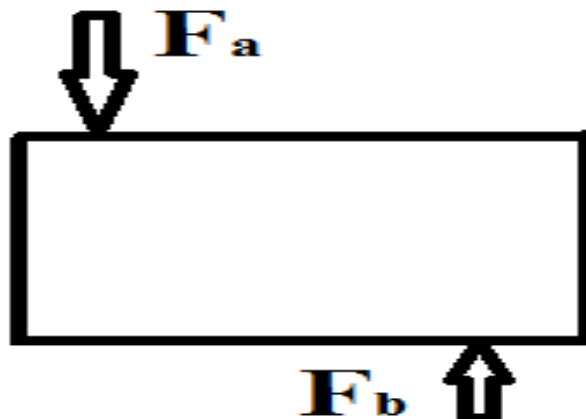


Figure II.3. Schéma de cisaillement [9]

(c) **Résistance à la compression.**

La résistance à la compression est la capacité d'un matériau pour résister à des pressions agissant sur un plan donné.

Chapitre II. Les propriétés des métaux et de l'eau

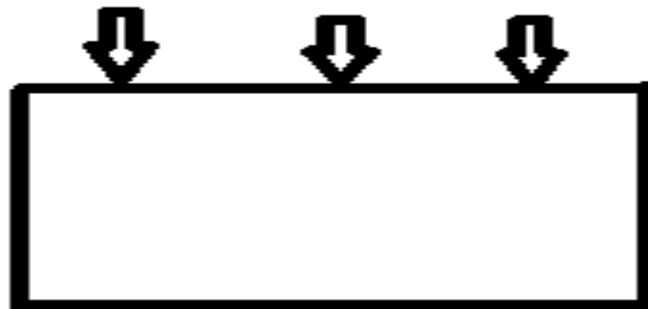


Figure II.4. Schéma de compression [9]

(2) Élasticité

L'élasticité est la capacité d'un matériau à reprendre sa taille, sa forme et ses dimensions d'origine après avoir été déformé. La distorsion ou la déformation est proportionnelle à la quantité de charge, jusqu'à un certain point. Si la charge est trop importante, le matériau est déformé de façon permanente et, lorsque la charge est encore augmentée, le matériau se cassera. La propriété de retrouver les dimensions d'origine lors de la suppression de la charge externe est connue sous le nom d'élasticité.

- (a) La limite élastique est le point auquel commence la déformation permanente.
- (b) La limite d'élasticité est le point auquel une déformation définie se produit avec peu ou pas d'augmentation de la charge.
- (c) La limite d'élasticité est le nombre de livres par pouce carré requis pour produire une déformation jusqu'à la limite d'élasticité.

(3) Module d'élasticité

Le module d'élasticité est le rapport entre la contrainte interne et la déformation produite. Il exprime la rigidité d'un matériau. Pour l'acier et la plupart des métaux, il s'agit d'une propriété constante et très peu affectée par le traitement thermique, le travail à chaud ou à froid, ou la résistance ultime réelle du métal. Selon la loi de Hooke : "Le degré auquel un corps élastique se plie ou s'étire hors de sa forme est directement proportionnel à la force (stress) agissant sur lui." Mais, cette loi ne s'applique que dans une certaine plage.

(4) Ductilité

La ductilité est la capacité d'un matériau, tel que le cuivre, à être étiré ou étiré sous une charge de traction et déformé de façon permanente sans rupture ni fracture. Plus

Chapitre II. Les propriétés des métaux et de l'eau

précisément, le terme désigne la capacité d'être tiré d'un plus grand à un plus petit diamètre de fil. Cette opération implique à la fois un allongement et une réduction de surface [9].

(5) Malléabilité

La malléabilité est la propriété d'un métal à être déformé ou comprimé de façon permanente sans rupture ni fracture. Plus précisément, cela signifie la capacité d'être roulé ou martelé en feuilles minces. La propriété de malléabilité est similaire mais pas la même que celle de ductilité, et différents métaux ne possèdent pas les deux propriétés au même degré. Le plomb et l'étain sont relativement élevés par ordre de malléabilité ; cependant, ils n'ont pas la résistance à la traction nécessaire pour être étirés en fil fin. La plupart des métaux ont une malléabilité et une ductilité accrues à des températures plus élevées. Par exemple, le fer et le nickel sont très malléables lorsqu'ils sont chauffés au rouge vif.

(6) Plasticité

La plasticité est la capacité d'un métal, tel que l'or, l'argent ou le plomb, à se déformer largement sans se rompre. Cette propriété, ainsi que la résistance, sont considérées comme les deux propriétés les plus importantes qu'un métal puisse posséder.

(7) Ténacité

La ténacité est une combinaison de résistance élevée et de ductilité moyenne. La ténacité est la capacité d'un matériau ou d'un métal à résister à la rupture, ainsi que la capacité à résister à la rupture une fois que les dommages ont commencé. La ténacité a été définie par certains métallurgistes comme ayant la propriété d'absorber une énergie considérable avant la rupture et, par conséquent, implique à la fois la ductilité et la résistance. La ténacité est une mesure de la capacité totale d'absorption d'énergie du matériau, y compris l'énergie de déformation élastique et plastique sous une charge appliquée progressivement. De manière générale, la ténacité s'applique à la fois à la résistance et à la plasticité. Ainsi, une substance de faible résistance très facilement déformée ne serait pas considérée comme dure, pas plus qu'un matériau de haute résistance, mais avec peu de plasticité, tel que l'acier à outils trempé. Le vrai métal résistant est celui qui distribuera rapidement en lui-même à la fois la contrainte et la déformation résultante causées par une charge appliquée rapidement.

(8) Fragilité

Le terme « fragilité » implique une défaillance soudaine. C'est la propriété de rompre sans avertissement ; c'est-à-dire sans déformation permanente visible. C'est l'inverse de la ténacité dans le sens où une pièce de métal fragile a peu de résistance à la rupture après avoir

Chapitre II. Les propriétés des métaux et de l'eau

atteint sa limite élastique. On peut aussi dire que la fragilité est l'inverse de la ductilité, dans le sens où elle implique une rupture avec très peu de déformation. Dans de nombreux cas, les métaux durs sont cassants ; cependant, les termes ne doivent pas être confondus ou utilisés comme synonymes.

(9) Résistance à la corrosion

La résistance à la corrosion est la résistance à l'usure ou à l'usure par l'atmosphère, l'humidité ou d'autres agents, tels que l'acide.

(10) Résistance à l'abrasion

La résistance à l'abrasion est la résistance à l'usure par frottement.

(11) Fatigue

Lorsque le métal est soumis à de fréquentes répétitions d'une contrainte, il finira par se rompre et se rompre, même si la contrainte peut ne pas être suffisante pour produire une déformation permanente si elle est appliquée en continu pendant une période relativement brève. Une telle répétition de contrainte peut se produire, par exemple, dans la tige d'un marteau perforateur. L'alternance du stress produira un échec plus rapidement que la répétition du stress. Les alternances de contraintes signifient l'alternance de tension et de compression sur n'importe quel matériau. La définition de la fatigue est la rupture des métaux et alliages qui ont été soumis à des contraintes répétées ou alternées trop faibles pour produire une déformation permanente lorsqu'elles sont appliquées statiquement.

(12) Fatigue due à la corrosion.

La rupture par fatigue de corrosion est une rupture de fatigue dans laquelle la corrosion a abaissé la limite d'endurance par la formation de piqûres qui agissent comme des centres pour le développement de fissures de fatigue. De plus, lorsqu'un film protecteur qui a été placé sur le métal est rompu par des contraintes de fatigue, la corrosion se propage à travers les fissures du film et produit des piqûres qui agissent comme des rehausseurs de contraintes. Si un élément métallique exposé à la fatigue est également exposé à des agents corrosifs, tels qu'une atmosphère humide ou de l'huile qui n'a pas été débarrassée de l'acide, la contrainte nécessaire pour provoquer une défaillance est réduite. Il est intéressant de noter que la contrainte unitaire d'un acier allié traité thermiquement extrêmement résistant qui est soumis à la fatigue par corrosion ne sera pas supérieure à celle d'un acier de construction relativement faible. L'importance de protéger les surfaces des éléments de fatigue contre la corrosion par galvanisation, placage, etc., est évidente.

Chapitre II. Les propriétés des métaux et de l'eau

(13) **Usinabilité.** L'usinabilité est la facilité ou la difficulté avec laquelle un matériau se prête à être usiné.

(14) **Dureté**

La dureté est la capacité d'un matériau à résister à la pénétration et à l'usure d'un autre matériau. Il faut une combinaison de dureté et de ténacité pour résister à un martèlement intense. La dureté d'un métal est directement liée à son usinabilité, car la ténacité diminue à mesure que la dureté augmente.

II.5. Les propriétés de l'eau.

L'eau est un corps qui nous est si familier. L'eau couvre les $\frac{3}{4}$ de la surface du globe terrestre. L'eau est un constituant important :

- pour les végétaux (50 à 75% de leur masse)
- pour le corps humain (65 à 70% de notre corps)

L'eau est une des matières premières les plus utilisées en cosmétologie.

II.5.1. Propriétés physiques de l'eau

L'eau a des propriétés physiques assez particulières par rapport aux autres liquides. Elle apparaît comme un liquide « structurée », et non désordonné comme les autres liquides, par le fait que ses constituants élémentaires sont associés.

- L'eau existe dans 3 cas: État solide, état liquide, état gazeux.
- L'eau est incolore, inodore, sans saveur quand elle est pure.
- Elle peut dissoudre de nombreuses matières pour donner des solutions.
- Elle repousse presque toutes les substances organiques (huile, pétrole,) pour former des émulsions.
- En refroidissant, elle augmente de volume.

Les propriétés de l'eau servent de référence à la normalisation internationale des échelles numériques: température, densité, masse, viscosité, chaleur spécifique. La chaleur spécifique est exceptionnellement élevée (18 calories mole par degré).

II.5.2. Propriétés chimiques de l'eau

L'eau est un excellent solvant qui dissout un très grand nombre de sels, de gaz, de molécules organiques. Les réactions chimiques de la vie se passent en milieu aqueux; les organismes sont très riches en eau (jusqu'à plus de 90%). Elle a longtemps été considérée comme un solvant neutre intervenant peu ou pas dans les réactions chimiques. La dilution dans l'eau permettait en particulier de ralentir l'activité des réactifs. En fait, l'eau est un agent

Chapitre II. Les propriétés des métaux et de l'eau

chimique très agressif qui risque d'attaquer les parois du récipient qui la contient: dans un flacon en verre, des ions silicium passent dans l'eau. L'eau pure peut exister du point de vue réglementaire, c'est à dire eau sans contaminants bactériens et chimiques, mais elle n'existe pratiquement pas du point de vue chimique: même l'eau distillée contient des traces d'ions ou de molécules organiques prélevées aux conduites et aux récipients.

La molécule d'eau est formée de deux atomes de l'hydrogène et un atome de l'oxygène. Les propriétés de l'eau réside dans les liaisons que les molécules d'eau peuvent former avec ses voisines. Les extrémités proches de l'atome d'Oxygène développent des charges négatives ; les extrémités proches des atomes d'Hydrogène développent des charges positives.

III. Interaction métal-eau

Supposons que le métal (M) de valence (n) soit immergé dans une solution électrolytique (H₂O.....), de passer en solution sous forme de M⁺ⁿ, n électrons reste à la surface du métal. Ainsi, un équilibre électrique s'établit à l'interface entre les ions et les électrons. Les réactions entre le métal (l'électrode) et la solution (l'électrolyte), qui se produisent à l'interface séparant les deux phases (liquide et métallique). Cette zone constitue la double couche électrique qui contient des charges du côté de l'électrolyte, et des charges dans la surface du métal, égales et opposées à celle de l'électrolyte [10]. La répartition des charges au niveau de l'interface M/S est connue sous le nom de la *double couche électrochimique (DCE)*, elle est similaire à un condensateur électrique.

$$q_m + q_s = 0 \quad (\text{III.1})$$

Il est à noter que la répartition des charges est la conséquence de la différence de potentiel ($\phi_M - \phi_S$) qui correspond à la différence entre les potentiels internes des phases métal/solution. On dit que l'interface M/S est polarisée, c'est-à-dire qu'il y a un excès de charges positives d'un côté de l'interface et un excès de charges négatives de l'autre côté.

- Si la polarisation de l'interface M/S conduit à un transfert de charges électriques, c'est-à-dire une conversion chimique d'une espèce Red en Ox ou l'inverse, on parle d'un processus *faradique*, il suit la loi de Faraday;
- Si la polarisation n'entraîne pas une conversion chimique de Red en Ox ou l'inverse, le processus est dit non *faradique*.
- Afin de mettre en évidence la structure de la double couche électrochimique, Plusieurs modèles ont été développés pour rendre compte des propriétés électriques de la double couche électrique.

III.1. Modèle de Helmholtz

Ce modèle qui a été introduit par Helmholtz en 1879 [11], envisageait un arrangement des charges en deux plans parallèles de charges opposés, formant ainsi un « condensateur électrique » (figure I. 2). La largeur de cette zone L_{GC} peut être de l'ordre de 10 nm. La capacitance C_d de l'interface est fonction de la distance L_H entre les ions et la surface. Elle est obtenue par:

$$C_d = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{L_H} \quad (\text{III. 2})$$

Où: ζ_0 et ζ_r sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité relative du milieu. Il faut noter que ζ_r est constant dans l'espace considéré; ϕ_m le potentiel de métal; ϕ_s le potentiel de la solution; L_H la distance de l'interface; $\Delta\phi = \phi_m - \phi_s$

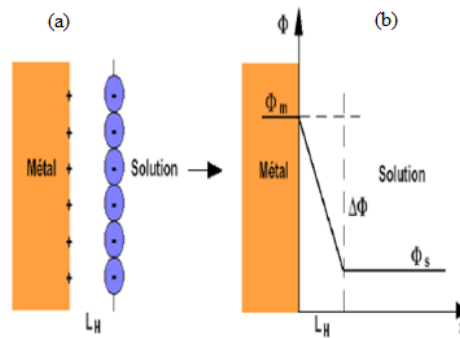


Figure III. 1. Modèle de Helmholtz ; (a) présente la distribution des ions ; (b) présente la variation du potentiel en fonction de la distance à la surface.

III.2. Modèle de Gouy-Chapman

Ce modèle, proposé en 1913 par Gouy et Chapman [12], repose sur l'existence, à proximité d'une surface chargée de potentiel V_m , d'une couche dite diffuse dans laquelle la distribution des contre-ions et des co-ions, Contrairement à Helmholtz, ce modèle sont 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. La largeur de cette zone L_{GC} peut être de l'ordre de 30 nm, dépassant donc largement la double couche de Helmholtz (figure I-3).

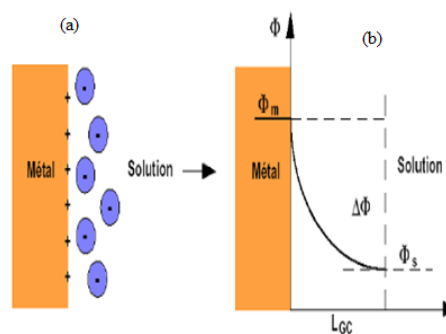


Figure III. 2. Modèle de Gouy-Chapman ; (a) présente la distribution des ions, (b) présente la variation du potentiel en fonction de la distance à la surface.

III.3. Modèle de Stern

Ce modèle est proposé par Stern en 1924 [13] peut être considéré comme une combinaison des deux modèles précédant. La première est une couche dite compacte (Couche de Stern), d'épaisseur L_H , qui contient les ions présentant une interaction forte avec la surface et qui matérialise leur distance minimum d'approche. La deuxième partie de l'interface est constituée par la couche diffuse, dont les caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle précédent. C'est une combinaison des modèles de Helmholtz et de Gouy-Chapman. La différence de potentiel $\Delta\phi$ entre le métal et la solution est déterminée par la relation suivante :

$$\Delta\phi = \Delta\phi_H + \Delta\phi_{GC} \quad (\text{III. 3})$$

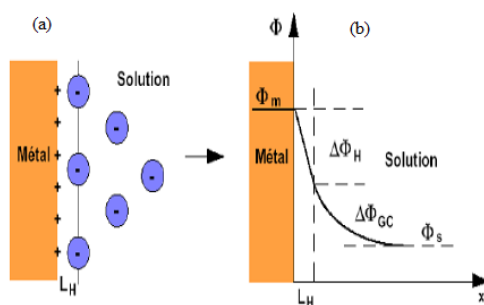


Figure III. 3. Modèle de Stern ; (a) présente la distribution des ions, (b) présente la variation du potentiel en fonction de la distance à la surface

Chapitre IV

Nature électrochimique des phénomènes de corrosion

IV. Introduction

D'une manière générale, la corrosion est considérée comme une réaction physico-chimique entre un métal et son environnement (aqueux ou gazeux). Cette dernière entraîne des modifications dans les propriétés du métal et notamment une dégradation significative de sa fonction.

Une réaction électrochimique est définie comme une réaction chimique impliquant le transfert d'électrons. C'est aussi une réaction chimique qui implique une oxydation et une réduction. Étant donné que la corrosion métallique est presque toujours un processus électrochimique, il est important de comprendre la nature fondamentale des réactions électrochimiques.

En solution aqueuse, elles sont de deux types des réactions électrochimiques :

- Les réactions entre espèces en solution (exemple de la réaction entre les ions Fe^{3+} (aq), oxydants, et les ions Sn^{2+} (aq), réducteurs) : le transfert d'électrons se fait par contact direct (par « sphère interne ») ou indirect (par « sphère externe ») entre oxydant et réducteur.
- les réactions électrochimiques, qui mettent en jeu des transferts d'électrons à l'interface entre la solution et une phase condensée (solide ou liquide).

