

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique.

Université Abbes Laghrour Khenchela
Faculté de sciences et de la technologie
Département de Génie Mécanique



NOTIONS PRATIQUES SUR LA CORROSION.

SUPPORT DE COURS ET TRAVAUX PRATIQUES
3^e Licence LMD – Génie des Matériaux.

Présenté par

Laala GHELANI

Maître de Conférences classe B.

Année universitaire : 2018 / 2019

TABLE DE MATIERES

Introduction Générale	1
Chapitre I : Etude des aspects fondamentaux de la corrosion.	3
I.1. Généralités sur le phénomène de corrosion	4
I.1.1. Définition de la corrosion	4
I.1.2. Importance économique de la corrosion	4
I.2. Processus de la corrosion	5
I.2.1. Corrosion chimique	5
I.2.2. Corrosion électrochimique	5
I.2.3. Corrosion biochimique	6
I.2.4. Corrosion – érosion	6
I.3. Causes de corrosion	6
I.3.1. Diagramme énergétique	6
I.4. Facteurs déterminants les phénomènes de corrosion	7
I.5. Corrosion électrochimique	8
I.6. Principe de fonctionnement des systèmes électrochimiques	8
I.7. Principe de la corrosion électrochimique	9
I.8. Potentiel d'une électrode	10
I.8.1. Potentiel d'équilibre	10
I.8.2. Electrodes de référence	11
I.8.3. Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps	13
I.9. Etude générale de l'électrolyse (Loi de Faraday)	14
I.10. Vitesse de corrosion	15
I.11. Diagrammes de Pourbaix (pH – potentiel)	16
I.12. Influence de l'état de surface	17
I.12.1. Caractéristiques cristallographiques	17
I.12.2. Caractéristiques physico-chimiques	18
I.13. Formes de corrosion	18
I.13.1. Corrosion uniforme (généralisée)	18
I.13.2. Corrosion localisée	19
I.13.2.1. Corrosion inter granulaire (inter cristalline)	20
I.13.2.2. Corrosion par piqûres	21
I.13.2.3. Corrosion sous contraintes (C.S.C)	21
I.13.2.4. Corrosion par crevasses (caverneuse)	22
I.13.2.5. Corrosion –érosion et corrosion – cavitation	24
I.13.2.6. Fragilisation par hydrogène	24
I.13.2.7. Corrosion galvanique	24
I.13.2.8. Corrosion sélective	26
I.13.2.9. Corrosion de contact (fretting)	27

Chapitre II : Modes de lutte contre la corrosion.	28
II.1. Mesures de protection	29
II.1.1. Mesures préventives	29
II.1.1.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux	30
II.1.1.2. Protection par une forme adaptée des pièces	30
(a) Élimination des zones humides	30
(b) Contraintes	31
(c) Écoulement des fluides	31
(d) Contact entre matériaux différents	31
II.1.2. Lutte contre la corrosion	32
II.1.2.1. Protection par revêtements (passive)	32
II.1.2.1.1. Revêtements métalliques	33
II.1.2.1.2. Revêtements organiques non métalliques	39
(b) Revêtements en bitume	39
(c) Revêtements polymériques	39
(d) Revêtements et les vernis	39
II.1.2.1.3. Revêtements inorganiques non métalliques	40
(a) Couches de conversion	40
(b) Couches étrangères au substrat	40
II.1.2.2. Protection électrochimique	42
II.1.2.2.1. Protection cathodique	43
(a) Protection cathodique par anode sacrificielle	43
(b) Protection par courant imposé	45
II.1.2.2.3. Protection anodique	47
II.1.2.3. Protection par inhibiteurs de corrosion	47
II.1.2.3.1. Définition	48
II.1.2.3.2. Conditions d'utilisation	48
II.1.2.3.3. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion	49
(a) Inhibiteurs anodiques ou passivants	49
(b) Inhibiteurs cathodiques	49
(c) Inhibiteurs mixtes	49
II.2. Phénomène de passivation	50
II.3. Tests de corrosion	52
II.3.1. Théorie de la masse perdue (Méthode d'immersion)	52
II.3.2. Techniques d'études électrochimiques	52
II.3.2.1. Technique de la polarisation électrochimique	52
II.3.2.2. Courbes de polarisation	53
II.3.2.3. Transfert de charges	54
II.3.2.4. Loi de Tafel	55
II.3.2.5. Représentation de Tafel	55
II.3.2.6. Mesure de la résistance de polarisation	57

II.4. Techniques non stationnaires	58
II.4.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	58
II.4.1.1. Introduction.....	58
II.4.1.2. Principe de la méthode.....	58
II.4.1.3. Circuit équivalent.....	61
II.4.2. Applications de la S.I.E aux revêtements.....	64
 Chapitre III : Considérations architecturales et préparations des surfaces industrielles.	68
 III.1. Introduction	69
III.2. Topographie de surface	69
III.3. Surface industrielle	69
III.3.1. Introduction.....	71
III.3.2. État de contamination superficielle.....	71
III.3.3. Représentation schématique d'une surface industrielle.....	71
III.4. Présentation d'une chaîne de traitement de surface type	72
III.4.1. Nettoyage de la surface.....	73
III.4.1.1. Décapage.....	73
(a) Décapage mécanique.....	74
(b) Décapage chimique.....	74
(c) Décapage électrolytique.....	74
(d) Décapage thermochimique.....	75
(e) Décapage ionique.....	75
III.4.1.2. Dégraissage.....	75
(a) Dégraissage chimique.....	76
(b) Dégraissage électrolytique.....	76
(c) Dégraissage aux ultrasons.....	77
(d) Dégraissage mécanique.....	77
III.4.2. Amélioration de l'aspect de la surface traitée.....	78
III.4.2.1. Polissage.....	78
(a) Polissage mécanique.....	78
(b) Polissage électrolytique et chimique.....	79
(c) Polissage électrolytique.....	80
(d) Polissage chimique.....	80
III.4.2.2. Dégazage.....	80
III.4.2.3. Rinçages.....	80
(a) Rinçage statique ou mort.....	81
(b) Rinçage simple courant.....	82
(c) Rinçage multiple.....	83
(d) Rinçage par aspersion.....	83
(e) Rinçage économique.....	84
Bibliographie	85

INTRODUCTION GENERALE

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. En effet, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites : production de l'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc.

Dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (gaspillage de matière première, énergie et temps) mais également dans les accidents que peut provoquer (sécurité public en jeu) ainsi que le mauvais impact sur l'environnement.

La corrosion est un processus naturel omniprésent. La plupart d'entre nous, pendant notre vie quotidienne, ont pu observer les effets de la corrosion sur des pièces en acier rouillé. La corrosion a un impact économique énorme. Environ un cinquième de la production annuelle d'acier mondial sert simplement à remplacer des pièces en acier endommagées par la corrosion. Même si elle augmente les coûts initiaux, une protection correcte et efficace contre la corrosion à la source permet d'économiser de l'argent et des ressources sur le long terme. Pour les fixations, c'est encore plus critique car la sécurité est là primordiale. Une défaillance due à la corrosion peut avoir des conséquences dramatiques [1].

L'objectif de cette brochure est de sensibiliser sur les effets de la corrosion, en fournissant des informations de base sur la corrosion et sur le comportement des matériaux utilisés pour protéger nos produits de la corrosion. Nous sommes conscients de ses responsabilités et mène donc en laboratoire et sur le terrain des essais pour évaluer la résistance à la corrosion de ses produits. Certains essais à long terme ont commencé dans les années 1980 et sont toujours en cours aujourd'hui

Nous somme également en mesure d'offrir des solutions adaptées avec une protection contre la corrosion la plus approprié pour une large variété de conditions environnementales. Néanmoins, le choix des matériaux ou de la méthode de protection contre la corrosion pour une application spécifique reste de la responsabilité de l'utilisateur. Dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (gaspillage de matière première, énergie et temps) mais également dans les accidents que peut provoquer (sécurité public en jeu) ainsi que le mauvais impact sur l'environnement.

Ce cours se compose de trois chapitres :

- **Le premier chapitre** discute les aspects fondamentaux de la corrosion et ses différentes formes ;
- **Le deuxième chapitre** est réservé à une étude sur la théorie des moyens de protection contre la corrosion et les différentes techniques utilisées pour mener à bien cette étude: tests d'immersion, polarisation électrochimique et impédance électrochimique ;
- Les considérations architecturales et préparation des surfaces industrielles sont exposés **au troisième chapitre**.

Pour approfondir les notions développées dans ce cours ainsi que pour aller plus loin dans la connaissance des mécanismes élémentaires associés aux différentes formes de corrosion et de l'anticorrosion, une liste d'ouvrages intéressants, au quels l'étudiant pourra se référer, est présentée à la fin de ce polycopie.

-

**Chapitre I :
Etude des Aspects Fondamentaux de la
Corrosion.**

I.1. Généralités sur le phénomène de corrosion

I.1.1. Définition de la corrosion

La corrosion peut être définie de plusieurs manières :

- Destruction ou détérioration des matériaux à travers l'interaction d'un environnement agressif[3] ;
- Destruction des matériaux par des moyens non mécaniques ;
- Retour des métaux et alliages à leur état naturel de minerais (état le plus stable) ;

La corrosion est définie [4], comme une «interaction physicochimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique dont ils font partie. Cette interaction est généralement de nature électrochimique ». Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voire souhaité, car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion (anodisation de l'aluminium, polissage électrochimique, etc.).

La corrosion peut être sèche ou humide.

- Corrosion sèche est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz à des températures élevées. La réaction qui se produit est de la forme : $A_{\text{solide}} + B_{\text{gaz}} \rightarrow AB_{\text{solide}}$
- Corrosion humide est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte (solutions aqueuses).