IV.1. Cellules électrochimiques

Les cellules (systèmes) électrochimiques sont très utiles en tant qu'outils technologiques pour produire ou consommer de l'énergie électrique dans les processus de transport de masse ionique. Généralement, le transport de charge à travers l'interface entre une électrode (conducteur électrique) et un électrolyte (conducteur ionique) dépend principalement de la température, de la pression, de la concentration en ions, de l'homogénéité de l'électrolyte, de la rugosité de la surface de l'électrode, de l'amplitude du potentiel électrique appliqué ou généré (E), le courant électrique (I). En général, il y a trois cellules électrochimiques appelées (1) cellule galvanique, (2) cellule électrolytique et (3) cellule de concentration. Ces types de cellules peuvent être classés comme un système à un électrolyte et à deux électrodes. Par conséquent, les cellules électrochimiques traitent le transfert d'électrons en raison de ces réactions d'oxydation et de réduction sur les surfaces des électrodes. Leur application est importante dans la production de batteries et de piles à combustible, dans les

Chapitre IV

Nature électrochimique des phénomènes de corrosion

études de corrosion en tant que cellules galvaniques et dans l'électrodéposition en tant que cellules électrolytiques [14,15].

IV.1.1. Cellule galvanique

Les cellules électrochimiques ayant deux demi-cellules séparées par un pont salin sont courantes. Chaque demi-cellule contient une phase d'électrode immergée dans une solution d'électrolyte. Si les électrodes sont connectées électriquement à l'aide d'un fil, alors la cellule électrochimique est complète et prête à fonctionner comme dispositif de production d'énergie (cellule galvanique). L'application de cette cellule en tant qu'outils technologiques conduit au génie électrochimique, de l'électrolyse, des batteries, des piles à combustible, des capteurs, etc. Dans la cellule galvanique aucun générateur, ni récepteur, les électrons pourront y circuler d'autant plus librement que la résistance sera faible. La cellule schématique de la figure a deux demi-cellules séparées par une membrane poreuse. Les macros composantes de cette cellule galvanique sont :

- Demi-cellule (anode) : c'est un conducteur électrique contenant une phase métallique appelée électrode anodique immergée dans une phase électrolytique (liquide, pâte, gel ou sol humide). La phase est un métal M1, tel que Zn :
- Demi-cellule (cathodique) : C'est aussi un conducteur électrique contenant une phase métallique appelée électrode cathodique immergée dans une phase d'électrolyte (liquide, pâte, gel ou sol humide). La phase est un métal M2, tel que Cu.
- Système de câblage : les deux demi-cellules sont connectées à l'aide d'un fil métallique, généralement Cu, afin de compléter un circuit électrique. Indiquez la direction du flux d'électrons, qui produit un courant continu.
- pont salin : Cela sépare les demi-cellules et permet le flux d'ions pour l'équilibre de charge entre les processus d'oxydation et de réduction.

Chapitre IV

Nature électrochimique des phénomènes de corrosion

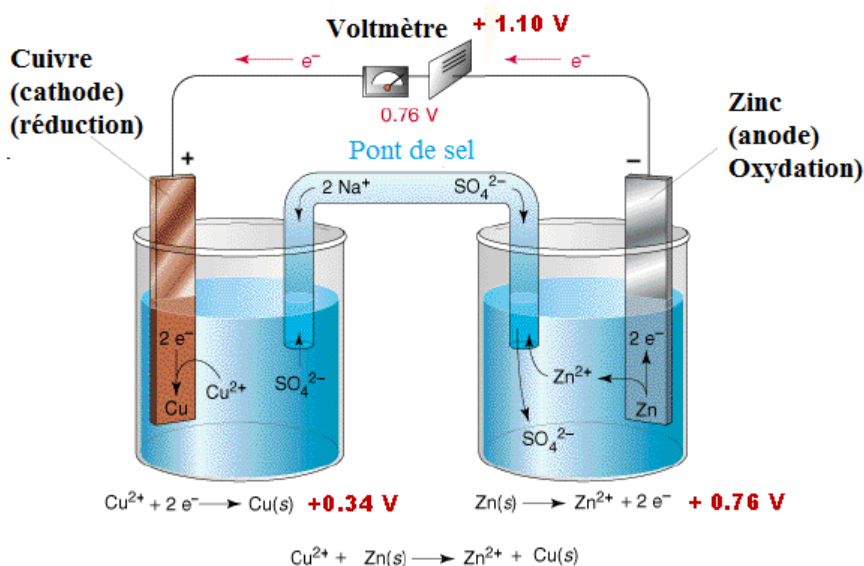


Figure IV. 1 Schéma de la cellule galvanique

La figure IV.2 montre schématiquement une cellule galvanique, connue sous le nom de cellule Voltaïque et cellule Daniell. Notez que $\phi_{\text{Zn/Cu}}$ et $\phi_{\text{Cu/Cu}}$ sont des potentiels de contact et ϕ_j est le potentiel de jonction liquide. Le potentiel de cellule standard est défini comme la somme des potentiels [16,17].

$$E^0_{\text{cell}} = (E^0_{\text{Zn}} + E^0_{\text{Cu}}) + (\phi_{\text{Zn/Cu}} + \phi_{\text{Cu/Cu}} + \phi_j) \quad (\text{IV.1})$$

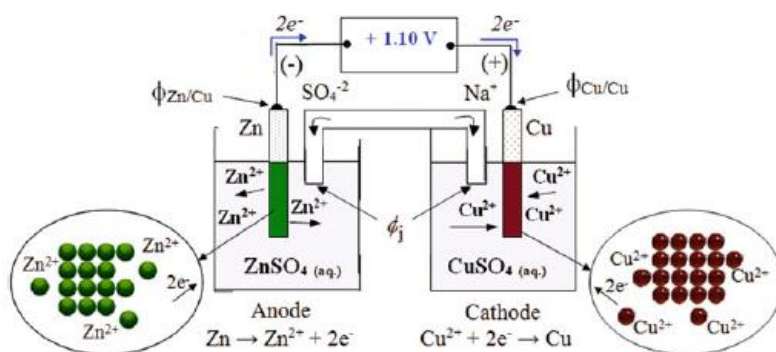


Figure IV.2 La cellule galvanique Zn/Cu, (cellule Daniell) avec le niveau atomique à la surface des électrodes. [15]

Chapitre IV

Nature électrochimique des phénomènes de corrosion

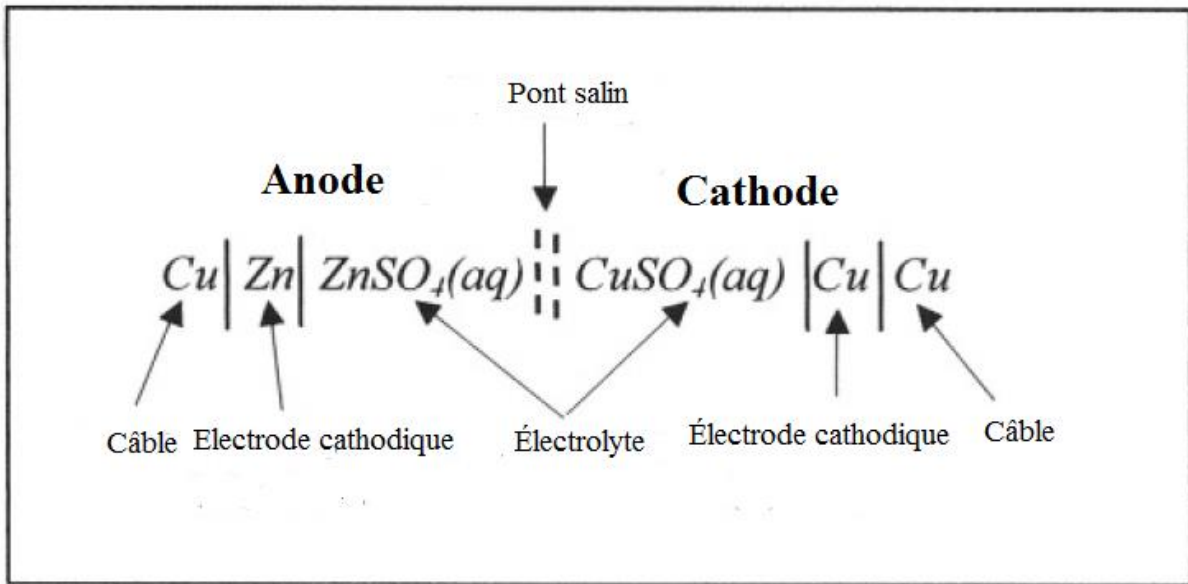


Figure IV.3. Diagramme de cellule galvanique [15]

IV.1.2. Cellules électrolytiques

Une cellule électrolytique est une cellule galvanique inverse dans laquelle l'alimentation (courant) est externe. La cellule contient des électrodes bimétalliques ou monométalliques. Cette cellule consomme de l'énergie et les réactions cellulaires se précipitent en sens inverse contrairement aux réactions galvaniques ; Cela signifie que les réactions galvaniques sont repoussées. Ceci est possible si le potentiel appliqué est $E > E_{\text{cell}}$. En fait, les lois de l'électrolyse de Faraday sont soumises à la génération de réactions électrochimiques selon les principes de mesure électrochimique des éléments chimiques, et donc les réactions électrochimiques se produisent en utilisant une source d'énergie externe.

Le domaine d'application de la cellule électrolytique est, (1) dans le domaine électrométallurgique (électrodeposition), (2) dans la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène. si le courant circule, les principes de la stœchiométrie électrochimique sont utilisés pour produire des réactions électrochimiques par le processus d'électrolyse. Ce processus représente un événement électrochimique dans lequel les réactions électrochimiques sont forcées (non spontanées) à se produire en faisant passer un courant continu (CC) à travers l'électrolyte. De plus, le principe des cellules électrolytiques est dû aux lois de Faraday :

Chapitre IV

Nature électrochimique des phénomènes de corrosion

- La première loi de Faraday stipule que la masse d'une substance produite lors de l'électrolyse est proportionnelle à la quantité d'électricité transmise ($Q = nF$). Aussi, $Q = It$ où I est le courant continu (cC) et t est le temps, et le produit est en unités coulombiennes (C). Pour la réduction du cuivre, la quantité de charge est $Q = nF = 2 \times 96,500 \text{ C} = 1,93 \times 10^5 \text{ C}$ de charge électrique.

- La deuxième loi de Faraday stipule que la masse d'une substance dissoute ou déposée lors du passage d'une quantité d'électricité (Q) est proportionnelle à la masse électrochimique équivalente de la substance. C'est la masse du cation déposé en faisant passer une quantité de charge $Q = nF$. [15,18]

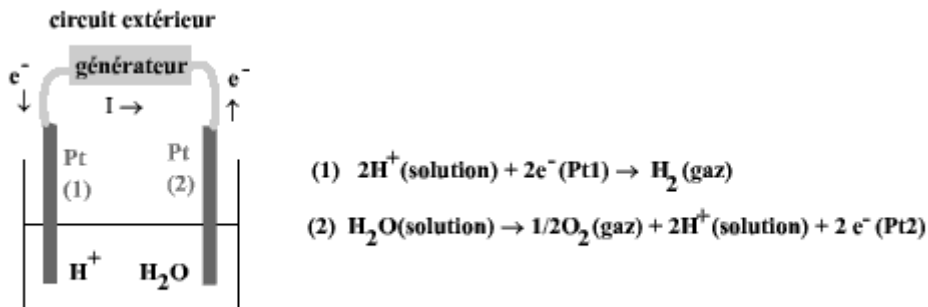


Figure IV.4 Schéma de la cellule électrolytique

IV.1. 3. Cellules de concentration

Dans ce type de cellules, le potentiel électrique résulte du transfert direct de charge de l'électrolyte de la plus concentrée à la solution la moins concentrée.

En fait, une cellule de concentration agit pour diluer la solution d'électrolyte plus concentrée, créant une différence de potentiel entre les électrodes lorsque la cellule atteint un état d'équilibre. Cet équilibre se produit lorsque la concentration du réactif, Ce processus électrochimique est réalisé en transférant les électrons de la demi-cellule contenant la concentration en cations la plus faible vers la demi-cellule ayant la concentration la plus élevée.

En outre, la corrosion des cellules de concentration est également une expression utilisée pour indiquer que la corrosion se produit lorsque différentes zones d'une surface métallique sont en contact avec différentes concentrations de la même solution. Ce cas particulier peut être

Chapitre IV

Nature électrochimique des phénomènes de corrosion

trouvé dans des tuyaux en acier enterrés exposés à des pH variables du sol. Il existe trois types généraux de cellules de concentration : (1) les cellules de concentration d'ions métalliques dues à la présence d'eau, (2) les cellules de concentration d'oxygène dues à l'oxygène dissous en solution et (3) les cellules passives actives dues à la formation d'un film passif pour la protection [15].

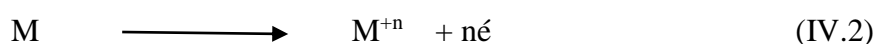
IV.2. Réactions électrochimique de la corrosion

La corrosion continue à condition que des circuits de métal et de solution électriquement conducteurs soient disponibles pour amener les corrodants aux sites anodiques et cathodiques. Quatre conditions doivent être réunies pour achever les réactions électrochimiques et le circuit de corrosion :

IV.2.1. Présence de sites anodiques et cathodiques

Les réactions de corrosion sont de nature électrochimique. Ils impliquent le transfert d'ions chargés à travers la surface entre un métal et la solution électrolytique dans laquelle il est immergé. Les réactions électrochimiques de base, qui se produisant à la surface du métal, provoquant de nombreuses formes de dommages dus à la corrosion, sont les suivantes :

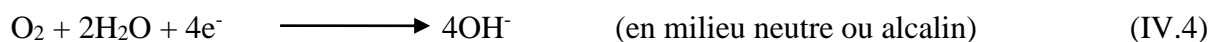
À l'anode, un ion métallique est libéré de sa position structurelle dans le métal par la perte des électrons de liaison et passe en solution dans l'eau sous forme d'ion soluble ou réagit avec un autre composant de l'environnement (réaction (IV.2)).



A la cathode, l'ion hydrogène (H^{+}) enlève les électrons de la surface cathodique pour former de l'hydrogène gazeux (réaction (IV.3)). :



Si de l'oxygène est présent, les électrons sont retirés du métal par réduction de l'oxygène (réaction (IV.4 et IV.5)).:

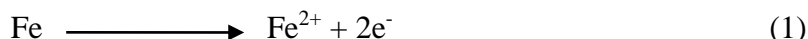


Chapitre IV

Nature électrochimique des phénomènes de corrosion

Exemple

Le fer métallique peut produire des ions ferreux par réaction anodique :



Dans une solution à pH plus élevé, la réaction anodique produit un film superficiel d'oxyde ferrique selon la réaction (2)



Les réactions cathodiques impliquent une réduction électrochimique: les électrons apparaissent du côté gauche de l'équation. Dans les processus de corrosion, la réaction cathodique la plus courante est la réduction électrochimique de l'oxygène dissous selon l'équation 3 :



Par conséquent, la réduction de l'oxygène à une électrode entraînera une augmentation du pH due à la production d'ions hydroxyde. Cela peut être important dans certains processus de corrosion.

IV.2. 2. Présence d'une force motrice ou d'un potentiel électrique

La différence de potentiel de réaction à deux sites sur la surface du métal doit être suffisante pour conduire les électrons à travers le métal, le film de surface et les composants liquides du circuit de corrosion. La différence de potentiel E à travers l'interface entre un métal et une solution est le facteur clé contrôlant à la fois les produits d'une réaction d'électrode et la vitesse à laquelle ils se forment. La différence de potentiel elle-même est causée par des couches de charges à la surface : des électrons dans le métal et un excès d'anions ou de cations dans la solution, comme le montre la figure 1. Cet arrangement de charges est connu sous le nom de double couche ou couche de Helmholtz. On le trouve non seulement sur les surfaces métalliques mais aussi sur d'autres surfaces en contact avec des solutions telles que les colloïdes et les protéines. L'état de charge de la couche de Helmholtz et donc l'amplitude du potentiel E peuvent être modifiés en raison de l'utilisation d'un courant électrique externe ou par des réactions d'électrode telles que celles illustrées dans les équations (3) à (5). Par exemple, en présence d'une forte concentration d'oxygène, la réaction cathodique éliminera les électrons de la surface du métal, rendant ainsi le métal plus chargé positivement et augmentant le potentiel E .

Chapitre IV

Nature électrochimique des phénomènes de corrosion

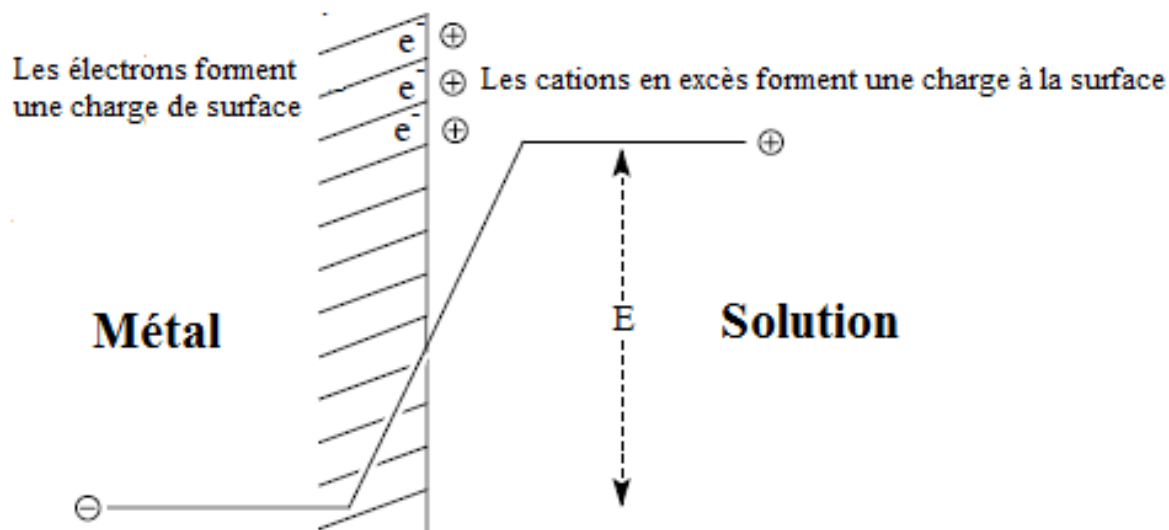


Figure IV.5 Double couche électrique sur une surface métallique

La figure (IV.6) montre le rôle du potentiel d'électrode E dans la définition des produits des réactions de corrosion. Cette figure montre les produits de corrosion en fonction du diagramme E -pH de Fer. À des potentiels négatifs, le fer métallique lui-même est la forme stable, par conséquent, dans cette région, aucune corrosion n'est possible, et c'est ce qu'on appelle la condition d'immunité. À des potentiels plus élevés et à des valeurs de pH acides, des ions ferreux se forment, provoquant une corrosion active. Les ions ferriques ne sont produits qu'à des potentiels élevés supérieurs à 0,7 V.

Chapitre IV

Nature électrochimique des phénomènes de corrosion

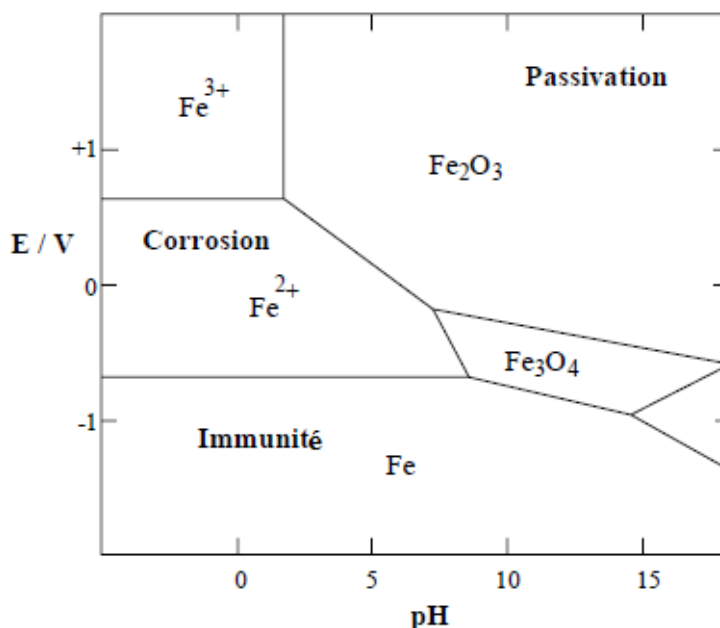


Figure IV.6. Diagramme E-pH du fer à 25°C dans l'eau

IV.2. 3. Présence d'un électrolyte

La corrosion ne se produit que lorsque le circuit entre les sites anodique et cathodique est complété par un électrolyte présent dans l'eau.

IV.2. 4. Présence d'un conducteur externe

Un circuit électrolytique électronique complet entre les anodes et les cathodes du métal, à travers (a) les films de surface métalliques, (b) l'environnement environnant et (c) les interfaces fluide-solide, est nécessaire pour la poursuite de la corrosion. Dans l'environnement entourant le métal, la présence d'eau fournit des chemins conducteurs pour les corrodants et les produits de corrosion. Les corrodants peuvent être un gaz dissous, un liquide ou un solide. Les produits de corrosion peuvent être : (1) des ions en solution, qui sont retirés de la surface métallique ; (2) des ions précipités sous forme de divers sels sur des surfaces métalliques ; et (3) gaz d'hydrogène.

Chapitre V Thermodynamique des réactions électrochimiques

V. Introduction

La plupart des métaux peuvent se corroder, dans une certaine mesure, sous l'influence d'une différence de potentiel électrique d'un métal et la solution, à une certaine valeur de pH et une température spécifique T . Ainsi, une caractérisation complète d'une cellule électrochimique doit inclure des concepts théoriques de thermodynamique et de cinétique des processus électrochimiques.

La thermodynamique est l'approche théorique pertinente pour décrire une cellule électrochimique, en particulier des cellules galvaniques contenant une paire d'électrodes. La procédure analytique suivante conduit à la dérivation du changement d'énergie libre de Gibbs et de l'équation de Nernst, qui convient pour déterminer le potentiel électrique de la cellule lorsque les activités ioniques sont inférieures à l'unité en tant que conditions non standard.

V.1. Réaction d'oxydoréduction (réaction électrochimique)

Une réaction électrochimique est définie comme une réaction chimique impliquant le transfert d'électrons. C'est aussi une réaction chimique qui implique une oxydation et une réduction. Étant donné que la corrosion métallique est presque toujours un processus électrochimique, il est important de comprendre la nature fondamentale des réactions électrochimiques.

Les réactions d'oxydoréduction sont des réactions de transfert d'un ou de plusieurs électron(s), entre une espèce donneuse appelée « réducteur » et une espèce acceptrice appelée « oxydant ». En solution aqueuse, elles sont de deux types :

- Les réactions entre espèces en solution (exemple de la réaction entre les ions Fe^{3+} (aq), oxydants, et les ions Sn^{2+} (aq), réducteurs) : le transfert d'électrons se fait par contact direct (par « sphère interne ») ou indirect (par « sphère externe ») entre oxydant et réducteur.
- les réactions électrochimiques, qui mettent en jeu des transferts d'électrons à l'interface entre la solution et une phase condensée (solide ou liquide).

On étudie ici des systèmes électrochimiques, dont l'approche est plus simple et qui ont davantage d'applications concrètes, et on admettra que les résultats obtenus dans l'étude thermodynamique de tels systèmes peuvent s'étendre au premier cas.

Exemple

Chapitre V Thermodynamique des réactions électrochimiques

Equilibrer les réactions suivantes

1. $\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + \text{H}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{Cr}^{+3} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NO}$
4. $\text{CuS} + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{NO}_2 + \text{S}$
5. $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{Br}^- \rightarrow \text{Se} + \text{Br}_2$
6. $\text{Fe}^{+2} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{Cr}^{+3}$
7. $\text{HS}^- + \text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^- + \text{S}$
8. $\text{CrO}_4^{-2} + \text{I}^- \rightarrow \text{Cr}^{+3} + \text{I}_2$
9. $\text{IO}_4^- + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$
10. $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Mn}^{+2} + \text{O}_2$
11. $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{AsH}_3 + \text{Zn}^{+2}$

Reponses

:

1. $2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
2. $14\text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 6\text{I}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{+3} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$
3. $3\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{NO}_3^- + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{NO}$
4. $\text{CuS} + 2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{+2} + 2\text{NO}_2 + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{Br}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Se} + 2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
6. $6\text{Fe}^{+2} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14\text{H}^+ \rightarrow 6\text{Fe}^{+3} + 2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}$
7. $3\text{HS}^- + \text{IO}_3^- + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{I}^- + 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$
8. $16\text{H}^+ + 2\text{CrO}_4^{-2} + 6\text{I}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{+3} + 3\text{I}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
9. $8\text{H}^+ + \text{IO}_4^- + 7\text{I}^- \rightarrow 4\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
10. $6\text{H}^+ + 2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Mn}^{+2} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
11. $8\text{H}^+ + \text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\text{Zn} \rightarrow \text{AsH}_3 + 4\text{Zn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{-2} \rightarrow \text{Mn}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$
 - $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Cr}^{+3}$
 - $\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{AsO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_3\text{AsO}_4$

Chapitre V Thermodynamique des réactions électrochimiques

V.2. Cellule électrochimique galvanique

La différence de sensibilité de deux métaux à se corroder peut souvent provoquer une situation appelée la cellule galvanique, nommé d'après Luigi Galvani. La cellule comporte deux compartiments séparés avec un séparateur, Le but du séparateur est de maintenir chaque métal en contact avec ses sels, un point technique critique afin de maintenir la tension d'une cellule Daniell relativement constante [6, 19] et permet la conduction de la solution, et donc le passage du courant, tout en empêchant le transport des ions d'un compartiment l'autre. Le circuit extérieur complète le montage. Ici il n'inclut aucun générateur, ni récepteur, les électrons pourront y circuler d'autant plus librement que la résistance sera faible. La figure 2 montre un fonctionnement possible : Une telle cellule est appelée "cellule galvanique" .Elle joue le rôle de générateur.

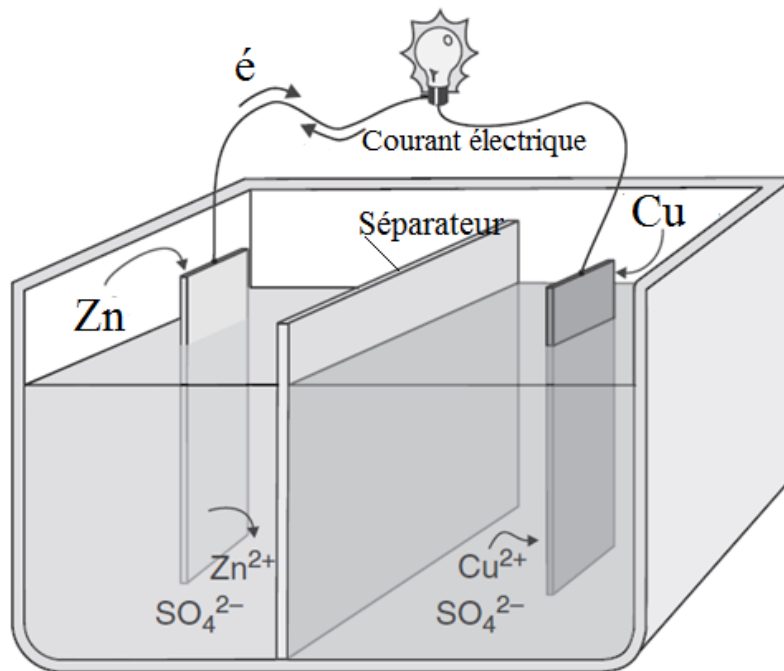


Figure V.1. Schéma de la cellule galvanique (Daniell) [6]

Le même objectif peut être atteint en utilisant un pont salin entre deux compartiments différents, comme montre la figure (V.2) Le pont salin, dans ce cas, fournit le chemin électrolytique qui est nécessaire pour compléter un circuit de cellule.



Pour simplifier ces cellules.

Chapitre V Thermodynamique des réactions électrochimiques

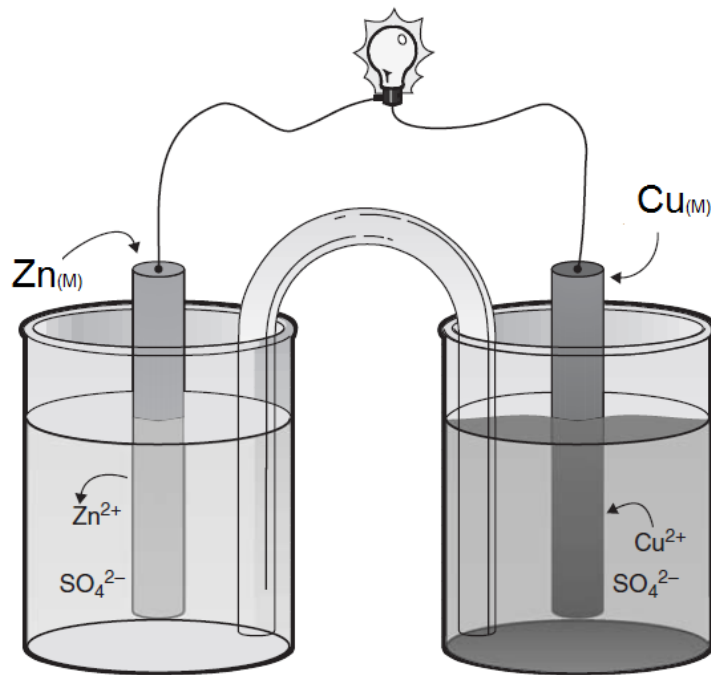
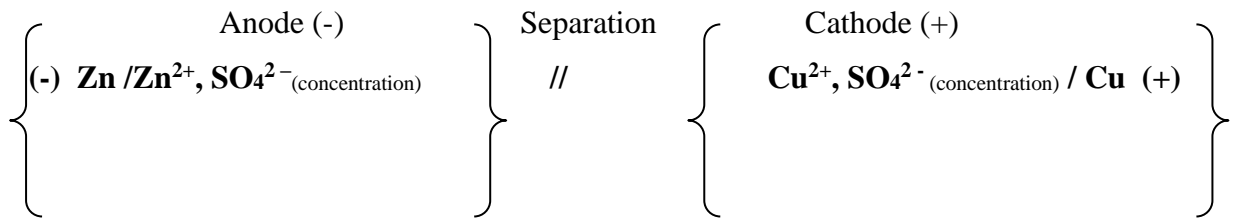
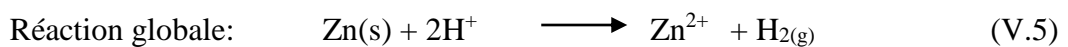
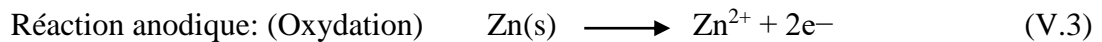


Figure V.2. Schéma d'une cellule Daniell avec un pont salin [6]

Les deux réactions d'oxydation et réduction sont souvent combinées sur une même pièce de métal comme la corrosion du zinc dans l'acide chlorhydrique. (Figure V.3).



Chapitre V Thermodynamique des réactions électrochimiques

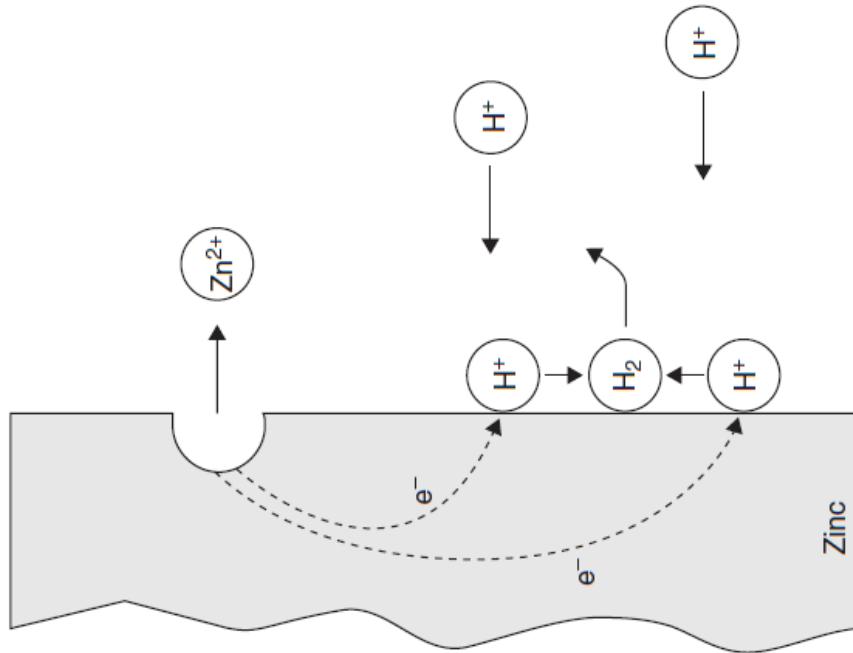


Figure V.3. Réactions électrochimiques se produisant lors de la corrosion du zinc dans l'acide chlorhydrique.

V.3. Cellule électrochimique d'électrodeposition

On considère maintenant le cas où le circuit extérieur comporte un générateur de courant qui va donc imposer le sens de circulation des électrons.

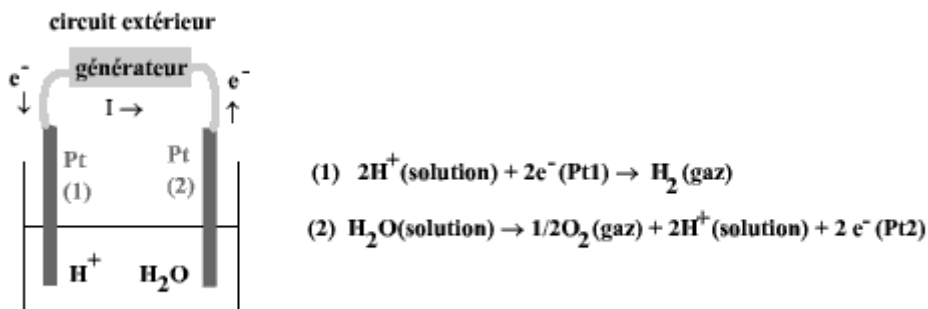


Figure V.4. Schéma de la cellule d'électrodeposition

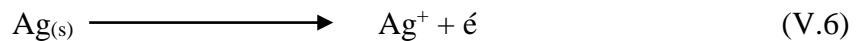
Une telle cellule est une "cellule d'électrolyse". Elle joue le rôle de récepteur.

Remarque : un élément de batterie automobile est une cellule galvanique, cependant quand la batterie est déchargée une électrolyse permet de la recharger.

V.4. Loi de Faraday

Chapitre V Thermodynamique des réactions électrochimiques

Dans la science de la corrosion le courant des réactions anodiques converties en une perte de masse équivalente ou un taux de pénétration de la corrosion avec une relation très utile découverte par Michael Faraday, un pionnier de l'électrochimie du XIXe siècle. Les lois empiriques de l'électrolyse de Faraday relient le courant d'une réaction électrochimique au nombre de moles de l'élément en réaction et au nombre de moles d'électrons impliqués. Supposons la réaction chimique suivante:



1 mol d'argent nécessiterait 1 mol d'électrons, ou nombre d'Avogadro des charges ($6,022 \times 10^{23}$). Le faraday est lié à d'autres unités électriques par la charge électronique; la charge est de $1,6 \times 10^{-19}$ coulomb (C).

Donc, $1 \text{ F} = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \times 10^{-19} = 96\,485 \text{ C/ (mol d'électrons)}$.

La combinaison des principes de Faraday avec des réactions électrochimiques spécifiques de stoechiométrie connue conduit à l'équation :

$$Q = F \times N \times n \quad (\text{V.7})$$

Où, Q est la charge, F est constant de faraday ; N est le nombre de moles ; n est le nombre d'électrons par molécule de l'espèce en réaction.

La charge Q peut être définie en termes de courant électrique.

$$Q = \int_0^t I \cdot dt \quad (\text{V.8})$$

Où, I est le courant total (A) ; t est la durée du ou des processus électrochimiques [20]

V.5. Electrode

L'électrode est un système diphasé constitué par un conducteur électronique (métal, semi conducteur, métalloïde, graphite) en contact avec un électrolyte.