I.1.2. Importance économique de la corrosion

Du point de vue économique, on estime que chaque année le quart (1/4) de la production d'acier est détruit par la corrosion. Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas de protection contre la corrosion. Les coûts annuels imputables à la corrosion et à ses conséquences s'élèvent dans la plupart des pays industrialisés. Les conséquences de la corrosion sur le plan économique et social peuvent être résumées dans les points suivants :

- **Pertes directes**: remplacement des matériaux et équipements corrodés ;
- **Pertes indirectes**: réparation, pertes de production ;
- **Mesures de protection** : utilisation de matériaux plus résistants à la corrosion et plus chers, de revêtement et de protection cathodique ;
- **Mesures de prévention** surdimensionnement des structures porteuses inspection, entretien.

Ces pertes peuvent être économisés par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection.

I.2. Processus de la corrosion

Les processus de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres: la nature et la structure du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques à chaque domaine. Dans ce qui suit, on va rappeler certaines définitions qui sont nécessaires à chaque type de corrosion : la corrosion chimique, électrochimique, biochimique et la corrosion d'érosion.

I.2.1. Corrosion chimique

C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température. Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques.

I.2.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique (humide) est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes. La corrosion électrochimique fait appelle un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H_2O , O_2 , H_2 , etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire.

La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydoréduction, dont :

- La réaction d'oxydation d'un métal est appelée **réaction anodique**,
- La réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée **réaction cathodique**.

Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables.

I.2.3. Corrosion biochimique

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex : production de H_2SO_4 par certains types de bactéries).

I.2.4. Corrosion – érosion

La corrosion par érosion a été définie comme une dégradation accélérée d'un matériau due à l'action combinée de l'érosion physique et de la corrosion chimique. Elle se traduit par l'élimination des produits de corrosion provoquée par l'action érosive d'un fluide. La dégradation est plus manifeste dans les zones caractérisées par une circulation intense voire des turbulences telles que : tés, joints, coudes ou éléments de pompes.

I.3. Causes de corrosion

Le métal a toujours tendance à se corroder (retrouver progressivement son état stable). Ce phénomène est interprété par le second principe de la thermodynamique qui montre que toute substance tend vers un état de désordre maximal et lors d'une réaction chimique spontanée, l'énergie libre du système diminue. Une réaction spontanée n'est donc possible que si $\Delta G < 0$, l'équilibre chimique correspond au minimum d'enthalpie libre : $\Delta G = 0$.

La tendance d'une réaction chimique à se produire est donnée par l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Plus l'énergie ΔG° est négative, plus la tendance de la réaction à se produire est grande [3]. La variation d'énergie s'écrit :

$$\Delta G = G_{\text{produits}} - G_{\text{réactifs}} \quad (I.1)$$

I.3.1. Diagramme énergétique

La grande majorité des métaux existent dans la nature sous forme de minerais (oxydes, sulfures, nitrates, etc.). Ces états chimiques constituent donc pour ces métaux un état stable. Par conséquent, le passage à l'état métallique, l'extraction correspond à un apport énergétique et cette étape de préparation conduit à un état instable. Ainsi, au cours du temps, le métal aura toujours tendance à se corroder, c'est-à-dire à refaire une combinaison chimique pour abaisser son niveau énergétique et retrouver progressivement son état stable de départ (**Fig.I.1**). La corrosion de la majorité des métaux est donc une évolution naturelle inévitable.

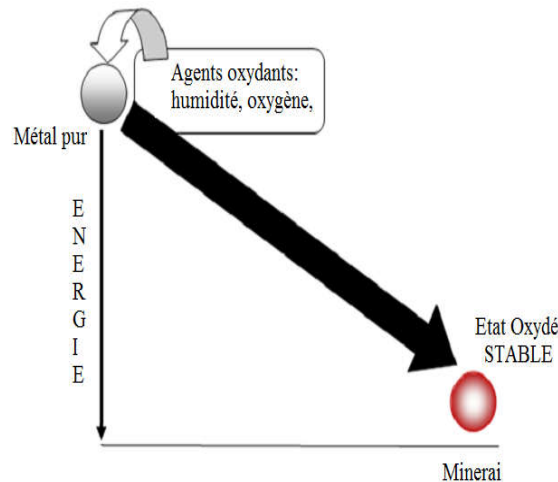


Fig.I.1. Évolution de l'énergie d'un métal corrodable en fonction du temps.

I.4. Facteurs déterminants les phénomènes de corrosion

L'origine des différentes formes de corrosion des alliages utilisés, dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes principaux tels que les [4]:

- Facteurs définissant les modes d'attaque,
- Facteurs métallurgiques,
- Facteurs définissant les conditions d'emploi,
- Facteurs dépendant du temps.

Ces facteurs sont représentés comme suit :

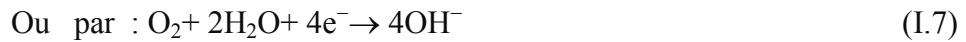
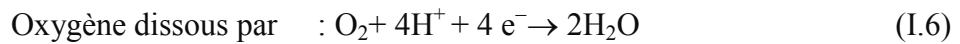
(a) Facteurs définissant les modes d'attaque

- Concentration du réactif ;
- Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO_2 , NH_3 , H_2S ,) ;
- Acidité (pH) du milieu, salinité, résistivité ;
- Température, pression ;
- Présence de bactéries.

(b) Facteurs métallurgiques

- Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines ;
- Procédés d'élaboration ;
- Impuretés dans l'alliage, inclusions ;
- Traitements thermiques, mécaniques ;
- Additions protectrices.

Les oxydants les plus communs sont :



L'ensemble M/M^{n+} est dit couple (Oxydo – Réducteur) ou système Redox. De part ce développement, nous arrivons directement à la notion de réaction d'oxydoréduction : Une réaction d'oxydoréduction ou redox : est une réaction globale composée de deux demi réactions, celle d'oxydation (I.2) et celle de réduction (I.3). Les deux réactions se produisent simultanément de sorte que le courant électrique total est en apparence nul. Il est nommé courant de corrosion. Ces deux réactions partielles peuvent avoir lieu à la surface du métal dans une proportion assez homogène, conduisant à une attaque uniforme ou peuvent se produire localement et séparément, conduisant à des formes localisées de corrosion telles que corrosion par piqûres.

I.7. Principe de la corrosion électrochimique

La corrosion humide fonctionne comme une pile électrochimique et doit donc réunir simultanément quatre facteurs pour pouvoir se déclencher : l'anode, la cathode, l'électrolyte et la connexion électrique (**Fig.I.2**) [6].

(1) **Anode** : est la partie de l'électrode dans laquelle l'oxydation a lieu et à partir de laquelle les électrons sont générés (perte d'électrons) entraînant une dissolution de cette partie sous forme de cations positifs dans le milieu entraînant une dissolution du métal sous forme de cations positifs dans le milieu:



(2) **Cathode** : est la partie de l'électrode qui ne se corrode pas, les électrons qui arrivent de l'anode sont déchargées dans la cathode (gain d'électrons). Différents types de réactions cathodiques pouvant exister dans la corrosion métallique :

- Dégagement d'hydrogène par réduction d'ions H^+



- Formation d'eau par réduction de l'oxygène dans les solutions acides



Ce potentiel se traduit par la relation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{\prod a_{\text{réactifs } i}}{\prod a_{\text{produits } j}} \quad (\text{I.15})$$

Avec:

- E : Potentiel d'équilibre ou réversible relatif au couple Ox/Red en Volt ;
- E_0 : Potentiel normal du métal ;
- R : Constante molaire des gaz parfaits égale à 8,314 J/mole.K ;
- F : Constante de Faraday égale à 96485 C/mol ;
- T : Température absolue (Kelvins);
- n : Valence du métal ;
- a_{ox} et a_{red} : activités chimiques des espèces oxydantes et réductrices en [mol/l] (pour une espèce ionique : $a = []$, pour un gaz : $a = \text{Pression en atmosphère (P)}$, pour un solide : $a = 1$).

En général, l'équation de Nernst est écrite sous sa forme numérique suivante : Pour des espèces ioniques et pour $T = 298,15\text{K}$, $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$ et $\ln = 2,3 \log$:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n.F} \ln \frac{\prod a_{\text{réactifs } i}}{\prod a_{\text{produits } j}} \quad (\text{I.16})$$

I.8.2. Electrodes de référence

Les électrodes de références sont des électrodes impolarisables. L'électrode de référence dont la tension est choisie égale à zéro à toute température est l'électrode à hydrogène (E.N.H) mais cette électrode est longue à préparer et d'un emploi délicat. On lui préfère pratiquement l'Electrode au Calomel Saturé (E.C.S) en raison de sa bonne reproductibilité et de son emploi facile. Il peut être établi une classification des métaux et alliages en fonction de la valeur du potentiel de corrosion, on parle alors de série galvanique ou échelle galvanique (**Tab.1**) [9–11]. Potentiel « standard » à 25°C dans l'air par rapport à l'hydrogène (référence pour cette échelle de valeur)

dumétal par un agent oxydant de la solution. C'est le cas de l'aluminium plongé dans une solution d'acide nitrique à 15 ou 20 % ;

- **Courbe (d)**: dès l'immersion, le potentiel évolue vers des valeurs plus nobles caractérisant un phénomène de passivation spontanée (formation d'une couche passive). Le potentiel décroît brusquement vers des valeurs plus électro-négatives ; il s'agit de rupture de la couche passive formée. Le potentiel évolue ensuite vers un état stationnaire à des valeurs plus électro-négatives ce qui caractérise un phénomène de corrosion uniforme.

Le potentiel de corrosion que prend un métal dans un milieu se mesure par à une électrode de référence. Ce potentiel renseigne qualitativement sur la spontanéité du métal à se corroder : la mesure de ce potentiel est nécessaire mais elle n'est pas suffisante pour définir la tenue à la corrosion. Elle permet uniquement de classer les métaux dans une série galvanique. Il faut déterminer la nature des réactions qui interviennent à l'interface et l'intensité de courant de corrosion.

I.9. Etude générale de l'électrolyse (Loi de FARADAY)

La masse de métal déposé sur une cathode, ou la masse de métal consommé à l'anode est proportionnelle à la quantité de courant traversant les électrodes et à la masse atomique M du métal, et inversement proportionnelle à sa valence n. Dans le cas général (couple redox), la masse d'un des produits mis en cause dépend de sa masse molaire, du nombre d'électrons grammes intervenant dans la réaction stœchiométrique et du rendement faradique (R_f).

La masse de métal consommé est donnée par la loi de Faraday [13]:

$$m = \frac{MI_{\text{corr}}t}{nF} \cdot R_f \quad (\text{I.17})$$

Où :

- m : Perte en masse de métal de l'anode ou gain de la cathode [g] ;
- F : Constante de Faraday 96500 [C/mol];
- M : Masse molaire (atomique) de la substance formée [g/mol];
- n : Nombre d'électrons (valence du métal) ;
- I_{corr} : Courant de corrosion [A];
- t : Temps [secondes] ;
- R_f : Rendement faradique.

On peut connaître la masse que l'échantillon relâche lors de la mise en solution. Cette masse calculée en fonction du temps correspond à une épaisseur d'échantillon dissoute :

$$E_{\text{ép}} = \frac{M \cdot I_{\text{cor}} \cdot t}{n \cdot F \cdot \rho} \cdot R_f \quad (\text{I.18})$$

Où : M, n, ρ sont des paramètres qui dépendent du matériau.

I.10. Vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion, soit la vitesse à laquelle un matériau se dissout par suite d'une action chimique, constitue un important paramètre à cet égard. Elle renvoie à la perte d'épaisseur d'un matériau par unité de temps et de surface. La formule de la vitesse de corrosion est :

$$V_c = \frac{km}{St\rho} \quad (\text{I.19})$$

Où :

- V_c est une vitesse exprimée (mm/an) ;
- m est la perte de masse après le temps d'exposée en milligrammes ;
- ρ en (g/cm^3) ;
- S en cm^2 ;
- t en heures ;
- k est une constante égale à : 87,6.

Dans la plupart des applications, une vitesse de corrosion inférieure à environ 0,50mm/an est acceptable. Dès lors qu'un courant électrique est associé à des réactions électrochimiques de corrosion, la vitesse de corrosion peut aussi s'exprimer en fonction de ce courant ou, plus précisément, de la densité de courant électrique (J), c'est-à-dire, le courant par unité de surface corrodée. La vitesse de corrosion V_c , ici en $\text{mol}/\text{dm}^2 \cdot \text{S}$, se calcule au moyen de l'équation suivante :

$$V_c = \frac{J}{nF} \quad (\text{I.20})$$

Où n est le nombre d'électrons associés à l'ionisation de chaque atome de métal et F est la constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

I.11. Diagrammes de Pourbaix (pH–potentiel)

Pourbaix a établi pour la plupart des métaux des diagrammes pH – potentiel (E) d'équilibre des réactions, qui décrivent les différentes réactions théoriques possibles entre un métal et ses ions en présence d'eau. Selon la solubilité des corps formés, il en a déduit des domaines théoriques de situation du métal qui sont représentés à l'état d'équilibre par des droites. L'ensemble de ces droites détermine les différentes zones dans lesquelles une espèce est stable [14].

On trouve en évidence trois domaines :

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

Ces trois domaines et les circonstances (pH et tension) qui les définissent peuvent être établis pour tous les métaux. Il s'agit donc d'une sorte de « carte », les zones délimitées par des frontières indiquant les couples de valeurs (E/pH) pour lesquelles une espèce est stable. Considérons le cas du fer en équilibre avec ses oxydes dans l'eau pure (**Fig .I.4**).

Remarque : Le diagramme de POURBAIX ne donne aucune idée sur le taux de corrosion.

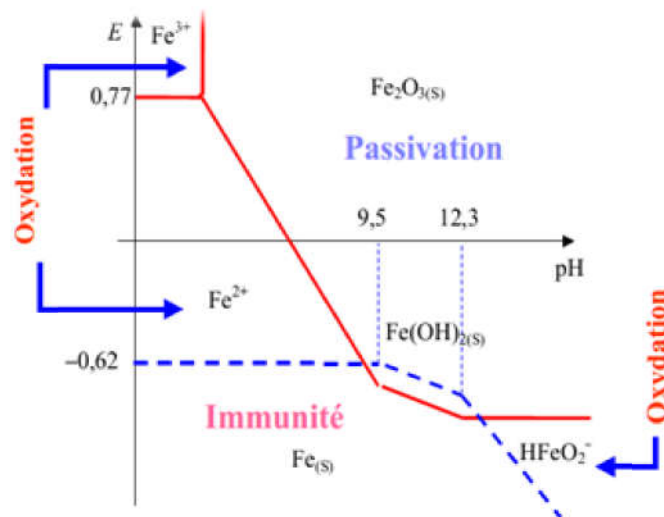


Fig. I.4. Diagramme Fer – Eau à 25°C.

I.12. Influence de l'état de surface

L'état de surface des pièces joue un rôle très important sur le comportement du métal vis-à-vis de la corrosion, car la corrosion étant le résultat de l'action que développe à la surface du métal un liquide ou un gaz. Le degré de finition, les trous, les rayures servent souvent d'amorce à la corrosion qui se développe facilement. Il semble aussi que l'orientation de la surface dans le milieu corrodant joue aussi un rôle, ainsi que le rayon de courbure des pièces.

I.12.1. Caractéristiques cristallographiques

Il s'agit du type de structure à l'échelle du réseau, de la grosseur du grain (plus le grain est fin plus l'attaque est faible), du degré de perfection résultant des conditions d'élaboration. Lorsque la grosseur des grains est grande, l'influence des différents cristaux peut se manifester dans le cas d'un métal polycristallin, les joints de grains constituent une région où la corrosion peut se développer de façon préférentielle. Les régions écrouies d'un métal s'attaquent plus facilement que celles qui sont recristallisées. Le polissage d'une surface métallique par un abrasif même très fin a pour effet d'écrouir le métal. La présence de tensions internes dues par exemple à des déformations permanentes à froid peut rendre la pièce attaquable par certains agents chimiques.

I.12.2. Caractéristiques physico-chimiques

Il est très rare que le réactif soit directement en contact du métal sauf vraisemblablement dans le cas de l'or ou du platine. Dès que la température devienne ordinaire, il se produit en général sur le métal des phénomènes d'adsorption physique ou chimique, il en résulte qu'il existe presque toujours à la surface des métaux un film de nature variable et dont l'épaisseur peut aller de quelques angströms à quelques centaines d'angströms. L'aluminium se recouvre spontanément à l'air d'une couche d'alumine dont l'épaisseur est de l'ordre de 0,1 μm lorsqu'une couche étanche et continue recouvre le métal ou l'alliage, il existe une barrière entre le métal et le réactif. Elle peut se produire spontanément dans le milieu considéré, ou encore par polarisation anodique en portant le métal dans un domaine de potentiel bien défini, on dit que le métal est passif. Cette passivation peut également intervenir quand on ajoute, à faible concentration dans le réactif, un corps appelé inhibiteur de corrosion. Donc les modifications des caractéristiques physico-chimiques de la surface métallique conduisent à la formation d'un film continu et étanche permettant d'assurer une protection de la surface contre la corrosion dans le milieu considéré. Elles sont très utilisées en pratique.

I.13. Formes de corrosion

La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspects, parfois inattendus. La corrosion peut être classifiée suivant les formes et types. Une simple observation visuelle ou au microscope est apte à identifier d'un point de vue aspect morphologique, en deux grandes classes : corrosion généralisée et corrosion localisée (**Fig .I.5**)[15–18].

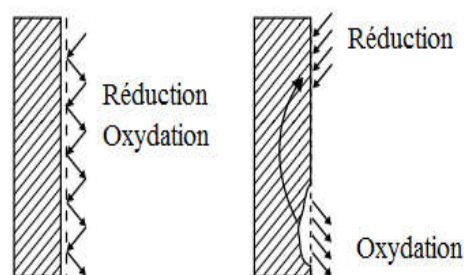


Fig. I.5.Corrosion uniforme et localisée d'un métal.

I.13.1. Corrosion uniforme (généralisée)

C'est l'aspect de corrosion le plus rencontré dans la pratique, mais c'est l'aspect aussi le moins dangereux, car le métal est attaqué sur toute la surface et avec la même vitesse de corrosion [19]. L'attaque de la surface sera très importante si cette dernière est rugueuse. A

l'échelle macroscopique on ne distingue pas les lieux cathodiques des lieux anodiques, la surface entière du métal est simultanément cathode et anode (**Fig.I.6**).

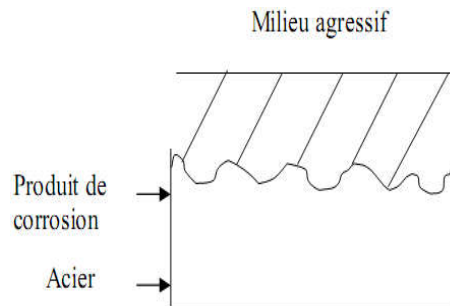


Fig.I.6. Corrosion uniforme.

La corrosion uniforme peut être évitée par l'utilisation d'un revêtement ou par l'addition d'inhibiteur de corrosion ou encore par l'application de la protection cathodique.