Le terme électrode en électrochimie est une réaction de transfert de charge (oxydation ou réduction) appelée réaction d'électrode, telle que l'électrode d'hydrogène. ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$)

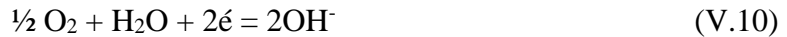
Exemple

Fer, se dissout sous forme d'ions, élevant l'état d'oxydation du fer de 0 à II, laissant des électrons sous forme de charge en excès dans le métal :



Chapitre V Thermodynamique des réactions électrochimiques

Les deux électrons sont absorbés par une réaction complémentaire sur la même surface, par l'oxygène dissous:



Réduire l'état d'oxydation de l'oxygène de 0 à -II dans l'ion hydroxyle. L'équilibre des électrons entre les deux équations produit des ions Fe^{2+} et OH^- dans le bon rapport pour la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ peu soluble, qui élimine en continu les ions de la solution, permettant à la réaction de continuer.



La réaction globale est



V.6. Conducteur électronique : (isolant ionique)

Laisse passer le courant sans subir de modifications chimiques, les porteurs des charges électroniques sont les e^- . La conductivité varie au sens inverse de la température.

V.7. Conducteur ionique (isolant électronique)

Il est constitué par un milieu dans lequel les ions sont susceptibles de se déplacer. Il peut être solide, liquide ou gazeux.

Exemple :

- solution électrolytiques, comme une solution de KCl
- sels fondus comme NaCl à haute température
- oxydes solides, électrolyte polymères.

Le mot électrolyte est aujourd'hui synonyme de milieu conducteur ionique.

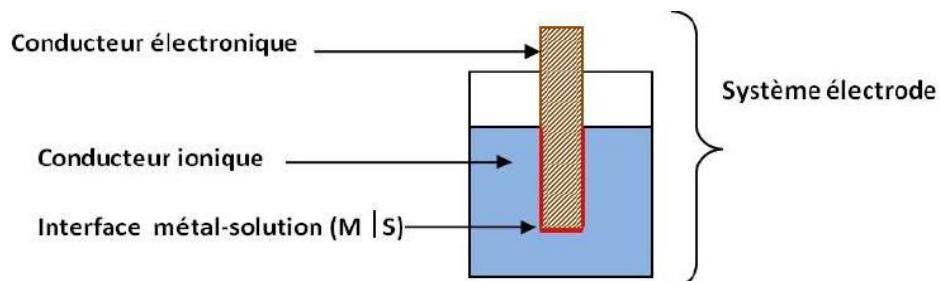


Figure V.5 Système électrode [7]

V.8. Énergie libre de Gibbs

Chapitre V Thermodynamique des réactions électrochimiques

Le travail électrique dans la cellule électrochimique est défini comme le produit des charges déplacées (Q) multiplié par le potentiel (E) à travers lequel elles sont transportées. La différence de potentiel est E . Dans une cellule électrochimique à l'équilibre, aucun courant ne circule et le changement d'énergie qui se produit dans la réaction exprimés par l'équation suivante [6]

$$w = \Delta G = -nFE \quad (\text{V.13})$$

Où n le nombre des électrons

F constante de faraday

Dans des conditions standard, énergie libre de Gibbs standard de la réaction cellulaire ΔG^0 est directement liée à la différence de potentiel standard à travers la cellule, E^0 :

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (\text{V.14})$$

$$E - E^0 = E_{\text{cell}} \quad (\text{V.15})$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + nFE \quad (\text{V.16})$$

V.9. Potentiel équilibre une électrode (potentiel réversible)

Le potentiel d'équilibre (E_{eq}) est le potentiel que prend un métal ou une électrode par rapport à la solution de l'un de ses sels. Appelé aussi potentiel réversibles (E_{rev}), il présente la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution ($E_M - E_S$).

Le potentiel peut être calculé en utilisant la relation de NERNST, Cette équation s'applique à une réaction d'électrode en équilibre. Elle sert à calculer son potentiel réversible à partir du potentiel standard, en fonction des activités chimiques et de la température.

V.10. L'équation de Nernst

L'équation de Nernst a été nommée d'après le chimiste allemand Walther Nernst qui a établi des relations très utiles entre l'énergie et le potentiel d'une cellule aux concentrations d'ions participants et d'autres espèces chimiques. A partir de la deuxième loi de la thermodynamique, le changement d'énergie libre est

$$dG = -S dT + VdP \quad (\text{V.17})$$

Si un système isotherme (constante T) et isométrique (constante V), donc

$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K$ tel que K est une constante d'équilibre et calculé à partir de la relation suivant

Chapitre V Thermodynamique des réactions électrochimiques

Dans des conditions standard $\Delta G = 0$ et $\Delta G^0 = -RT \ln K$

Dans le cas d'une réaction électrochimique

$$\Delta G = -nFE \quad \text{et} \quad \Delta G^0 = -nFE^0$$

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln K$$

Dans l'expression d'une énergie libre de réaction et la division des deux côtés par $-nF$ donne l'expression

de Nernst pour une réaction d'électrode décrite dans l'équation suivante.

$$E_{\text{rev}} = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \ln \frac{[ox]_{ox}^{v_{ox}}}{[red]_{red}^{v_{red}}}$$

C'est l'équation générale de Nernst pour un système redox en équilibre

Avec :

E : potentiel d'équilibre ou réversible relatif au couple Ox/Red en (V),

E° : potentiel standard associé en (V),

R : constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : température absolue (K),

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

n : la valence (nombre d'électrons échangés)

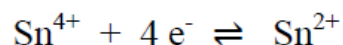
a_{ox} et a_{red} : activités chimique des espèces oxydante et réductrice (pour une espèce ionique :

$a = [\]$, pour un gaz : $a = p_i$, pour un solide : $a = 1$).

Quelques exemples 'expression u potentiel e potentiel réversible :

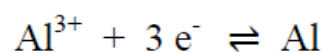
1- Couple formé de deux espèces ioniques simple, $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$:

2-



$$E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = E^{\circ}_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} + \frac{0.059}{2} \ln \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

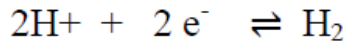
3- couple formé d'un métal et de ses ions, Al^{3+}/Al :



$$E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = E^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} + \frac{0.059}{3} \ln [\text{Al}^{3+}]$$

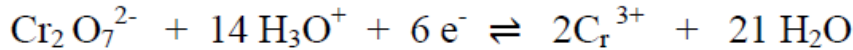
4- Couple formé d'un gaz et d'une espèce ionique, $\text{H}^{+} / \text{H}_2$:

Chapitre V Thermodynamique des réactions électrochimiques



$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0.059}{2} \ln \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

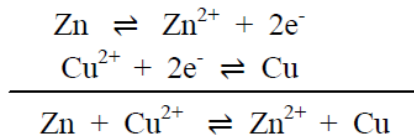
- 5- Si la demi-réaction fait intervenir des ions H_3O^+ ou OH^- , leur concentration intervient dans l'expression du potentiel. Exemple du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$:



$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0.059}{6} \ln \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

B – Potentiel 'équilibre 'une cellule électrochimique: application à la pile Daniell

L'équilibre redox pour la pile Daniell est donné comme suite [7] :



Avec :

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0.059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0.059}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]$$

$$U = E^+ - E^-$$

$$U = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = (E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}) + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \dots\dots\dots (1)$$

Pour :

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76\text{V}, E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.34\text{V}$$

On aura :

$$U = 0.34 + 0.76 = 1.1 \text{ V}$$

- ✓ La relation (1) permet de calculer la force électromotrice de la pile pour des concentrations quelconques,
- ✓ Elle permet de calculer également la constante d'équilibre de la réaction :

$$\text{Equilibre} \rightarrow U = 0 \rightarrow E^\circ = (E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}) = - \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = 1.1 \text{ V}$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \rightarrow E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{nF} = \frac{RT \ln K}{nF} = \frac{0.059}{2} \lg K$$

Chapitre V Thermodynamique des réactions électrochimiques

$$k = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{eq}}} = 4.64 \cdot 10^{36}$$

V.11. Potentiel de corrosion (E_{corr})

Le potentiel de corrosion d'un métal M , appelé E_{corr} , potentiel que prend une électrode (métal) par rapport à une solution quelconque.

La réaction électrochimique dans ce cas n'est plus réversible, puisque la nature de l'interface M/S change avec le temps, cependant le potentiel tend vers une valeur stationnaire. Les différentes allures de l'évolution du potentiel de corrosion avec le temps sont représentées par la figure suivante :

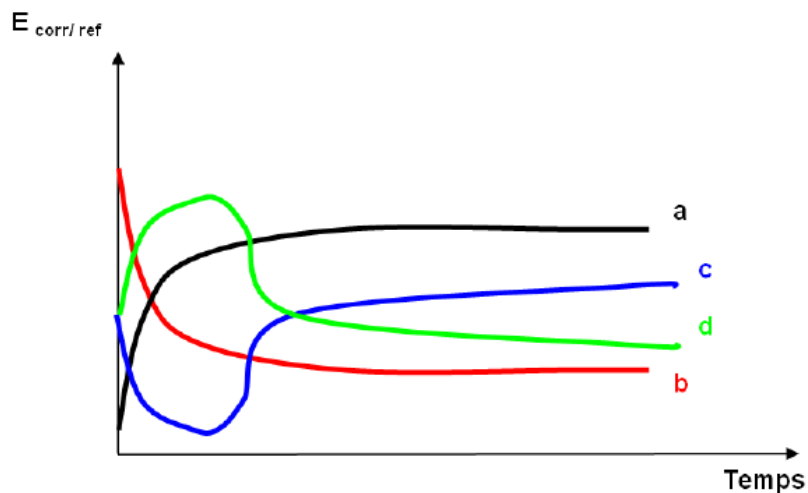


Figure V.6. Différentes allures de potentiel de dissolution d'une électrode [7]

- a** – Le potentiel de l'électrode est de plus en plus noble (cathodique) dans le temps, il y a une passivation de la surface ;
- b** – Le potentiel est de plus en plus anodique (moins noble) il y a une attaque (dissolution) ;
- c** – La passivation du métal intervient après une attaque continue du métal ;
- d** – C'est le cas d'un film protecteur préexistant avant immersion qui disparaît.

Les métaux peuvent être aussi classés suivant leur potentiel de dissolution dans une solution. Cette classification permet de connaître la tendance d'un métal à passer en solution. Cette tendance est beaucoup plus grande que le potentiel de corrosion est moins négatif. Les métaux présentant des potentiels plus positifs sont dits « métaux nobles ». [7]

V.12. Les diagrammes potentiel –pH : Diagrammes de Pourbaix

Chapitre V Thermodynamique des réactions électrochimiques

Un diagramme de Pourbaix E-pH sont connus sous le nom de diagrammes de Pourbaix puisqu'ils ont été créés pour la première fois par Pourbaix en 1938. Les diagrammes E-pH sont typiquement tracés pour divers équilibres sur les coordonnées cartésiennes normales avec le potentiel (E) en ordonnée (Y) et le pH en abscisse (X).

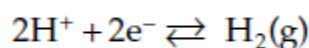
En pratique, les diagrammes de Pourbaix conviennent aux études de corrosion, d'électrolyse, d'électrodeposition, de cellules électriques et de traitement de l'eau car ce sont des cartes électrochimiques indiquant le domaine de stabilité des ions, oxydes et hydroxydes.

Cette carte fournit le pouvoir oxydant dans un champ électrochimique mesuré en potentiel et l'acidité et l'alcalinité des espèces mesurées en pH. Ainsi, toute réaction impliquant des ions hydroxyle (OH⁻) doit être écrite en termes de concentration en ions H⁺, qui à son tour est convertie en pH = - logH⁺. Outre les réactions possibles pouvant se produire dans un système électrochimique, un diagramme de Pourbaix simplifié donne des domaines importants pour la conception et l'analyse des systèmes électrochimiques. Ces domaines sont connus sous le nom de corrosion, passivation et immunité. Cependant, un diagramme de Pourbaix n'inclut pas la vitesse de corrosion, ce qui est essentiel dans les études cinétiques. [7]

V.13. Diagramme E-pH de l'eau et l'oxygène.

Nous présentons dans ce paragraphe la construction du diagramme E-pH de Pourbaix pour l'eau et l'oxygène. Les conditions standard sont T = 25 C et P = 1 atm.

Couple (1) (H₂O/ H₂) ou (H⁺/H₂).



La constante d'équilibre est

$$K_{\text{eq}} = [\text{H}_2] / [\text{H}^+]^2$$

$$\log K_{\text{eq}} = \log ([\text{H}_2] / [\text{H}^+]^2) = \log [\text{H}_2] - \log [\text{H}^+]^2 = \log (P_{\text{H}_2}) - 2 \log [\text{H}^+]$$

Le potentiel d'hydrogène est donné par l'équation de Nernst.

$$E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = E^0_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} - (0,06/2) * (\log (P_{\text{H}_2}) - 2 \log [\text{H}^+])$$

On prendre

$$E^0_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = 0 \quad \log (P_{\text{H}_2}) = 0 \quad - \log [\text{H}^+] = \text{pH}$$

$$E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)} = - 0,06 \text{ pH}$$

Couple (O₂/H₂O)



Chapitre V Thermodynamique des réactions électrochimiques

$$E_2 = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{0,059}{4} \lg pO_2 \cdot [H^+]^4$$

$$E_2 = E^0_{O_2/H_2O} - 0,059 \text{ pH}$$

$$E_2 = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$$

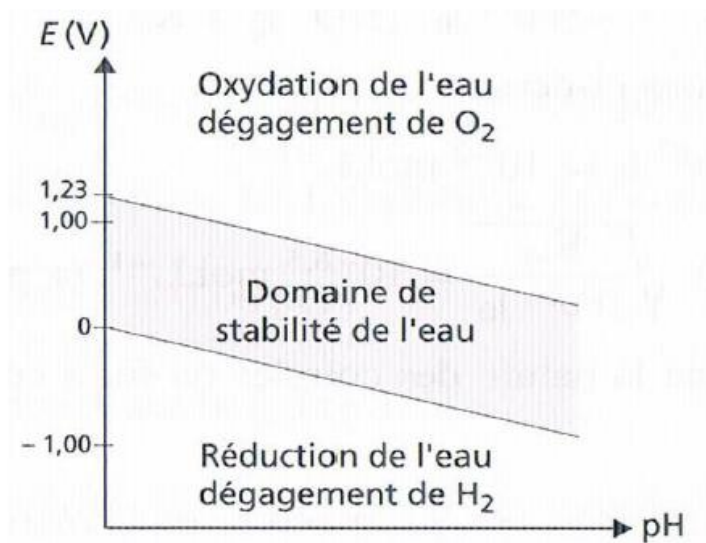


Figure V.7. Diagramme E-pH de l'eau ($T=25^\circ\text{C}$). [7]

V.14. Diagramme potentiel-pH du fer

Le comportement à la corrosion du fer est particulièrement important. La figure II-17 présente le diagramme potentiel-pH du fer tracé en tenant de deux oxydes : le Fe_2O_3 hydraté et le Fe_3O_4 (magnétite). La concentration des espèces dissoutes vaut 10^{-6} mol/l.

Nous remarquons que le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre, accompagné d'un dégagement d'hydrogène. En milieu alcalin, par contre, il résiste à la corrosion, car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions hydrauliques. Ce comportement correspond aux observations pratiques : en milieu acide et neutre l'acier non protégé se corrode facilement, alors qu'en milieu alcalin, comme le cas du béton, il résiste bien.

Chapitre V Thermodynamique des réactions électrochimiques

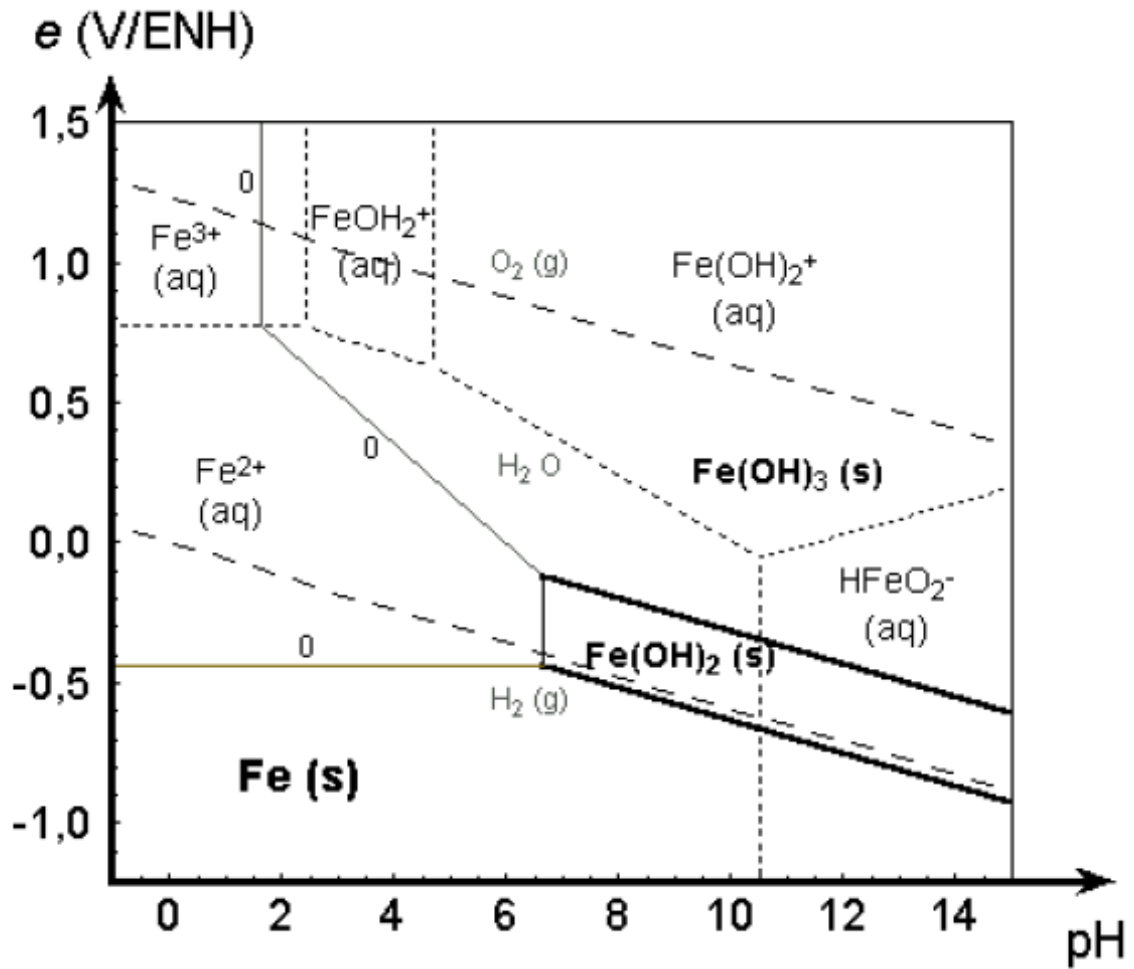


Figure V.8. Diagramme E-pH du fer (T=25°C).