Exemple :

- Acier ordinaire ou zinc immergé dans une solution acide sulfurique diluée ;
- Acier ordinaire en présence d'air humide ;
- Acier ordinaire en eau de mer.

Prévention :

- (a) C'est le type de corrosion le plus facile à mesurer ; des inspections régulières permettent d'éviter les catastrophes. On peut aussi prévoir une surépaisseur de corrosion dès la conception de l'appareil.
- (b) On peut utiliser des revêtements (peintures, plaquages, etc...), des inhibiteurs ou la protection cathodique.

I.13.2. Corrosion localisée

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques [20–23]. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes. Donc c'est l'aspect de corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal. La perte de masse est relativement faible, mais elle se manifeste en profondeur (risque de perforation).

externe, qui résultent des conditions d'utilisation. La distribution des contraintes dans une pièce peut dépendre de sa géométrie. On adoptera dans la mesure du possible des formes permettant de réduire une concentration de contraintes (exemple, à l'aide d'une forme arrondie, on évite la concentration des contraintes trop élevée au voisinage d'une tête de boulon).

I.13.2.4. Corrosion par crevasses (caverneuse)

La corrosion caverneuse est due à la différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile électrochimique [29]. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Souvent, la corrosion caverneuse est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, dû à la présence de cavités, surfaces jointives ou dépôts discontinus. La forme de la corrosion caverneuse la plus rencontrée est par exemple (Fig.I.10).

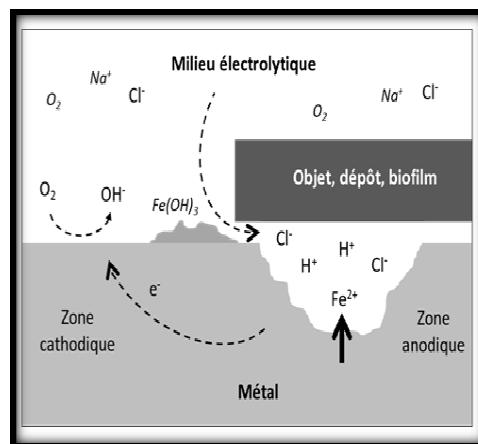


Fig .I.10 .Corrosion caverneuse (par crevasses).

➔ Mécanismes de la corrosion caverneuse :

- Au départ, il n'y a aucune différence entre la cavité et la surface dans son ensemble ;
- Les choses changent lorsque la cavité se trouve appauvrie en oxygène ;
- Un ensemble de réactions électrochimiques se produit dans la caverne causant une augmentation de la concentration en Cl^- et la diminution du pH local, jusqu'à ce que la passivation ne puisse plus se produire ;
- Alors le métal dans la caverne subit une corrosion uniforme.

I.13.2.5. Corrosion –érosion et corrosion – cavitation

Le risque d'apparition de ces phénomènes peut être diminué par une conception appropriée de l'écoulement des fluides, on évitera en particulier : les variations brusques des sections et les changements de directions de l'écoulement (**Fig.I.13**) [30].

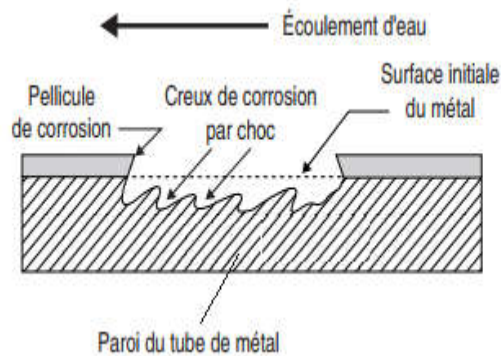


Fig.I.13. Corrosion – érosion et corrosion – cavitation.

➔ Prévention

- Choisir des matériaux résistants (grande dureté) ;
- Meilleure conception (forme-géométrie, agrandissement des .d, renforcement de l'épaisseur des zones susceptibles, etc ...) ;
- Revêtements.

I.13.2.6. Fragilisation par l'hydrogène

L'hydrogène est un élément qui peut aisément diffuser dans les métaux et altérer leurs propriétés mécaniques. Ce phénomène a des conséquences pratiques considérables car il a de multiples occasions de pénétrer dans les aciers (élaboration, décapage, soudage, dépôts galvaniques, utilisation en milieu humide, hydrogène sulfuré, etc.) et il en résulte parfois, des ruptures catastrophiques immédiates. Pour lutter contre ce phénomène, on doit limiter les possibilités de pénétration de l'hydrogène, il faut contrôler toutes les sources d'hydrogène.

I.13.2.7. Corrosion galvanique

Elle est due à un contact entre des matériaux de nature différente (dissemblables) exposés au même milieu conducteur appelé électrolytique. Cette situation est appelée "couplage galvanique", la corrosion galvanique fonctionne comme une pile qui constituée de deux électrodes plongent dans une solution électrolyte qui est en général une solution diluée d'acide. Les deux électrodes sont reliées extérieurement par un circuit électrique qui

assure la circulation des électrons. Le métal le moins noble (qui a un potentiel de dissolution moins élevé dans la série galvanique) joue le rôle d'anode et se corrode. C'est ce qui se passe dans une pile sèche avec le zinc (Fig.I.14) [30].

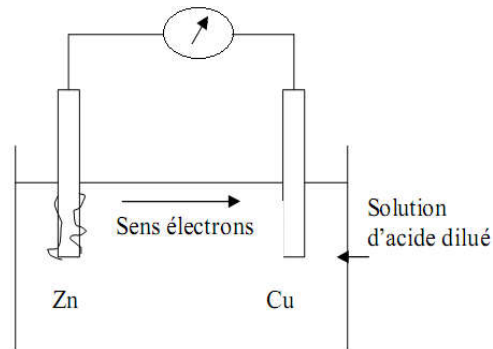
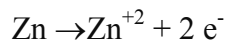


Fig. 14. Corrosion galvanique (cas du couple Acier – Cuivre).

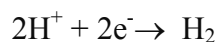
Par exemple : dans la figure précédente 14 :

- Electrolyte \rightarrow H_2SO_4 ;
- Anode \rightarrow Zn ;
- Cathode \rightarrow Cu.

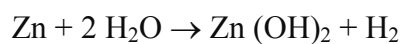
L'anode en Zn est oxydée:



Sur la cathode en cuivre il y a réduction des H^{+} :



Donc la réaction globale est :



Cette pile produise de l'électricité en consommant du zinc (moins noble) par rapport au cuivre (plus noble).

Les conditions de cette corrosion :

- Métaux de nature différente (potentiel différent) ;
- Présence d'un électrolyte ;
- Continuité électrique entre les deux métaux.

La loi de **Faraday** donne perte de métal en (g) :

$$m = \frac{A \cdot I \cdot t}{n \cdot F} \quad (I.20)$$

Avec :

- t : temps en secondes ;
- I : courant en Ampères ;
- n : valence du métal ;
- A : masse atomique en grammes ;
- F : nombre de Faraday = 96500 C.

La corrosion d'origine galvanique se situe toujours au voisinage de la jonction des 2 métaux.

➔ Prévention

- Sélectionner des métaux très près les uns des autres dans l'échelle galvanique ;
- Eviter de présenter une petite surface anodique en regard d'une grande surface cathodique ;
- Isoler deux métaux dissemblables (par exemple par utilisation d'entretoises et de rondelles en Bakélite) ;
- Mettre en place des parties anodiques facilement remplaçables ou les concevoir plus épaisses pour assurer une plus grande durée de vie ;
- Installer une électrode qui sera anodique par rapport aux deux autres métaux.
- Utiliser des inhibiteurs.

I.13.2.8. Corrosion sélective

Avec certains alliages exposés à des ambiances agressives, un des constituants peut subir une attaque préférentielle (**Fig.I.15**). L'attaque peut être localisée et conduit à des perforations, ou répartie uniformément et aboutit à une chute des caractéristiques mécaniques [30]. Les différents cas de corrosion sélective sont classés suivant la nature des alliages considérés : délignification des laitons, corrosion sélective du zinc (ou corrosion de l'alliage puis redéposition du cuivre).

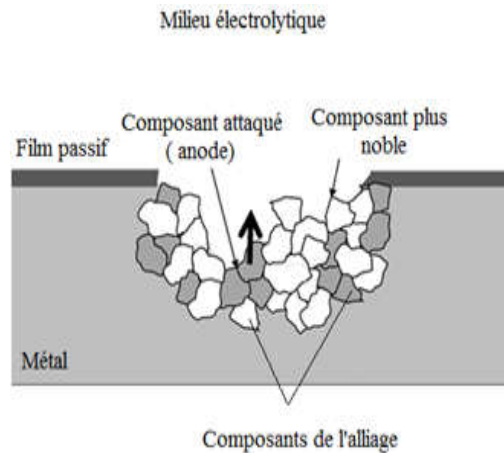


Fig.I.15. Forme d'une corrosion sélective.