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

VI. Introduction

La thermodynamique explique une situation de corrosion en termes de stabilité des espèces chimiques et des réactions associées aux processus de corrosion, mais ne peuvent pas être utilisés pour prédire les courants de corrosion ou les taux de corrosion. En réalité, les effets de polarisation contrôlent les courants cathodiques et anodiques qui font partie intégrante des processus de corrosion.

VI.1. La surtension

La surtension est une différence entre le potentiel résultant (E) et chaque potentiel d'équilibre (E_{eq}) de réaction anodique ou cathodique est appelée aussi polarisation et est décrite dans l'équation suivante :

$$\eta = E - E_{eq} \quad (\text{VI. 1})$$

La polarisation est dite anodique lorsque les processus anodiques sur l'électrode sont accélérés en déplaçant le potentiel dans le sens positif (noble) ou cathodique lorsque les processus cathodiques sont accélérés en déplaçant le potentiel dans le sens négatif (actif). Il existe trois types distincts de polarisation et ceux-ci sont additifs, comme exprimé dans l'équation suivante:

$$\eta_{\text{tota}} = \eta_{\text{conc}} + \eta_{\text{actif}} + \mathbf{IR} \quad (\text{VI.2})$$

où

η_{act} est la surtension d'activation, une fonction complexe décrivant la cinétique de transfert de charge d'une réaction électrochimique.

η_{conc} est la surtension de concentration, une fonction décrivant les limitations de transport de masse associées aux processus électrochimiques. η_{conc} est dominant à des courants ou tensions de polarisation plus importante.

\mathbf{IR} est la chute ohmique. Cette fonction prend en compte la résistivité électrolytique d'un environnement lorsque les éléments anodiques et cathodiques

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

d'une réaction de corrosion sont séparés par cet environnement alors qu'ils sont encore électriquement couplés.

Il y a trois composants possibles de la polarisation, l'activation, la concentration et la polarisation de résistance.[21]

VI.2. Polarisation d'activation

La polarisation d'activation est une manifestation des changements relatifs des énergies d'activation pour la dissolution, C'est toujours une composante de la polarisation totale, qu'il y ait ou non également des contributions significatives des effets de concentration et de résistance.

□□□□0 : Surtension anodique : oxydation

□□□ 0 : Surtension cathodique : réduction

La densité de courant (i_0) est sûrement la variable la plus importante qui explique les grandes différences de taux de production d'ions, d'hydrogène....sur les surfaces métalliques. Une représentation générale de la polarisation d'une électrode supportant une réaction spécifique est donnée dans l'équation de Butler-Volmer suivante: [22]

$$i_{\text{reaction}} = i_0 \left\{ \exp\left(-\beta \frac{nF}{RT} \eta_{\text{reaction}}\right) - \exp\left((1-\beta) \frac{nF}{RT} \eta_{\text{reaction}}\right) \right\}$$

Où

i_{reaction} est le courant anodique ou cathodique ;

β est la barrière de transfert de charge (coefficient de symétrie) pour la réaction anodique ou cathodique, généralement proche de 0,5 ;

n est le nombre d'électrons ;

R est la constante des gaz, $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T est la température absolue (K)

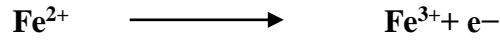
F est 96,485 C/(mol d'électrons)

Exemple

Considérez qu'une électrode de palladium immergée dans une solution contenant des concentrations similaires d'ions (Fe^{3+}) et (Fe^{2+}).

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

Lorsque la réaction est cathodique,



La densité de courant cathodique (i_c) peut être exprimée par une équation:

$$i_{\text{reaction}} = i_c = i_0 \exp\left(-\beta \frac{nF}{RT} \eta_{\text{reaction}}\right)$$

Où

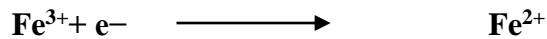
$$\eta_{\text{reaction}} = \eta_c = b_c \log_{10}\left(\frac{i_c}{i_0}\right)$$

Où

b_c est le coefficient de Tafel cathodique décrit dans l'équation suivante.

$$b_c = -2.303 \frac{RT}{\beta nF}$$

Lorsque la réaction est anodique,



La densité de courant cathodique (i_c) peut être exprimée par une équation:

$$i_{\text{reaction}} = i_a = -i_0 \exp\left((1-\beta) \frac{nF}{RT} \eta_{\text{reaction}}\right)$$

Où

$$\eta_a = b_a \log_{10}\left(\frac{|i_a|}{i_0}\right)$$

Où

b_a est le coefficient de Tafel anodique décrit dans l'équation suivante.

$$b_a = 2.303 \times \frac{RT}{\beta nF}$$

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

Remarque

La polarisation d'activation est généralement le facteur de contrôle lors de la corrosion dans les acides forts, car η_{conc} et IR sont relativement petits.

VI.3. La polarisation de concentration

Les réactions d'électrode impliquent à la fois le transfert de masse et de charge à l'interface métal-électrolyte ainsi que le transport de masse (ions et molécules) dans la solution vers et depuis l'interface. La polarisation de concentration est connue comme la composante de polarisation causée par les changements de concentration dans l'environnement adjacent à la surface, comme illustré à la Figure (VI.1) [22].

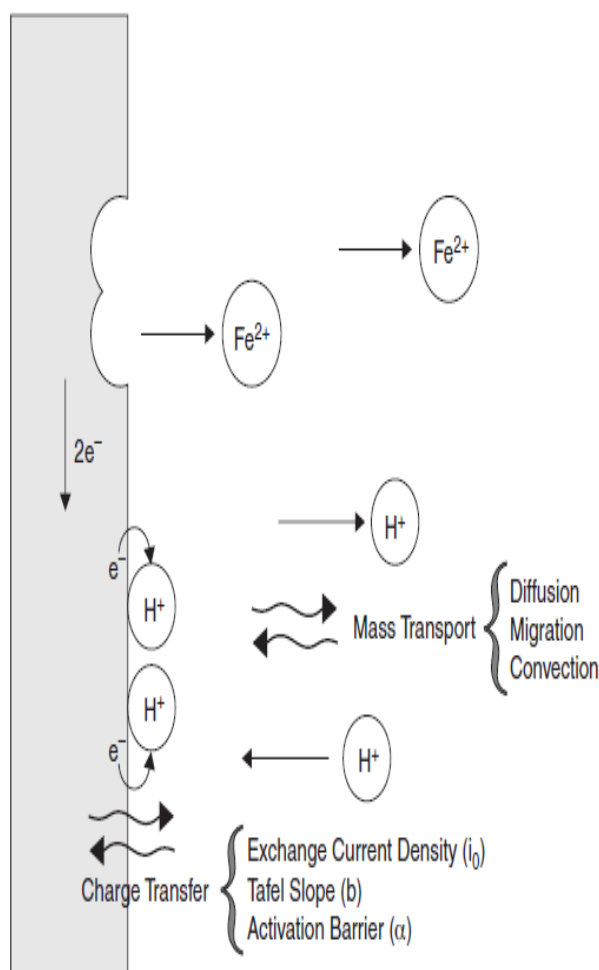


Figure VI.1. Représentation graphique des processus se produisant à une interface électrochimique.

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

Le transport d'une espèce se fait par diffusion. Dans des conditions stationnaires, on peut décrire la diffusion par la première loi de Fick :

$$\phi = -D_o \left(\frac{\delta C_o}{\delta x} \right)$$

Où

ϕ est le flux d'espèce ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) ; D_o est le coefficient de diffusion de l'espèce ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) ; δC_o est le gradient de concentration de l'espèce à travers l'interface entre la surface métallique et l'environnement en vrac (mol cm^{-3}) ; δx est la couche de diffusion de Nernst ou couche diffuse (cm)

Le coefficient de diffusion peut être approximé à l'aide de l'équation qui relie D_o à la viscosité de la solution (μ), à la température absolue et une constante du système A :

$$D_o = \frac{T \cdot A}{\mu}$$

Le profil concentration-distance à la surface de l'électrode approximé par un simple gradient est illustré sur la figure (VI.2) Pour les solutions bien mélangées, la concentration est constante dans la zone de masse ou de convection.

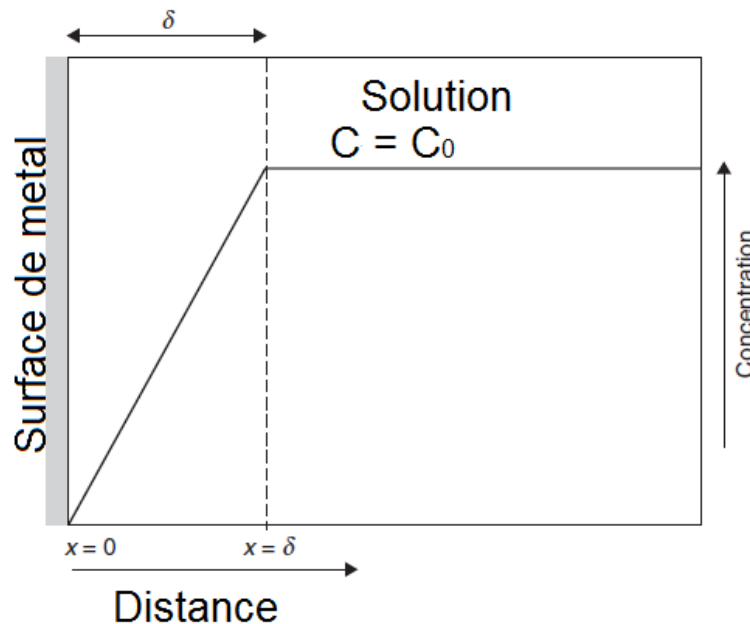


Figure VI.2. Couche de diffusion de Nernst pour une situation de courant limite.

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

A partir de cette figure nous remarquons que, Si $C = C_0$. C'est à dire la couche de diffusion de Nernst associée à cette goutte a une épaisseur spécifique (δ) qui dépend de la nature de la solution dans laquelle elle s'étend. Pour les solutions aqueuses agitées, l'épaisseur de la couche de diffusion varie entre 0,01 et 0,001 mm.

En générale, Pour une espèce chimique qui est consommée par la réaction cathodique à la surface, le gradient de concentration ($\delta CO / \delta x$) est le plus important lorsque la concentration de cette espèce est complètement appauvrie à la surface, c'est-à-dire $C_0 = 0$. Il s'ensuit que le courant cathodique est limité dans cette condition, comme exprimé par l'équation suivante [22]

$$i_c = i_L = -nFD_O \frac{C_O^{\text{bulk}}}{\delta}$$

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{2.303 \times RT}{nF} \log_{10} \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

Exemple

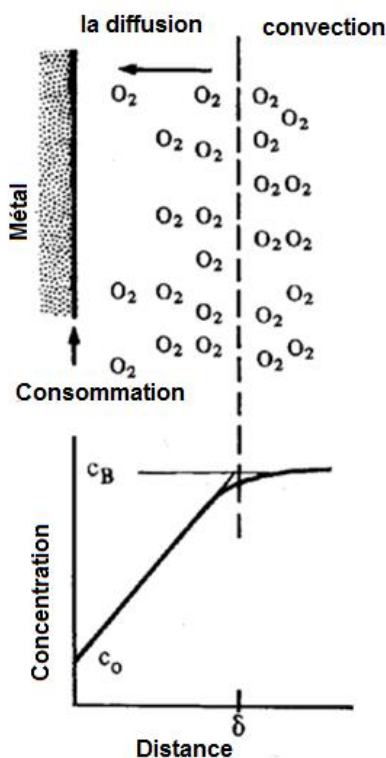


Figure VI.3. Concentration d'oxygène en fonction de la distance à la surface de l'électrode.

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

Si le métal est immergé dans une solution aérée, on peut supposer que la concentration d'O₂ dépend de la distance par rapport à la surface de l'électrode, approximativement comme le montre la figure (VI.3)

Remarque

La polarisation de concentration prédomine généralement lorsque la concentration de l'espèce active est faible ; par exemple, dans les acides dilués ou dans les eaux aérées où le composant actif, l'oxygène dissous, n'est présent qu'à de très faibles niveaux.

VI.4. La chute ohmique (IR)

Les couches superficielles des métaux peuvent avoir une résistance ohmique considérable. C'est par exemple le cas des films d'oxyde sur les aciers inoxydables, l'aluminium, le chrome etc., même si le film est très fin. Lorsqu'un courant I (densité de courant i) traverse le film, nous aurons une chute ohmique, c'est-à-dire une polarisation de résistance exprimée par $\eta = RI = iR$, où R (Ω) est la résistance dans le film sur la surface totale de l'électrode et dans 1 cm^2 de celle-ci, respectivement. La polarisation de la résistance anodique affecte le potentiel sur les surfaces passivées par des oxydes ou d'autres substances. [6, 8]

Remarque

- La chute ohmique deviendra un facteur extrêmement important lors de l'étude des phénomènes de corrosion pour lesquels il existe une nette séparation des sites de corrosion anodique et cathodique, par exemple la corrosion cavernueuse.
- La chute ohmique est également une variable importante dans l'application de méthodes de protection telles que la protection anodique et cathodique qui force un déplacement potentiel de la structure protégée en faisant passer un courant dans l'environnement.

VI.5. Techniques d'évaluation de la corrosion

L'évaluation de la corrosion est la méthode quantitative par la pratique de mesurer la corrosivité des conditions du flux de processus par l'utilisation de "sondes" qui sont insérées dans le flux de processus et qui sont continuellement exposées à l'état du flux de processus [23, 24].

Il existe une grande variété de techniques de mesure de la corrosion, notamment :

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

VI.5.1. Mesure de la perte de masse

Ce type de mesure simple consiste à suivre au cours du temps la variation de masse d'échantillons exposés au milieu corrosif et de mesurer la vitesse de corrosion en fonction du temps. Bien que ces tests soient simples, il n'existe aucun moyen simple d'extrapoler les résultats pour prédire la durée de vie du système à l'étude. De plus, certains processus de corrosion se produisent sans changement de masse significatif (par exemple, corrosion par piqûres, intergranulaire, en général la corrosion localisée), ce qui les rend difficiles à détecter par des méthodes gravimétriques [21, 23]. Le taux de corrosion calculé (C.R) obtenu à partir du graphique $\Delta Wt./(g)$ en fonction du temps/min.

Mesure de la perte de masse.

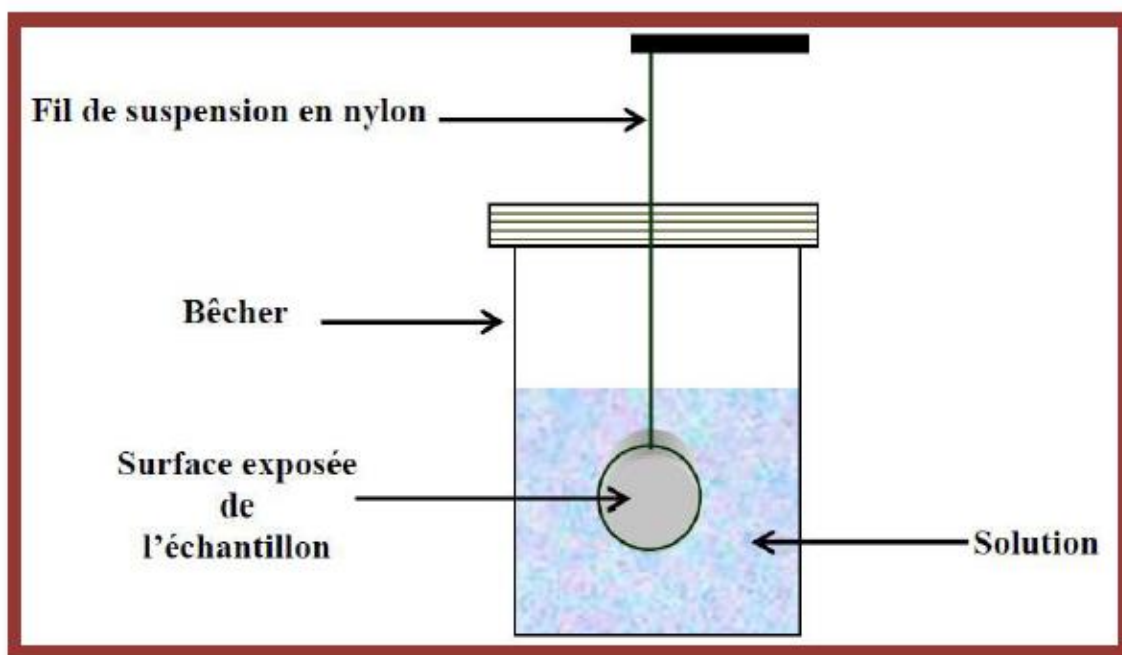


Figure VI.4. Schéma du dispositif expérimental de la masse perdue.