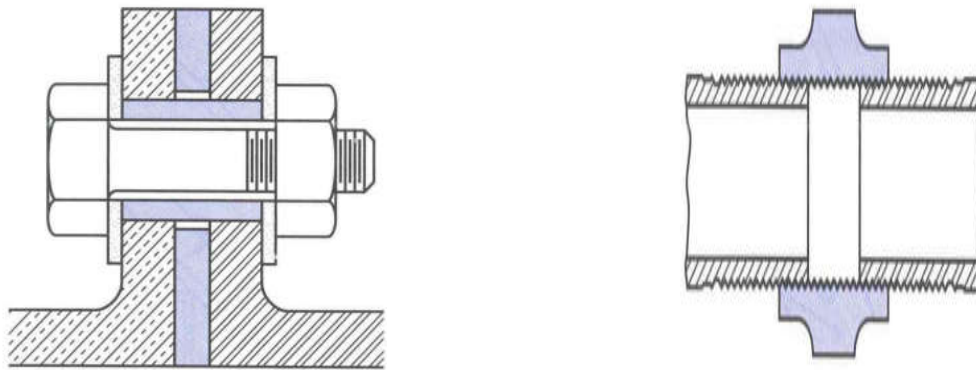
I.13.2.9. Corrosion de contact (fretting)

Corrosion se produisant à l'interface de 2 métaux fortement chargés et soumis à un glissement relatif de nature vibratoire à faible amplitude et fréquence élevée. Cette corrosion se présente sous forme de piqûres et sillons encombrés par les produits de la corrosion. On l'observe sur des éléments de machines, boulons, roulements. C'est un phénomène de corrosion-érosion dans un milieu atmosphérique. Soudage à froid aux points de contact sous l'effet de la charge. Ces points de contact sont cisailés et donnent des particules oxydées par la suite qui serviront d'abrasif.

➔ Prévention

- Lubrification (une huile très fluide est préférable à une graisse) ;
- Augmenter la dureté des surfaces en contact ;
- Absorber les vibrations par des joints ;
- Augmenter les surfaces en contact par un polissage soigné, (charge mieux répartie), un serrage important (fretage) et par utilisation de produits spéciaux qui remplissent les cavités et augmentent les surfaces en contact. (résines anaérobies du type loctite).

**Chapitre II : Méthodes de lutte contre
la Corrosion.**



(a)

Utilisation d'un raccord électrique pour assembler un tube de cuivre et un tube d'acier.

(b)

Isolation électrique de deux pièces, l'une en acier, l'autre en bronze par des rondelles de polymères.

Fig .II.5. Différents types de raccords isolants.

II.1.2. Lutte contre la corrosion

Étant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par :

- Revêtements;
- Protection électrochimique;
- Inhibiteurs de corrosion.

II.1.2.1. Protection par revêtements (passive)

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant les revêtements. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques (**Fig.II.6**) [33].

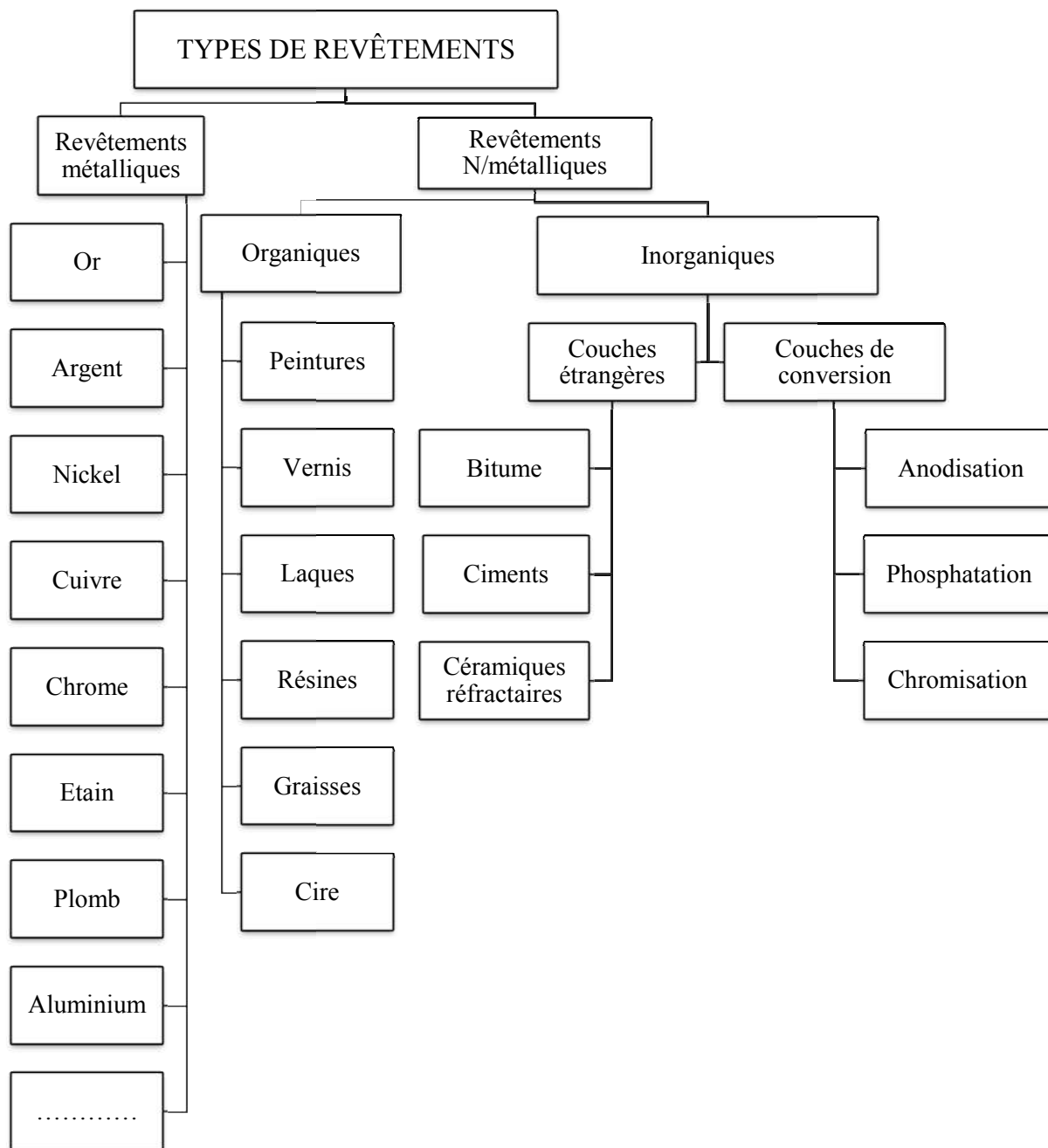


Fig. II.6. Protection par revêtements.

II.1.2.1.1. Revêtements métalliques

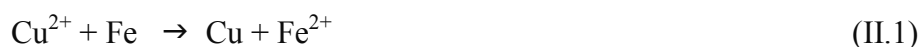
Tous les revêtements métalliques préparés sont poreux à un certain degré. En outre, les revêtements ont tendance à être détruits au cours du transport ou de l'utilisation. L'action galvanique à la base d'un pore ou d'une rayure devient donc un facteur important pour déterminer la valeur du revêtement. Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques :

➔ Dépôt électrolytique

Le dépôt métallique est réalisé à partir d'un électrolyte contenant selon les cas , outre les ions du métal à déposer , des agents complexant , des agents tampons , des sels inertes ou des additifs organiques pour améliorer les qualités de (brillance , dureté , adhérence ,etc.) du revêtement réalisé [33]. La vitesse du dépôt est liée directement à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode et l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte . Dans ce dernier cas, nécessite la régénération périodique de la solution. Un grand nombre de métaux se prêtent à l'électrodéposition : Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, de même des alliages: Sn–Ni,Zn–Fe, Au–Cu, etc.

➔ Dépôt auto catalytique

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à mettre en contact avec un composé volatil du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre corps au voisinage de cette surface de façon à provoquer une réaction chimique donnant un produit solide, par exemple : la réaction avec la surface du matériau à recouvrir (déposition du Cu sur le substrat) :



La température, souvent élevée, favorise la diffusion ; assure une bonne adhérence du revêtement, mais induit parfois une porosité gênante. De nombreux matériaux (métaux, alliages, composés intermétalliques : carbures, borures, oxydes, etc.) peuvent être déposés sur des substrats divers en épaisseurs importantes. Des revêtements de chrome (chromisation), d'Al (aluminisation ou calorisation), de Si (siliciuration), de bore (boruration), etc., sont couramment réalisés par ce procédé et par ailleurs, ils sont très utilisés dans l'industrie de la microélectronique.

➔ Immersion dans le métal liquide

C'est un procédé classique utilisé pour revêtir l'acier du zinc dans un processus électrolytique. La surface de la pièce à galvaniser doit être métalliquement propre, c'est-à-dire, exempte de graisse, de rouille et de calamine. Le degré élevé de préparation de surface s'obtient en prétraitant la pièce à galvaniser dans des bains de dégraissage acides ou alcalins et en la décapant dans de l'acide chlorhydrique dilué avant de la soumettre à un fluxage. Dès que la pièce à galvaniser est plongée dans le bain de zinc (± 440 à 460°C).L'épaisseur de la couche de zinc est se situe entre 1 et 20 μm (0.001 à 0.02mm) et est déterminée par



Fig.II.9. Traitements de surface par voie sèche (CVD / PVD)

➔ **Dépôt physique en phase vapeur ou PVD** (Physical Vapor Deposition)

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) permet de déposer un grand nombre de métaux, d'alliages et de composés réfractaires tout en obtenant des couches minces et compactes, adhérant bien au substrat. Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions argon. En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du solide bombardé. L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de moment des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes. Les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- Pressions résiduelles et de travail de l'enceinte ;
- Composition des gaz résiduels ;
- Puissance appliquée sur la cible ;
- Tension de polarisation du porte-substrats ;
- Densité de courant ;
- Géométrie de l'ensemble ;
- Présence ou non des champs magnétiques.

Les ions peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions. La caractéristique la plus intéressante du procédé de dépôt par pulvérisation est son universalité. Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie de l'ion incident vers l'atome de surface au moment de la collision), on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques. La vitesse de dépôt dépend de

simple, elle peut être utilisée pour protéger de nombreux métaux comme le zinc, l'aluminium, le plomb, le cuivre et même des alliages comme l'acier inoxydable.

II .2.1.2. Revêtements organiques non métalliques

Il s'agit principalement des peintures et matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités telles que l'imperméabilité à l'eau et aux gaz, la grande adhérence, la stabilité chimique, l'élasticité élevées et la bonne résistance à l'usure. Ils se divisent en trois familles [34]:

- (a) **Revêtements en bitume** : On utilise ces revêtements pour protéger les structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5mm), dont la plasticité réduite considérablement les risques des endommagements mécaniques.
- (b) **Revêtements polymériques** : Il existe une grande variété de revêtements polymériques pour la protection des métaux contre le milieu agressif :
 - les thermo plastes (PVC, propylène, etc.);
 - les caoutchoucs (naturels ou synthétiques);
 - les thermodurcissables (époxydes, polyesters, etc.).

L'efficacité de la protection polymériques dépend de leur résistance chimique intrinsèque dans le milieu et de l'absence de défauts. Leur épaisseur est de l'ordre 100 à 500 μ m, mais elle varie selon les cas.

- (c) **Peintures et les vernis** : pour les peintures, plus l'adhérence est bonne, plus ces conditions sont remplies. L'importance économique des peintures dépasse de loin celle des autres méthodes de protection contre la corrosion. La plupart des métaux sont protégés par des peintures. Il est nécessaire d'appliquer deux ou plusieurs couches. Certaines peintures contiennent des pigments qui agissent comme primaires anticorrosion. Ils sont distingués par des couches très minces (<100 μ m), leurs principaux constituants sont :
 - **Le liant** C'est le composant le plus important d'une peinture, il assure la cohésion du film et son adhérence au substrat (PVA, PVC, époxydes, etc.).

➔ **Chromatisation**

Elle s'applique principalement au zinc et à l'aluminium, souvent après un traitement préalable de phosphatation ou d'anodisation, dont elle renforce l'effet. Les couches de chromatisation forment une barrière entre le métal et l'environnement. De plus, les chromates piégés dans le film protègent le substrat par un effet chimique : ils maintiennent des conditions oxydantes et facilitent la passivation du métal dans les pores et les défauts du film. Toutes fois, la toxicité des chromates envers l'environnement naturel constitue un désavantage majeur. Pour réaliser une chromatisation, on immerge l'objet dans une solution qui contient des ions chromates ou bichromates.

(b) Couches étrangères au substrat sont fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction du substrat, la composition chimique dans ce cas est indépendante de celle du substrat. Ce type de couches inclut les revêtements inorganiques non métalliques suivants :

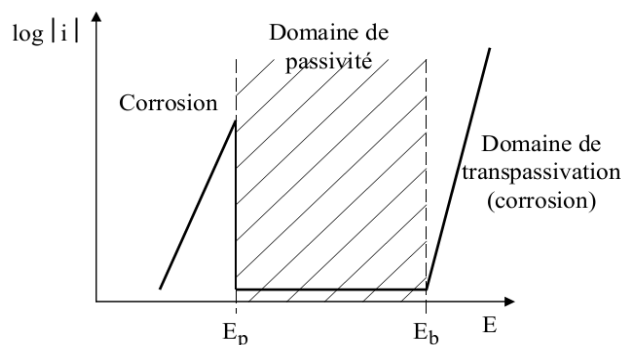
➔ **Emaux** : Ils sont des revêtements vitreux, à base des silicates, servent à protéger des objets en acier et en fonte, leur épaisseur varie de 0,05 à 1 nm. Ils sont appliqués sous forme de pâte (barbotine) par immersion ou au pistolet, ensuite ils subissent une cuisson à une température de 750° à 900°C. En plus de son intérêt décoratif, l'émaillage protège les métaux de base contre la corrosion en milieu acide, neutre et à la température élevée. La dégradation facile dans un milieu alcalin, les dégâts mécaniques et la rupture par le choc thermique constituent les inconvénients principaux des dépôts de verre.

➔ **Dépôt de ciment** : Les revêtements en ciment ont l'avantage d'être bon marché, d'avoir un coefficient de dilatation de : $1,0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ proche de celui de l'acier ($1,2 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$) et une grande facilité d'application et d'entretien. Les dépôts peuvent s'appliquer par coulée centrifuge (comme canalisation) à truelle ou par projection au pistolet. Ils sont destinés pour protéger les structures et les conduites contre l'eau ou le sol d'une manière excellente. Leur inconvénient réside dans le fait qu'ils sont sensibles aux chocs mécaniques ou thermiques.

➔ **Céramique réfractaire** : Il existe de nombreux revêtements en céramique réfractaire : oxydes, carbure, nitrures, borures, carbone amorphe, diamant, etc. Ils protègent principalement contre l'usure ou contre la corrosion à haute température.

II.1.2.2. Protection électrochimique

Elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet cette méthode consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable, voire nulle (**Fig.II.10**) [36].



E_p : potentiel de passivation ;
 E_b : potentiel de transpassivation.

Fig.II.10. Méthode de protection applicable aux métaux passivable.

On distingue deux méthodes de protection :

- Protection cathodique ;
- Protection anodique.

II.1.2.2.1. Protection cathodique

Le principe du couplage peut être appliqué à la protection anticorrosion. En effet, la mise en court circuit de la structure à protéger avec un métal plus facilement corrodable entraînera un abaissement conjoint du courant anodique et du potentiel de la structure dont la corrosion sera ainsi diminuée ou pratiquement annulée (devenue négligeable). Simultanément le métal de protection se corrodera à la place de la structure protégée ; d'où son nom anode sacrificielle. Pour assurer la protection de la structure, il suffira de surveiller son potentiel. La même protection cathodique peut être apportée par un générateur électrique de courant continu. Le rôle de ce courant est d'abaisser le potentiel de la structure pour diminuer suffisamment la densité de courant anodique (i_a) de corrosion de la structure. Le montage électrique nécessite l'utilisation d'une électrode auxiliaire (anode) que l'on choisit en général inattaquable (non corrodable), et le courant circule, dans le milieu corrosif, de l'anode vers la structure à protéger (structure cathode) [36].

(b) Protection cathodique par anode sacrificielle

Le métal à protéger est relié électriquement à une électrode constituée par un métal moins noble que lui et qui joue le rôle d'anode sacrificielle. L'anode sacrificielle forme une pile électrochimique avec le métal à protéger qui joue le rôle de cathode. Si le potentiel que prend le métal à protéger est suffisamment négatif, celui-ci n'est plus attaqué car la réaction élémentaire anodique ne peut plus se produire. Cette technique, très simple, est souvent utilisée dans la pratique, mais elle se heurte à un certain nombre de difficultés (**Fig.II.11**).

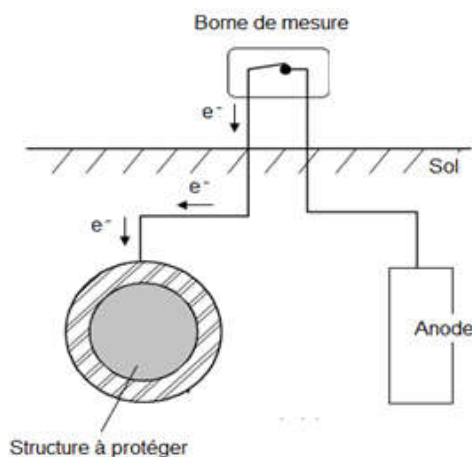


Fig.II.11. Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles.

Les diverse anodes utilisées pour la protection la plus courante des structures en aciers sont à base de : magnésium, d'aluminium, de zinc et ainsi que leurs alliages.

Elles doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- Avoir un potentiel suffisamment négatif pour pouvoir polariser le métal à préserver;
- Doivent corroder de manière uniforme dans le milieu considéré, et ne pas être attaquées en l'absence du courant;
- Doivent avoir une bonne conductibilité ; une bonne résistance mécanique;
- Avoir un coût économiquement supportable.

Leur installation est souvent imposée par des considérations géométriques ou techniques (**Fig.II.12**). Toutes fois, lorsque le choix est possible et dans le cas d'une corrosion uniforme, les anodes seront plus efficaces en étant réparties de façon régulière. Par contre, dans le cas d'une corrosion localisée, les anodes seront plus efficaces si elles sont positionnées près d'une zone cathodique. De même, lorsqu'il y a circulation de liquide, les anodes doivent être placées dans les régions les plus aérées.