Ce type de mesure simple consiste à suivre au cours du temps la variation de masse d'échantillons exposés au milieu corrosif et de mesurer la vitesse de corrosion en fonction du temps figure (VI.4). Bien que ces tests soient simples, il n'existe aucun moyen simple d'extrapoler les résultats pour prédire la durée de vie du système à l'étude. De plus, certains processus de corrosion se produisent sans changement de masse significatif (par exemple, corrosion par piqûres, inter granulaire, en général la corrosion localisée), ce qui les rend difficiles à détecter par des méthodes gravimétriques [21, 23]. Dans le cas d'une perte de

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

masse Δm au cours d'une durée Δt , on exprime la vitesse de corrosion V_{corr} par la relation suivante.

$$V_{\text{corr}} = \Delta m / \rho \cdot S \cdot \Delta t$$

Où, V_{cor} est la vitesse de corrosion (cm/an) ; $\Delta m = m_i - m_f$ est perte de masse, Δt est le temps d'immersion (an), ρ masse volumique de métal (g/cm^3), S est la surface de l'échantillon (cm^2),

VI.5.2. Méthode thermométrique (Mylius).

La méthode thermométrique (Mylius) est une technique rapide pour l'étude d'une certaine efficacité de protection contre la corrosion. et aussi a utilisé pour déterminer les taux de corrosion. Le principe de cette méthode, en prendre un morceau de métal de surface spécifique est déposé dans un volume défini de solution de corrosion (par exemple de l'acide chlorhydrique) et la variation de la température du système isolé thermiquement est suivie en fonction du temps comme indiqué sur la figure (VI.5). La température s'élève au cours de la réaction pour atteindre une valeur maximale [23, 25].

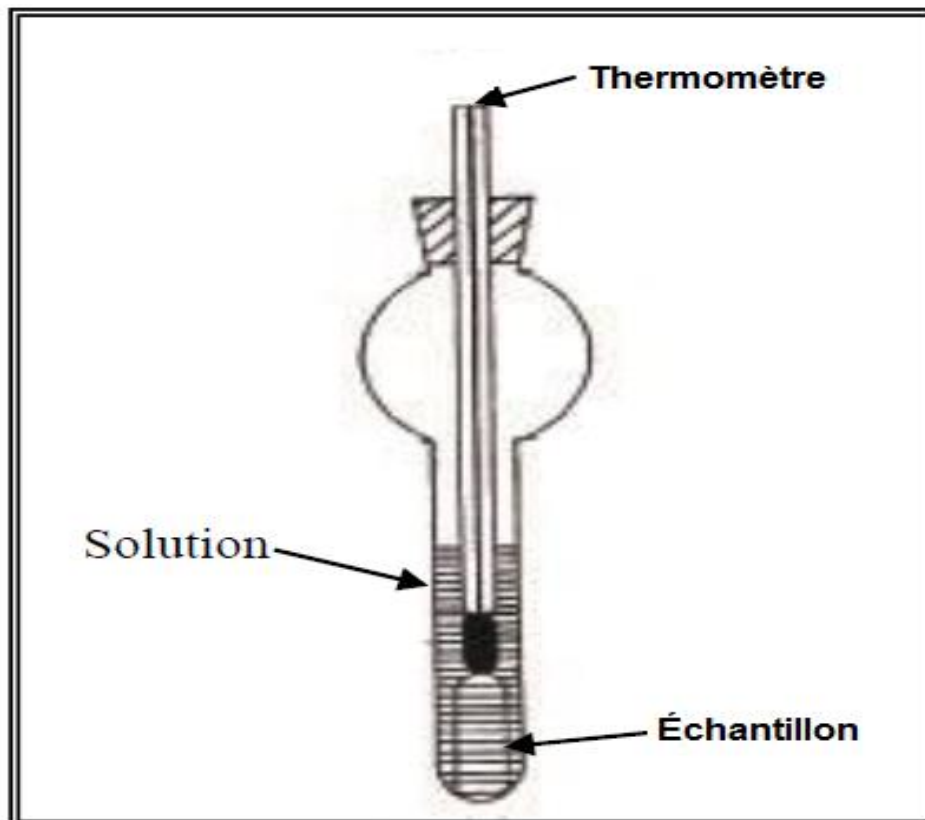


Figure VI.5. Cellule thermométrique (Mylius).

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

Le nombre de réaction N.R. est défini comme:

$$\text{N.R.} = Tm - Ti / t \text{ C}^0 \cdot \text{min}^{-1}$$

Où Tm et Ti sont les températures maximales et initiale respectivement, et t est le temps nécessaire pour atteindre Tm .

VI.5.3. Courbes de polarisation

La polarisation est le changement du potentiel d'une électrode par rapport à la valeur d'équilibre. De telles mesures permettent d'étudier le mécanisme réactionnel et la cinétique du phénomène de corrosion. Cette technique est utile pour dériver les pentes de Tafel β_a et β_c et la résistance de polarisation R_p . La polarisation linéaire (PL), comme le montre schématiquement la figure (VI.6) couvre à la fois les portions anodique et cathodique de la courbe de potentiel E en fonction de la densité de courant i . Maintenant, i_a , i_c et R_p peuvent être définis en manipulant l'équation pour donner l'anode (i_a) et les densités de courant cathodique (i_c)

$$i = i_o \left\{ \exp \left[\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right]_f - \exp \left[-\frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right]_r \right\}$$

$$i_a = i_o \exp \left[\frac{\alpha z F \eta_a}{RT} \right] \quad (\text{for } i_a \gg i_c, \eta_a \gg \eta_c)$$

$$i_c = -i_o \exp \left[-\frac{(1 - \alpha) z F \eta_c}{RT} \right] \quad (\text{for } i_c \gg i_a, \eta_c \gg \eta_a)$$

Et aussi les surtensions sont

$$\eta_a = \beta_a \log \left(\frac{i_a}{i_o} \right)$$

$$\eta_c = -|\beta_c| \log \left(\frac{i_c}{i_o} \right)$$

Les droites de Tafel sont

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{\alpha zF} = \frac{(1 - \alpha) \beta_c}{\alpha}$$

$$\beta_c = \frac{2.303RT}{(1 - \alpha) zF} = \frac{\alpha \beta_a}{(1 - \alpha)}$$

Où α est le coefficient de symétrie (les pentes de Tafel).

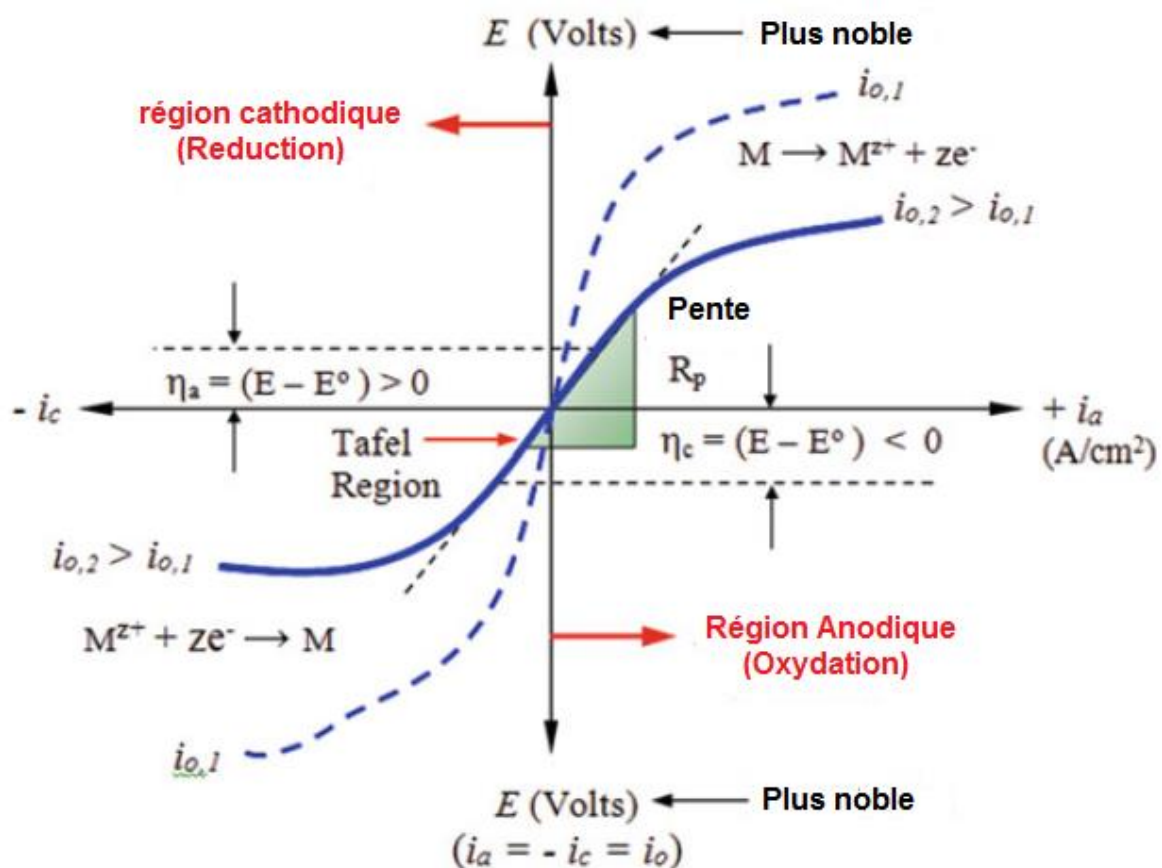


Figure VI.6. Courbes schématiques de polarisation linéaire pour deux densités de courant d'échange différentes. Les surtensions anodique et cathodique et la pente sont les paramètres de polarisation

Cette technique permet la détermination de i_{corr} en utilisant une gamme de potentiel ± 10 mV à partir du potentiel de corrosion E_{corr} [23, 26]. Avant de déterminer i_{corr} , la

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

résistance de polarisation R_p est estimée à partir de la pente linéaire de la courbe représentée sur la figure (VI.6) [8] et l'équation suivante :

$$R_p = \frac{dE}{di} = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\eta}{\Delta i}$$

Les mesures de R_p incluent à la fois la résistance de polarisation réelle (R_a) et la résistance de solution (R_s).

$$R_p = R_a + R_s$$

La relation linéaire simple qui définit la densité de courant de corrosion est de la forme [23, 27, 28,]

$$i_{corr} = \frac{\beta}{R_p}$$
$$\beta = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2.303 (\beta_a + |\beta_c|)}$$

VI.5.5. La méthode d'extrapolation des droites de Tafel

La méthode d'extrapolation Tafel peut être utilisée pour déterminer la vitesse de corrosion d'un métal lorsque la dissolution métallique est sous contrôle d'activation. Elle prend en compte les parties linéaires des courbes anodique et cathodique pour déterminer R_p . En générale cette méthode implique la détermination des pentes de Tafel β_a et β_c ainsi que E_{corr} et i_{corr} à partir d'une seule courbe de polarisation comme le montre la figure (VI.7) [23].

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

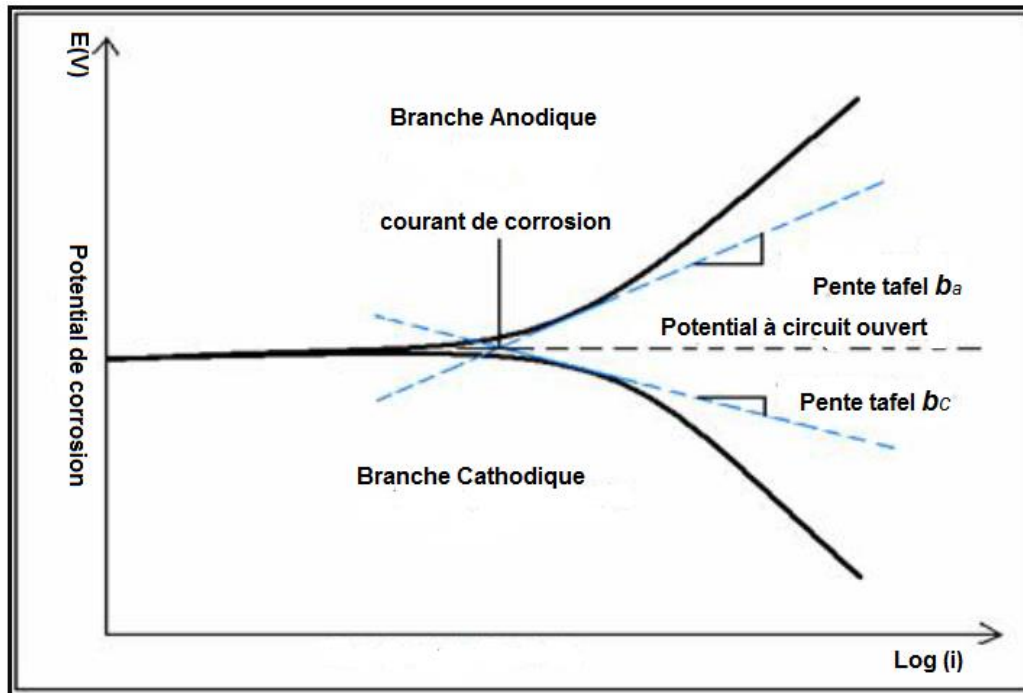


Figure VI.7. Diagramme de polarisation de Tafel.[23]

Exemple

Lorsque des lames d'un métal (fer) sont plongées dans des solutions de HCl de différentes concentrations. La figure (VI.8) montre les courbes expérimentales de polarisation anodique et cathodique. Ces courbes ont été obtenues après avoir obtenu au préalable un potentiel en circuit ouvert en régime permanent. S'il existe une région de Tafel bien définie, comme dans la figure (VI.7), les régions de Tafel anodique et cathodique peuvent être extrapolées jusqu'à une surtension nulle. L'intersection des pentes anodique et cathodique de Tafel donne le potentiel de corrosion E_{corr} et la densité de courant de corrosion i_{corr} , comme indiqué sur la figure (VI.7).

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

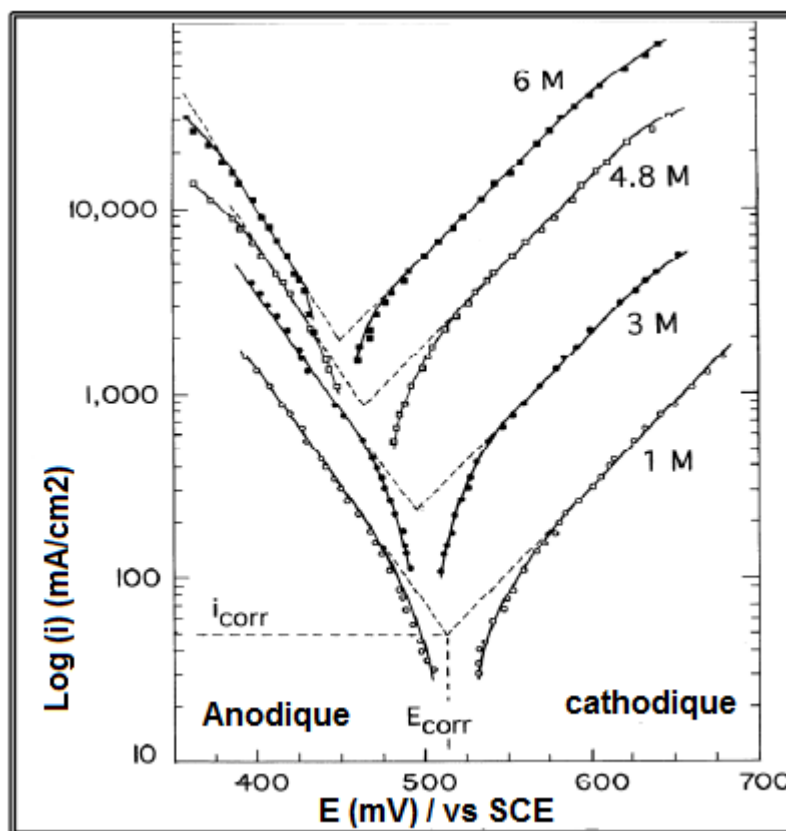


Figure VI.8. Courbes expérimentales de polarisation pour le fer immergé dans l'acide chlorhydrique de différentes concentrations. [23]

VI.5.6. Méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Les méthodes et les techniques précédentes présentent l'inconvénient de négliger certains composants caractéristiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe. C'est le cas en particulier des termes capacitifs ou selfiques de la double couche électrochimique, d'autre part, ni la méthode de Tafel, ni celle de Stern et Geary ne permettent de déterminer directement la contribution de la résistance de la solution à l'évolution des courants de corrosion.

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est très utile pour caractériser un comportement de corrosion d'électrode. L'utilité de cette méthode permet l'analyse des données d'impédance du courant alternatif (AC), qui est basée sur la modélisation d'un processus de corrosion par un circuit électrique. La technique EIS est basée sur une réponse transitoire d'un circuit équivalent pour une interface électrode/solution. La réponse peut être analysée par des fonctions de transfert en raison d'une excitation potentielle

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

de faible amplitude appliquée à des signaux ou des vitesses de balayage variables. À son tour, l'excitation potentielle donne une réponse actuelle et vice

Verset. Dans les méthodes d'impédance, une perturbation sinusoïdale de faible amplitude est utilisée sur un système corrosif modélisé comme un circuit équivalent (Figure VI.10) pour déterminer le mécanisme de corrosion et la résistance de polarisation.