Exemples d'application

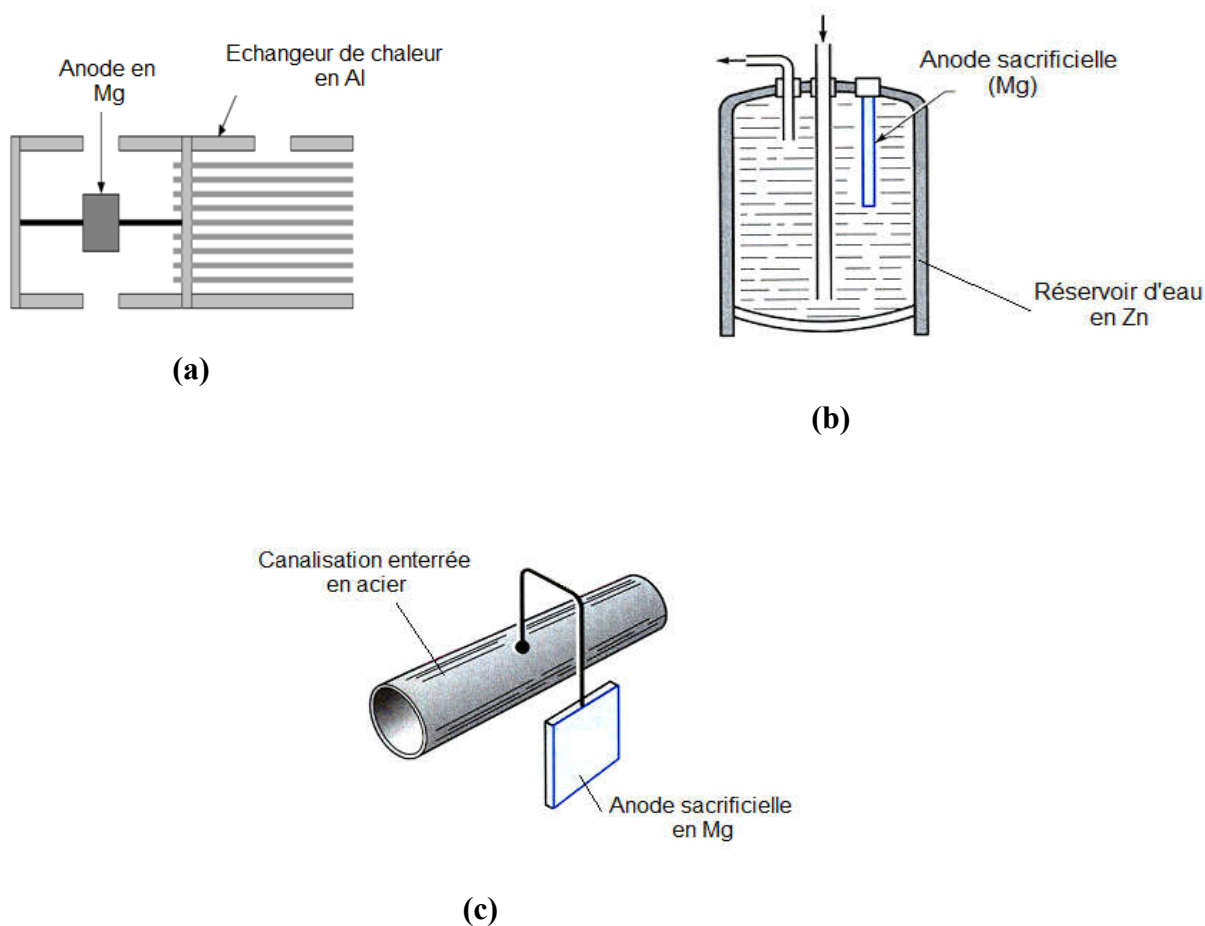


Fig.II.12. Protection cathodique par anode sacrificielle : a) d'un échangeur de chaleur ; b) réservoir d'eau ; c) canalisation enterrée.

(b) Protection par courant imposé

Cette méthode utilise un générateur extérieur et une anode auxiliaire inaltérable (titane platiné, graphite, etc.). Elle offre l'avantage de pouvoir régler la force électromotrice ou le courant en fonction des besoins. Ceci permet d'optimiser le système et de protéger des grandes surfaces (implique l'utilisation d'un redresseur) [36]. La protection par courant imposé (ou de soutirage) utilise une source d'énergie électrique en courant continu qui débite dans un circuit comprenant (Fig.II.13) :

- Un déversoir (ou masse anodique) ;
- L'électrolyte (sol ou eau) ;
- La structure à protéger.

II.1.2.2.3. Protection anodique

Elle consiste à élever la tension métal – milieu de manière à l’amener dans sa zone de passivation. Elle s’applique aux métaux passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif $E_{corr} < E_{pass}$ (Fig.II.15). Une polarisation anodique permet dans ce cas de déplacer le potentiel dans le domaine passif ou la densité du courant passif est très faible. En revanche pour atteindre l’état passif, il faut appliquer une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation. Donc avant d’exercer cette méthode, il est nécessaire d’avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondante à l’établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c.à.d. l’étendue du palier de passivité[37–39].

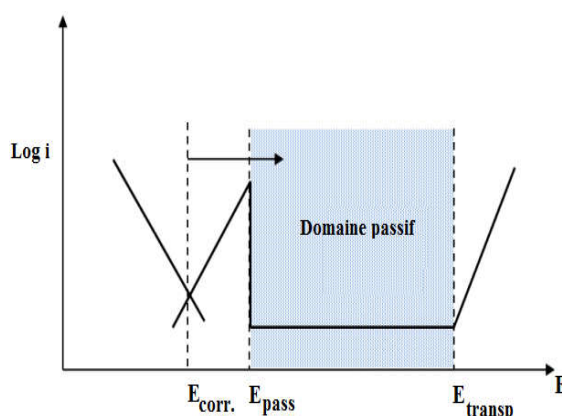


Fig.II.15. Principe de la protection anodique d’un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{pass} < E < E_{transp}$.

II.1.2.3. Protection par inhibiteurs de corrosion

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement. L'addition de produits chimiques aux milieux corrosifs pour diminuer ou stopper ce danger, peut préserver ainsi une durée de travail aux installations dans des conditions convenables. Ces produits chimiques sont appelés inhibiteurs de corrosion [40]. En général, cette technique se porte sur une combinaison de

plusieurs méthodes qui prend en compte les caractéristiques du matériau, celles de l'environnement et le coût de l'opération.

II.1.2.3.1. Définition

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui , ajouté à faible concentration au milieu corrosif ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal, placé au contact de ce milieu sans affecter les caractéristiques physico-chimiques,

II.1.2.3.2. Conditions d'utilisation

Un inhibiteur (ou mélange des inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection ou combiné avec un autre moyen de protection comme par exemple un revêtement de surface tel que les peintures. D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques ;
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier les oxydants ;
- Etre stable aux températures d'utilisation ;
- Etre efficace à faible concentration ;
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application :

- Inhibiteurs pour milieux aqueux : traitements des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières ;
- Inhibiteurs pour milieux acides : l'industrie du pétrole, forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère ;
- Inhibiteurs pour milieux organiques : ils sont utilisés dans les lubrifiants pour moteur et dans l'essence, ces liquides contiennent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion ;
- Inhibiteurs pour les peintures : l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

II.1.2.3.3. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

L'inhibiteur de corrosion a un mécanisme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ;
- Le renforcement d'une barrière préexistante ;
- La formation d'une barrière par l'interaction entre l'inhibiteur et une espèce du milieu.

Ils sont classés comme suit [41– 42]:

- (a) Inhibiteurs anodiques;
- (b) Inhibiteurs cathodiques;
- (c) Inhibiteurs mixtes.

(a) Inhibiteurs anodiques ou passivants

Les inhibiteurs sont des composés chimiques qui, par réaction avec les ions du métal subissant la corrosion ou bien par réaction avec ces ions et d'autres ions contenus dans l'eau (Ca^{++} en particulier), sont capables de former un dépôt passif protecteur sur les surfaces d'anodes des systèmes de corrosion (inhibiteurs passivants). Leur utilisation nécessite de l'oxygène. Ils comportent des agents tels que les chromates, les nitrites, ou d'autres sels comme les hydroxydes, les silicates, les borates, les phosphates, les carbonates et les benzoates [43].

(b) Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques sont des isolants électriques peu conducteurs qui s'opposent au passage des électrons et donc à la poursuite de la corrosion. Ils forment un film protecteur sur les surfaces cathodiques par la création d'un composé insoluble dans la zone de pH élevé bloquant ainsi la réaction électrochimique liée à la présence d'oxygène. Il faut, cependant remarquer que ce type d'inhibiteur ne stoppe jamais totalement la corrosion, les inhibiteurs cathodiques sont moins efficaces et non dangereux que les inhibiteurs anodiques.

(c) Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent en même temps sur les surfaces anodiques et cathodiques où ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion.

II.2. Phénomène de passivation

De nos jours des progrès significatifs ont été réalisés grâce aux techniques modernes de caractérisation des surfaces. On admet à l'heure actuelle la théorie de l'oxyde même si cet oxyde peut comporter en surface des couches d'adsorption suivant le milieu et le potentiel d'électrode. La formation de cet oxyde repose sur les considérations suivantes : Les réactions de corrosion produisent des espèces chimiques qui peuvent se dissoudre ou précipiter dans l'électrolyte ou encore former un mince film d'oxyde à la surface du métal. De tels oxydes minces peuvent être invisibles mais suffisamment compacts, adhérents et résistants pour isoler le métal de son environnement agissant ainsi comme de bons revêtements. Dès lors les réactifs ne peuvent plus être en contact et les réactions de corrosion sont de ce fait ralenties voire freinées. La barrière d'oxyde qui isole ainsi le métal est un préventif de la réaction d'oxydation naturelle du métal. L'activité chimique du métal est en effet inhibée et le métal est dit passif. La passivation est donc un processus qui rend un métal plutôt inerte à l'attaque de son environnement. Toute couche protectrice formée à la surface d'un métal peut entraîner la passivation, que ce soit un film d'oxyde, une couche d'adsorption d'une espèce chimique telle que l'oxygène ou encore d'un précipité complexe. La protection est effective lorsque la couche formée est stable dans le milieu c'est-à-dire qu'elle ne s'y détruit pas la passivation du métal peut être simplement locale ou bien répartie plus ou moins uniformément elle est liée au milieu, à l'état de surface du métal et aux propriétés physico-chimiques des couches recouvrant éventuellement le métal: nature, structure chimique, type de liaison, degré de recouvrement porosité etc...

La passivation peut être menée de trois manières différentes conduisant chacune à un type de passivité :

- **Passivité mécanique** est caractérisée par la formation sur l'électrode d'un film protecteur qui est ordinairement insoluble et relativement épais et visible. Elle est utilisée entre autre pour la fabrication de redresseurs électrolytiques de faibles puissances à partir d'aluminium.
- **Passivité chimique** peut se produire sur quelques métaux (par exemple: le fer • le chrome. le nickel) par traitement à l'aide d'oxydants forts (acide nitrique fumant etc...) sans modification visible des caractéristiques superficielles du métal Traité,
- **Passivité électrochimique** est obtenue par un traitement anodique. Pour un potentiel anodique appliqué (potentiel de Flade) l'intensité du courant subit une chute brutale

et reste ensuite constante dans un certain domaine de potentiel. Le palier d'intensité est appelé palier de passivation et l'intensité I_p qui lui correspond est faible. Le potentiel de **Flade** est donc le potentiel à partir duquel l'oxyde est formé.