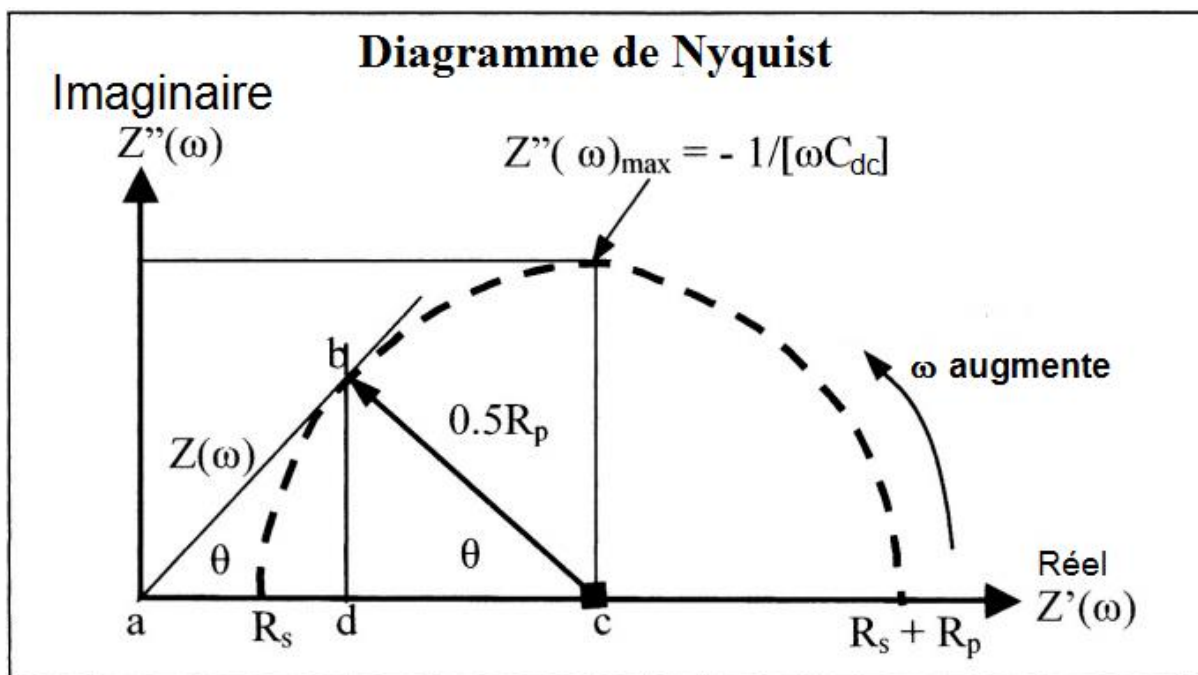


Figure VI.9. Diagramme d'impédance de Nyquist idéal pour le circuit électrochimique. [22]

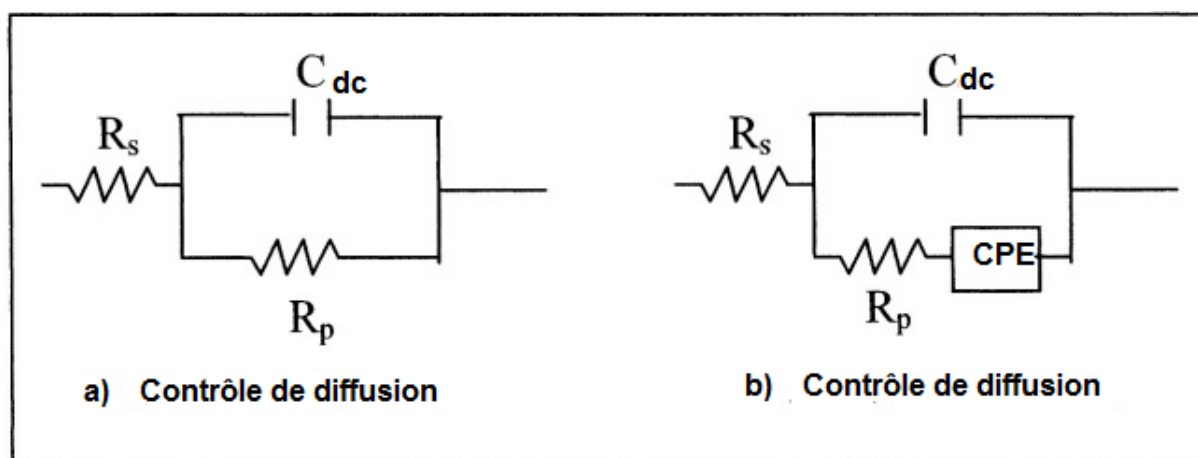


Figure VI. 10. Schéma circuit équivalent [22]

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

Exemple

VI.5.6.1. Cas de transfert de charge

La figure (VI. 10) montre les tracés de Nyquist d'un acier AISI 1030 immergé dans de l'acide phosphorique (H_3PO_4) contenant du butanol et du Thiosemicarbone (TSC) à température ambiante. Ces données concernent un mécanisme de contrôle de charge avec et sans l'inhibiteur de TSC [22, 29]. Remarquez à partir de cette figure que les demi-cercles d'impédance de Nyquist augmentent avec l'augmentation du contenu de l'inhibiteur de TSC. Cela implique que la résistance de polarisation R_p augmente également avec les ajouts de cet inhibiteur, qui à son tour, diminue la vitesse de corrosion (V_{corr}) comme indiqué dans le tableau (VI.1)

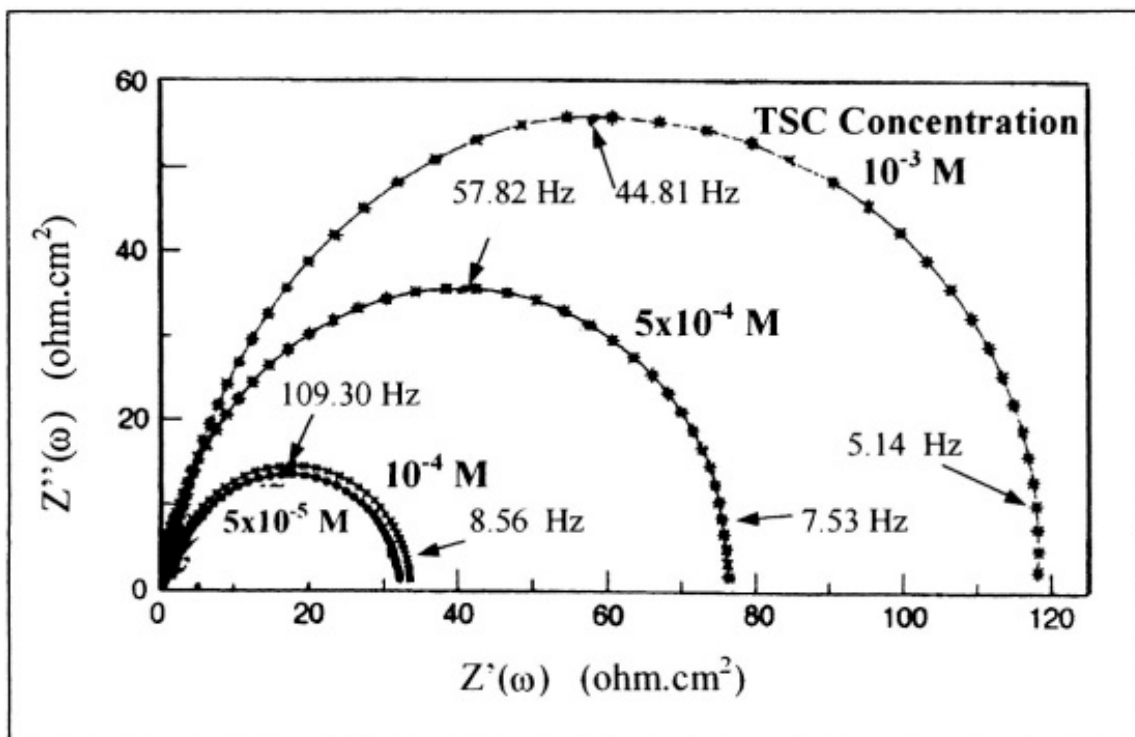


Figure VI. 11. Diagrammes de Nyquist expérimentaux pour l'acier AISI 1030 dans 35% H_3PO_4 + 6% butanol + inhibiteur de TSC à température ambiante. [22, 29].

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

De plus, la capacité double couche C_{dl} peut être calculée en utilisant l'expression suivante [22, 30]

$$f(-Z_{\max}) = \frac{1}{2\pi R_{ct} C_{dl}}$$

Le tableau 3.3 donne des données expérimentales pertinentes extraites du tracé complexe de Nyquist expliqué à la figure (VI.11).

Tableau VI.1. Impédance électrochimique de l'acier AISI 1030

TSC ($\times 10^{-4} M$)	R_p ($Ohm cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	C_R (mm/y)
0	4.80	130.80	63.25
0.10	14.50	121.00	20.85
0.50	31.30	77.49	9.65
1.00	33.50	74.08	9.02
5.00	77.90	45.45	3.89
10.00	119.50	39.11	2.52

VI.5.6.2. Cas de diffusion

Lorsqu'un processus électrochimique est contrôlé par diffusion ou adsorption par film, le système électrochimique peut être modélisé à l'aide du circuit idéal. Dans ce cas, une impédance de diffusion est incluse dans la série de circuits et elle est connue sous le nom d'impédance de Warburg. Notez que et sont connectés en série. Un graphique de Nyquist-Warburg idéal est illustré à la figure (VI.12)

Chapitre VI Cinétique des réactions de corrosion

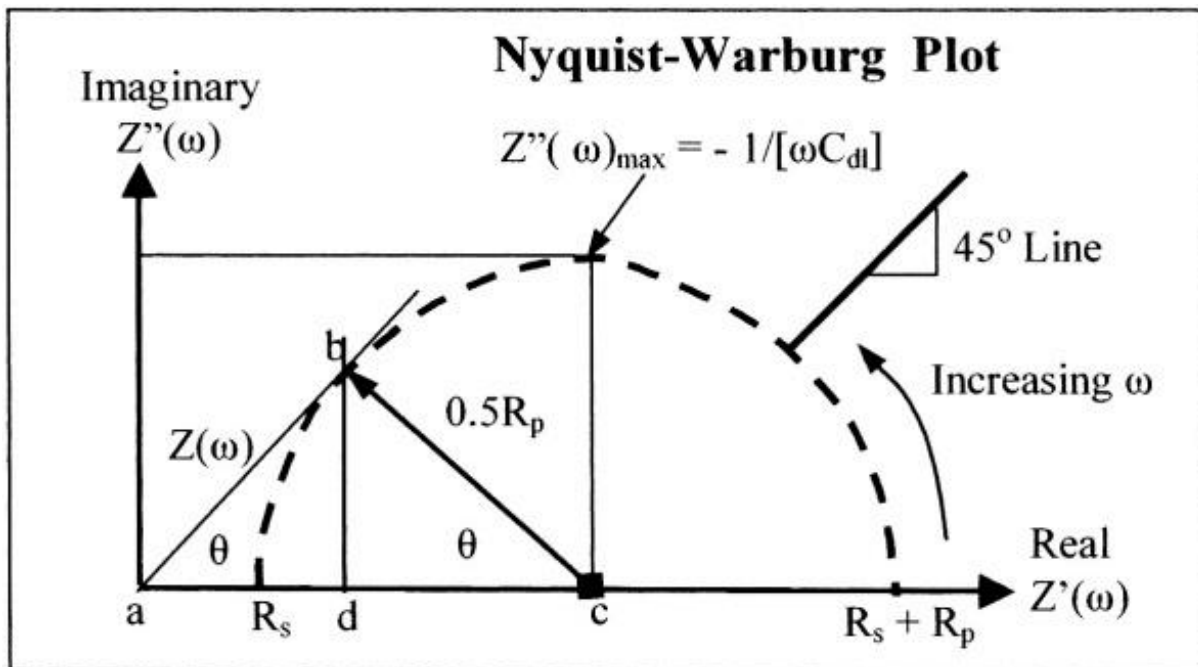


Figure VI.12. Schéma Nyquist- Warburg Plot contrôle de diffusion

Chapitre VII

La passivité et rupture de la passivité

VII. La passivation

La passivation est une réduction électrochimique qui se produit sur une interface métal-solution. Le produit de réduction résultant est un film solide d'un composé d'oxyde métallique ayant une réaction stœchiométrique basée sur le métal corrodé qui protège le métal contre une oxydation supplémentaire et dont l'épaisseur varie de 1nm à 10 nm [15,31].

La passivité peut être caractérisée par des courbes de polarisation, qui ont des régions électrochimiques significatives de signification physique diverse. si un métal s'oxyde ; donc il existe suffisamment de cations en solution pour réagir avec l'oxygène dissous pour former un film d'oxyde sur la surface de l'électrode. Ce phénomène électrochimique est connu sous le nom de passivation et la passivité est également définie qualitativement par la facilité ou la rapidité de passivation d'une électrode.

Il existe de nombreux exemples notables de résistance à la corrosion par passivation ou passivité :

- Métaux de faible noblesse tels que l'aluminium, le chrome, le titane, le zirconium, le tantale, les aciers inoxydables et autres aciers fortement alliés résistants à de nombreux environnements agressifs.
- Fer dans l'acide sulfurique concentré mais pas dans l'acide sulfurique dilué
- Titane dans les acides sulfurique ou chlorhydrique sans oxygène mais pas dans les acides aérés
- Le plomb dans l'acide sulfurique dilué mais pas dans l'acide sulfurique concentré ; dans l'eau du robinet mais pas dans l'eau distillée
- Aluminium et acier inoxydable dans l'acide nitrique, mais pas dans l'acide chlorhydrique ; c'est l'inverse pour l'argent
- Acier au carbone dans le béton mais pas dans le plâtre (gypse)
- Aluminium ou plomb dans le plâtre, mais pas dans le béton.

Un métal qui présente une passivité est thermodynamiquement instable dans l'intervalle de potentiel indépendant ou presque indépendant du courant ou de la densité de courant. Cela signifie que le métal est instable à l'état passif car une légère perturbation peut augmenter le potentiel passif jusqu'à ou au-dessus du potentiel de piqûre provoquant la rupture du film.

Chapitre VII

La passivité et rupture de la passivité

De plus, la passivité chimique est un état lié aux réactions cathodiques à la surface du métal, tandis que la passivité électrochimique dépend d'un potentiel anodique externe pour forcer les réactions cathodiques à se produire [16, 32].

La figure (VII. 1) montre une courbe de polarisation illustrant les détails des paramètres idéaux qui peuvent être déterminés à partir de ce type de courbe.

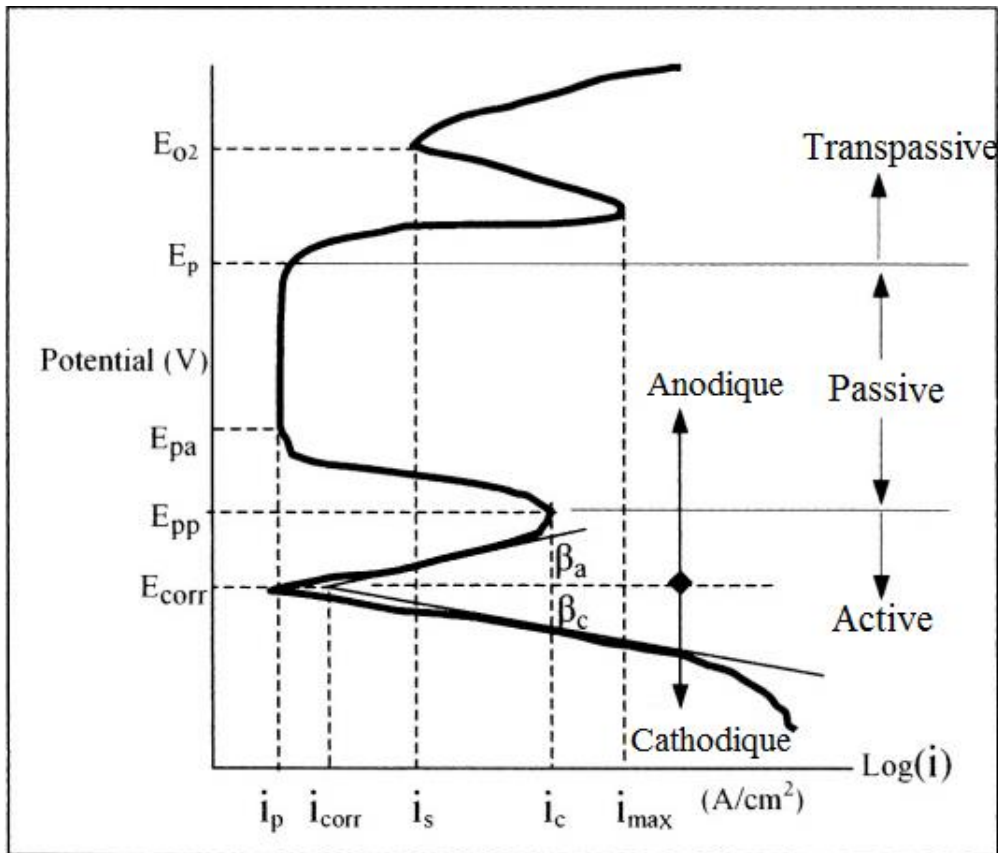


Figure VII.1. Diagramme de polarisation généralisé montrant diverses régions potentielles d'un métal passivable.

VII.2. Différence entre la passivation et la passivité

La passivation est une formation de couches à la surface du métal et l'épaisseur de ces couches est d'ordre de quelques dizaines de micromètres; lorsque la propriété de protection de ces couches conduit à un arrêt pratique de la corrosion, cette condition est appelée passivité. Concrètement, tandis que la passivité se produit lorsque la couche est beaucoup plus fine, de l'ordre du nanomètre. Dans le cas de la passivité, la couche est appelée film passif.

Chapitre VII

La passivité et rupture de la passivité

VII.3. Mécanismes de formation de film

Il y a deux mécanismes de formation des films sur la surface métalliques a savoir :

- ✓ Le premier mécanisme (passivation par précipitation de produits de corrosion insolubles ou directement à la suite de la réaction anodique) concerne les métaux de comportement cinétique électrochimique normal à intermédiaire et donne naissance à des couches épaisses, caractérisées par une certaine porosité, une structure cristallographique définie et une mauvaise conductivité.

Exemple :

- Plomb dans l'acide sulfurique qui forme spontanément une couche de sulfate de plomb ou de dioxyde de plomb.
- Argent dans des solutions contenant du chlorure qui forme une couche de chlorure d'argent.
- Cuivre ou bronze exposés à l'atmosphère qui forment une couche basique de carbonate de cuivre; de même, lorsqu'il est exposé à l'eau de mer, la formation d'oxychlorure de cuivre se produit.

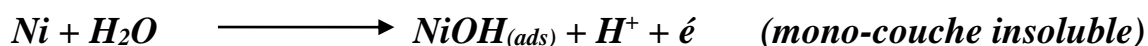
Les propriétés d'adhérence et de protection des films dépendent à la fois de la composition du métal et de l'électrolyte ainsi que de la compatibilité avec d'autres dépôts en formation.

- ✓ Le deuxième mécanisme (passivité). Il affecte les métaux de transition tels que Fe, Cr, Mo, W, Ti, Zr et les alliages comme les aciers inoxydables. La passivité se compose d'une couche monoatomique d'oxygène adsorbé; le second proposait la formation d'un film d'oxyde métallique. Les films passifs sont une couche de type oxyde, de 3 à 5 nm d'épaisseur, avec des propriétés semi-conductrices.

Exemple,

Les aciers inoxydables, qui contiennent au minimum 12 % de chrome, il y a un enrichissement en chrome pour former un film passif, composé principalement d'oxyde de chrome (Cr₂O₃).

Film d'oxyde de nickel passif peut se former à travers plusieurs étapes de réaction sur la surface du métal.



Chapitre VII

La passivité et rupture de la passivité



L'anodisation peut provoquer l'épaississement de certains oxydes métalliques, sur lequel l'épaisseur du film d'oxyde peut être de 20 à 30 μm , comme dans le cas de l'Aluminium.

VII.4. Paramètres liés à la passivité

Le comportement de passivation et de passivité d'un métal dépend d'un certain nombre de paramètres. Ces paramètres sont :

- Densité de courant de passivation critique, i_{cp} ; la tendance à la passivation augmente à mesure que la densité de courant de passivation critique diminue.
- Densité de courant de passivité, i_p ; la passivité est plus stable à mesure que la densité de courant de passivité diminue et que l'intervalle de passivité s'élargit.
- Potentiel de passivation primaire, E_{pp}
- Potentiel de passivité, E_p
- Potentiel de transpassivité, E_{tr} (ou potentiel de piqûre, E_{pit})
- Intervalle de passivité ($E_{tr} - E_p$), qui définit l'extension de la passivité.
- Composition du métal.
- Environnementales, telles que la température, l'acidité et la concentration en chlorure.

VII.5. Métaux actifs-passifs

Le comportement à la corrosion distinct d'un métal actif-passif est constitué de quatre zones sont illustrées à la figure :

- ✓ $E < E_{eq}$, Immunité. Le métal ne corrode pas.
- ✓ $E_{eq} < E < E_p$, Activité. Le métal se dissout. Où, E_{pp} est le potentiel de passivation primaire, i_{cp} , appelé densité de courant de passivation critique et E_p est le potentiel de passivité.
- ✓ $E_p < E < E_{tr}$, Passivité. Le métal est passif. Où E_{tr} est le potentiel de transpassivité ou le potentiel de dégagement d'oxygène ou le potentiel de piqûre, E_{pit} . La vitesse de dissolution correspond à la densité de courant de passivité, i_p .

Chapitre VII

La passivité et rupture de la passivité

- ✓ $E > E_{pit}$ Des ruptures locales du film passif et une corrosion localisée peuvent initier, par exemple, Dans les environnements contenant des chlorures oxydants.
- ✓ $E > E_{tr}$. Transpassivité ou dégagement d'oxygène. Dans cette zone, des processus anodiques nobles ont lieu, tels que le dégagement d'oxygène ou la production d'ions à haute valence comme le chromate et le bichromate ($Cr_2O_3 + 5H_2O \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 10H^+ + 6e^-$).

Remarque

Si le film passif est isolant, électronique et ionique. Par conséquent, le film passif peut croître, atteignant des potentiels très élevés (nobles), par exemple, le titane, des films très épais peuvent être obtenus à 100-200 V dans certains électrolytes, donnant lieu à un nouveau phénomène produit par la perforation du film (oxydation par étincelle anodique).

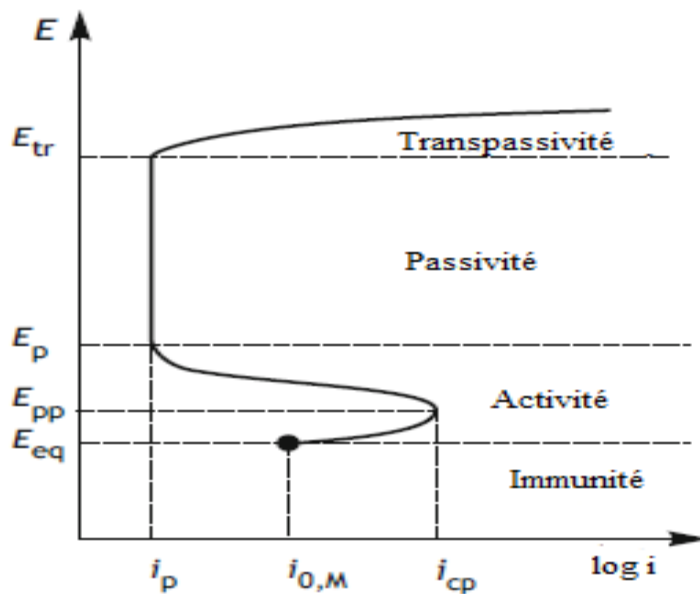


Figure VII.2. Caractéristique anodique d'un métal actif-passif

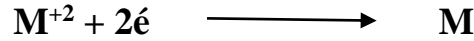
VII.6. La thermodynamique de la passivité

L'équation de Nernst peut être généralisée en étapes de réaction simples pour la formation d'un film d'oxyde. D'où,

Chapitre VII

La passivité et rupture de la passivité

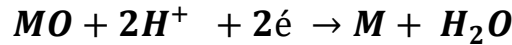
Réduction de métal



$$E_{(M^{+2}|M)} = E_M^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M]}{[M^{+2}]}$$

$$E_{(M^{+2}|M)} = E_M^0 - \frac{RT}{nF} \ln [M^{+2}]$$

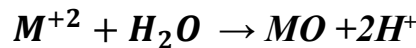
Réduction des oxydes métalliques



$$E_{(MO|M)} = E_{MO/M}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M][H_2O]}{[MO][H^+]^2}$$

$$E_{(MO|M)} = E_{MO/M}^0 + \frac{2RT}{nF} \ln [H^+]^2$$

Formation d'oxyde métallique



$$E_{(M^{+2}|MO)} = E_{(M^{+2}|MO)}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[MO][H^+]^2}{[M^{+2}][H_2O]}$$

$$E_{(M^{+2}|MO)} = E_{(M^{+2}|MO)}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[H^+]^2}{[M^{+2}]}$$

VII.7. La cinétique de passivation

La cinétique de passivation est caractérisée par la loi de Faraday pour déterminer le taux de formation du film. Selon l'équation suivante.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{i_p A_w}{n F \rho}$$

Chapitre VII

La passivité et rupture de la passivité

Où

x = Épaisseur du film (cm) ; $\frac{dx}{dt}$ = Vitesse de formation du film (cm/s) ; i_p = densité de courant passif (A/cm²) ; A_w Modèle monocristallin sans défaut ; n = Valence ; F = 96 500 C/mol (A.s/mol) ; ρ = Densité du métal (g/cm³)

Le taux de formation du film est lié à la diffusion des lacunes et il est supposé obéir à l'équation d'Arrhenius, alors le taux de croissance du film est décrit par les densités de courant direct/inverse à l'équilibre.

$$i_d = i_i = \alpha n F e^{\frac{Q}{RT}}$$

Où

i_d = densité de courant direct ; i_i = densité de courant inverse ; α = Constante de vitesse (mol/s) ; Q = Énergie d'activation ((J/mol) ; R = Constante des gaz = 8,314 J/mol.°K ; T = Température absolue (°K) ; n = Valence

S'il existe un champ électrique linéaire à travers le film, alors les densités de courant direct et inverse deviennent, respectivement.

$$i_d = \alpha n F e^{\frac{(-Q - \frac{nFL\eta}{x})}{RT}}$$

$$i_i = \alpha n F e^{\frac{(-Q + \frac{nFL\eta}{x})}{RT}}$$

Où

L = Distance de la surface de l'électrode à laquelle une chute de potentiel existe dans l'électrolyte, $\frac{nFL\eta}{x}$ = Barrière énergétique due à une surtension.

VII.8. Propriétés d'un film passif

Chapitre VII

La passivité et rupture de la passivité

Les propriétés caractérisant un film d'oxyde de passivation typique sont :

- 1) Les films passifs peuvent être cristallins ou amorphes, isolants ou conducteurs (ioniques ou électroniques). Par exemple, l'oxyde d'aluminium est un bon isolant et isole le métal de l'électrolyte ; à l'inverse, les films passifs formés sur le fer en solution alcaline, ainsi que sur le chrome, le nickel et les aciers inoxydables ont une conductivité électronique élevée. Ainsi, ils accueillent facilement le processus cathodique, comme par exemple la réduction de l'oxygène.
- 2) Une faible conductivité ionique et une faible solubilité. Par ce que l'oxyde empêche la dissolution anodique. Cependant, il existe une dissolution lente correspondant à la densité de courant passive i_p . Les couches des films passifs peuvent être divisées en trois groupes principaux :
 - A. Des films qui entravent efficacement la dissolution anodique, mais pas la réaction cathodique. exemples, des films passifs typiques sur Fe, Ni, Cr et leurs alliages. Réactions cathodiques, par ex. réduction de l'oxygène, peut se produire sur la face externe du film car le transfert d'électrons à travers le film est autorisé.
 - B. Films qui gênent dans une large mesure à la fois la réaction anodique et la réaction cathodique. exemple, les films d'oxyde de passivation sur aluminium qui présentent une résistance élevée au transfert d'électrons. Dans les oxydes naturels sur aluminium, il existe cependant un grand nombre de défauts qui permettent une certaine conductance électronique et une activité cathodique.
 - C. Des dépôts qui réduisent à la fois les réactions anodiques et cathodiques, mais pas suffisamment pour donner une passivité efficace. Ce groupe comprend les couches superficielles poreuses – par ex. rouille et sels – déposés à partir de la solution lorsque le produit de solubilité réel est dépassé. La réaction de réduction de l'oxygène est supposée se produire sur le métal au fond des pores, et elle est plus ou moins entravée par la résistance du dépôt à la diffusion de l'oxygène. En même temps, les pores permettent la réaction anodique, mais celle-ci est aussi plus ou moins entravée à cause du dépôt.
- 3) La composition des électrolytes influence la croissance du film : par exemple, les halogènes empêchent la formation d'oxydes, les rendant défectueux, d'autres anions

Chapitre VII

La passivité et rupture de la passivité

qui produisent des produits insolubles favorisent la passivité (par exemple les phosphates).

- 4) Potentiel et pH déterminent le champ dans lequel les films se forment, comme le montre le diagramme de Pourbaix. Par exemple, le fer se corrode dans le plâtre de gypse ($\text{pH} < 7$) et passive dans le béton ($\text{pH} > 13$) ; pour le plomb c'est l'inverse puisqu'il se passive à $\text{pH} 7$ et se dissout à $\text{pH} 13$, comme c'est le cas pour les métaux amphotères.
- 5) un film passif doit avoir une résistance mécanique et une adhérence au métal suffisantes pour éviter la fissuration, l'usure et le décollement.[8]

VII.9. Rupture des films passifs

Les films passifs peuvent être détruits mécaniquement, chimiquement, électrochimiquement ou en sapant le film [8, 33].

- a) La rupture mécanique se produit par la formation de fissures sous la déformation du matériau, ou par l'usure due à la vitesse d'écoulement élevée du liquide, des particules solides ou des composants touchant la surface.
- b) La destruction chimique se produit par dissolution directe du film. L'oxyde a une certaine solubilité également à l'état passif. Par changement de pH , ou augmentation de la température ou de la concentration d'espèces agressives, la solubilité peut être si élevée que la passivité disparaît complètement ou dans une certaine mesure.
- c) La destruction électrochimique se produit par des changements potentiels de la région passive. Cela peut se produire en abaissant le potentiel de la région active, ou en l'augmentant jusqu'à la région transpassive, par exemple pour Fe en milieu moyennement alcalin, un oxyde passif peut être réduit en d'autres oxydes ou à l'état métallique.

Référence bibliographique

- [1] Corrosion and degradation materials /C_h_a_p_t_e_r_16_
<https://www.academia.edu/28988512>
- [2] Charlie Chong, CMM NDT Services Inspector Knowledge Series 03-0
Descriptive approach-Corrosion Basic, Corrosion Science
- [3] L.S. Van Delinder, Ed., Corrosion Basics--An Introduction, National Association
of Corrosion Engineers, 1984.
- [4] Rana Afif Majed Anae, Preparation of Ternary Carbides (V₂AlC and Cr₂AlC)
and Investigation Their Corrosion Resistance in Different Media, thesis,
University of Technology, Iraq, July 2014
- [5] Pedferri, Pietro (2018). Corrosion Science and Engineering, [Engineering
Materials],2018
- [6] Pierre R. Roberge, Corrosion Engineering Principles and Practice, McGraw-Hill
Companies, 2008
- [7] Hakim BENSABRA, Cours de Corrosion et Protection des Métaux, Université
de JIJEL 2016
- [8] Einar Bardal, Corrosion and Protection, Engineering Materials and Processes,
Springer, 2003.
- [9] Metal properties, Characteristics, USES, AND CODES, Edition 7 US Army
repair shop technician warrant officer advanced correspondence course
- [10] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combarade « Métallurgie du minerai au
matériau », Edition Masson, (1998).
- [11] W. A. Helmholtz, physic. Tech. Reichsantalt I, Vol. **925** (1879)
- [12] D. L. Chapman, Philosophical Magazine Series 6, Vol. **25**,148 (1913)
- [13] H.O. Stern, Electrochemical. Vol. **30** (1924)
- [14] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemica Methods: Fundamentals and
Applications, 2nd edn.,Chaps. 1 and 2 (Wiley, New York, 2001).
- [15] Nestor Perez, Electrochemistry and Corrosion Science, Second Edition, Springer
International Publishing Switzerland (2016).
- [16] D.W. Ball, Physical Chemistry, Chap. 8 (Brooks/Cole, a division of Thomson
Learning, Inc., Pacific Grove, United States, 2003).
- [17] V.S. Bagotsky, Fundamentals of Electrochemistry, 2nd edn., Chaps. 2–3 (Wiley,
New Jersey, (2006).
- [18] D.M. Kolb, G.E. Engelmann, J.C. Ziegler, On the unusual electrochemical

Référence bibliographique

- stability of nanofabricated copper clusters. *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**(6), 1123–1125 (2000)
- [19] Criss CM, Cobble JW. The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. *Journal of the American Chemical Society* 1964; 86: 5385–93.
- [20] Pierre R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Companies, 2000.
- [21] Lekmine Farid, Etude de l'efficacité inhibitrice des composés cycliques soufrés dans des milieux acides sur des dépôts composites élaborés par voie électrolytique, thèse doctorat, université Biskra, 2021.
- [22] Nestor Perez, *Electrochemistry and Corrosion Science, ELECTROCHEMISTRY AND CORROSION science*, Department of Mechanical Engineering University of Puerto Rico, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 2014.
- [23] Haider Abdulkareem Yousif, *Corrosion and Corrosion Protection Studies of Carbon Steel alloy in Seawater using; Zirconia, Silicon Carbide and Alumina Nanoparticles*, Thèse, University of Baghdad College of Science, 2014.
- [24] "Introduction to Corrosion Monitoring", Metal Samples Company, <http://www.alspi.com/corrosion-intro>.
- [25] Ismail A., El-Kot A., **1991**, "An insight into further limitation of use of thermometric method for determination of corrosion inhibition efficiency of Zn in Hydrochloric acid solution", *Asian journal chemistry*, Vol.3, No.4, pp.432-439.
- [26] Smyth C., **1955**, "Dielectric Behavior and Structure", Chapter 1 and 2, McGraw-Hill, New York, NY.
- [27] Mc Cafferty E., Parvdic V., and Zettlemyer A., "Modern Aspects of Electrochemistry", *Transactions of the Faraday Society*, Vol.66. 1970.
- [28] Zaki A., "Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control", Elsevier Science & Technology Books, Vol.90, 2006.
- [29] E. Khamis, M.A. Ameer, N.M. Al-Andis, and G. Al-Senani. *Corrosion*, Vol. 56, 2, 127(2000).
- [30] O.C. Ho, D. Raistrick, and R.A. Huggins, *Electrochem. Acta*, 127 (1980) 343.
- [31] U.R. Evans, *The Corrosion and Oxidation of Metals* (Arnold, London, 1961).
- [32] G.T. Burstein, "Passivity and Localized Corrosion," in *Corrosion*, Vol. 1, *Metal/Environment Reactions*, third edition, Edited by L.L. Shreir, R.A. Jarman, and G.T. Burstein, Butterworth-Heinemann, New York, USA, 1:119-1:147

Référence bibliographique

(1994).

- [33] Shreir LL, Jarman RA, Burstein GT. Corrosion, Vol. 1, 3rd Ed.
Oxford:Butterworth-Heinemann, 1994.

Intitulé du Master : Physique des matériaux

Semestre : 3

Intitulé de l'UE : UEF 1

Intitulé de la matière : Corrosion des métaux

Crédits : 6

Coefficients : 3

Objectifs de l'enseignement :

Ce cours avait pour objectif de présenter les concepts nécessaires à la compréhension des phénomènes de corrosion et de passivité des alliages métalliques.

Connaissances préalables recommandées :

Technologie des matériaux 1, Thermodynamique.

Contenu de la matière :

Les phénomènes de corrosion

Propriétés des métaux

Propriétés de l'eau

Interaction métal-eau

Nature électrochimique des phénomènes de corrosion

Thermodynamique des réactions électrochimiques

Cinétique des réactions de corrosion

Effets galvaniques

Passivité et rupture de la passivité

Mode d'évaluation :

Examen final : 67%

Contrôle continu : 33%

Références :

La corrosion des métaux, Bernard Baroux, Dunod 2014.

Métallurgie générale, J. Benard, M. Michel, Edition Masson

Physique de l'état solide, Charles Kittel, Dunod, 7ème édition, 1998.

Précis de métallurgie, Élaboration, normalisation, J. Barralis, G. Maeder, Collection

Université Abbes Laghrour- Khenchela
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : Science de la matière

Corrosion des métaux

Notes de cours rédigées par :
Lekmine Farid

Pour les étudiants de deuxième année Master
Option : Physique des Matériaux