Il apparaît sur la Fig.II.16, la zone remarquable située entre e_M et e_F correspondant à une augmentation de la densité de courant traduit l'oxydation du méta Elle est dite zone active. Le potentiel correspondant au sommet de ce pic est le potentiel de passivation primaire E_f . A partir de ce potentiel la passivation se produit et le courant décroît et atteint une valeur très faible appelée courant de passivation (I_{passif}). L'examen de ces courbes intensité-potentiel permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement d'un métal plongé dans un milieu aqueux donné en particulier son aptitude à la corrosion et à certaines formes de corrosion localisée. La forme de ces courbes est très sensible à un certain nombre de facteurs, en particulier ceux liés au métal testé (présence d'impuretés état structural) et ceux appartenant au milieu, traces d'impuretés, concentration etc...

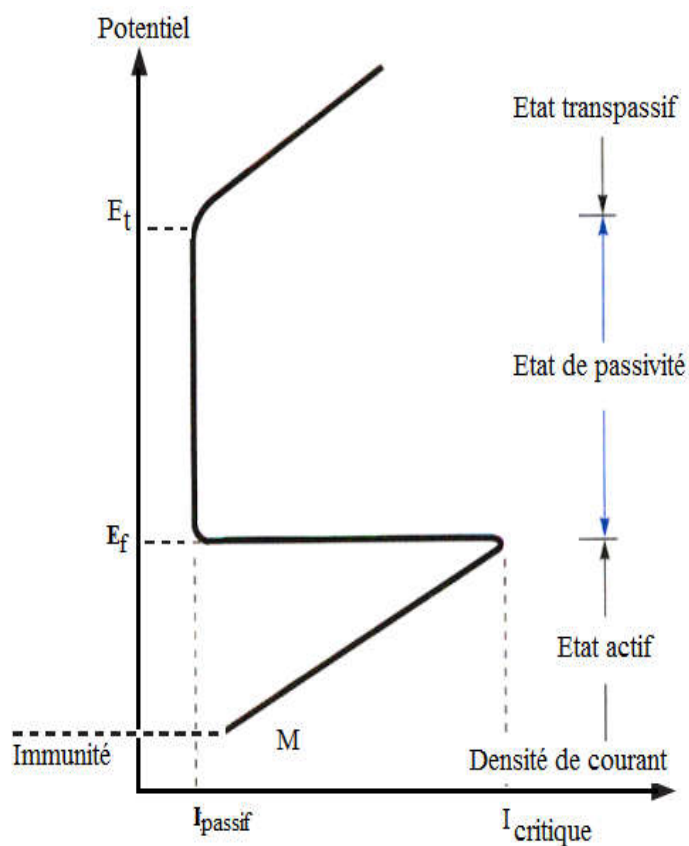


Fig.II.16. Courbe de polarisation anodique d'un métal (ou d'un alliage) passivable.

II.3. Tests de corrosion

II.3.1. Théorie de la masse perdue (Méthode d'immersion)

Cette méthode a pour but de mesurer la masse perdue de chaque éprouvette après une immersion dans un milieu corrosif (3,5% NaCl) en présence des différentes concentrations du SiC après 15 jours d'immersion. Les éprouvettes ont été pesées avant immersion à l'aide d'une balance analytique de type OHAUS AR 125CN. La surface devant être immergée est délimitée par un vernis de bobinage, jouant le rôle d'un isolant. Après cette période d'immersion, les éprouvettes ont été retirées de la solution, nettoyées à l'aide d'une brosse en nylon pour enlever les produits de corrosion, ensuite immergées dans un bécher contenant de l'acétone et l'ensemble a été nettoyé ultrasoniquement pour enlever le vernis d'isolation. Finalement, les échantillons ont été rincés dans de l'eau distillée, séchés et ensuite repesés avant d'être stockés dans un dessiccateur. Le taux de corrosion est calculé selon la formule ci-dessous [44].

$$T_{\text{corr}} = \frac{\Delta m \cdot 10^3 \cdot 365}{\rho \cdot S \cdot t} \quad (\text{II.2})$$

$$\Delta m = m_1 - m_2$$

Avec:

- T_{corr} : taux de corrosion ($\text{mm} \cdot \text{an}^{-1}$);
- m_1 : masse initiale de l'éprouvette avant immersion (g);
- m_2 : masse finale de l'éprouvette après immersion (g);
- S : surface de l'éprouvette (cm^2);
- ρ : masse volumique du nickel ($8,902 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$);
- t : temps d'immersion en (jours).

II.3.2. Techniques d'études électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

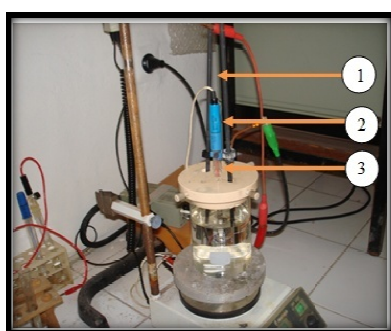
II.3.2.1. Technique de la polarisation électrochimique

Les tests de polarisation sont réalisés, dans un électrolyte d'eau distillée contenant 3,5%NaCl, à l'aide d'un Potentiostat Voltalab PGP 201 et une cellule à trois électrodes ; l'électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturé. La vitesse de balayage est de $10 \text{ mV} \cdot \text{min}^{-1}$. Le dispositif expérimental utilisé pour

vérifier les prédictions théoriques des diagrammes $i = f(E)$ est illustré dans les figures ci-dessous (Fig.II.17-18).



Fig.II.17. Installation de mesure des courbes de polarisation potentiostatiques.



- (1) Electrode auxiliaire (Contre Electrode) ;
- (2) Electrode de référence :Calomel Saturé (ECS) ;
- (3) Electrode de travail : représente l'échantillon.

Fig.II.18. cellule électrolytique.

II.3.2.2. Courbes de polarisation

La détermination des courbes intensité-potential ($I-E$) des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion. Elles représentent la variation de l'intensité du courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel (repérée par rapport à une électrode de référence), représentée par une courbe $I = f(E)$, ou $\log I = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement de l'alliage immergé dans l'électrolyte, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou à la corrosion par piqûres. Elle permet aussi de déterminer le mécanisme de corrosion (cinétique de transfert de charge, transfert de matière, adsorption de espèces sur l'électrode...). Cependant, il importe de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif. De plus, le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires. Etant donné que la vitesse de la réaction globale est

déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction : nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail WE et l'électrode de référence RE et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail WE et le contre électrode CE (ou électrode auxiliaire) [45]. Sur la représentation, les branches anodique et cathodique de la courbe liées aux réactions associées indiquent, à leur intersection, le potentiel et le courant de corrosion du matériau (**Fig.II.19**).

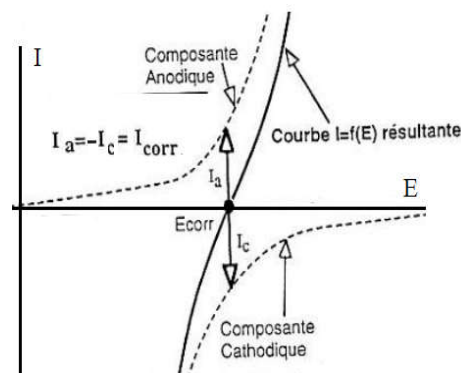


Fig. II.19. Courbe de polarisation $I = f(E)$.

II.3.2.3. Transfert de charges

Dans la situation où les réactions opérant à l'électrode sont limitées par le transfert de charges, l'équation de Butler-Volmer donne une relation entre la surtension η étant définie comme l'écart entre le potentiel appliqué au système E et sa valeur à l'équilibre E_{corr} et la densité de courant i :

$$i = i_a + i_c = I_{\text{corr}} \left(\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right) \quad (\text{II.3})$$

- Où :
- n : nombre d'électrons mis en jeu ;
 - α : Coefficient de transfert électronique ($0 < \alpha < 1$) ;
 - η : surtension appliquée à l'électrode η (V) ;
 - i_{corr} : densité de courant de corrosion ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) ;
 - R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;
 - T : température (K) ;
 - F : constante de Faraday (96450 C).

La densité de courant i est la somme de la densité de courant partiel anodique i_a et de la densité de courant partiel cathodique i_c . Par convention, la densité de courant anodique est positive ($i_a > 0$), et la densité de courant cathodique négative ($i_c < 0$).

On peut introduire dans l'équation (II.3) les coefficients de Tafel anodique (β_a) et cathodique (β_c) définis comme suit :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (\text{II.4})$$

$$\beta_c = \frac{RT}{(1 - \alpha) nF} \quad (\text{II.5})$$

On obtient ainsi :

$$i = I_{\text{corr}} \left(\exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \right) \quad (\text{II.6})$$

C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler-Volmer. Elle s'applique aux réactions dont la vitesse est entièrement limitée par le transfert de charge à l'interface.

II.3.2.4. Loi de Tafel

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal / solution due à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant (i). Elle est donnée par la relation suivante [46–48]:

$$\eta = a \pm b \log |i| \quad (\text{II.7})$$

Cette loi est connue sous le nom de **loi de Tafel**. a et b sont des paramètres caractéristiques de la réaction et de l'électrode et qui peuvent être positifs ou négatifs, selon que la surtension est anodique ou cathodique.

II.3.2.5. Représentation de Tafel

Afin de déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_{corr} , β_a et β_c , une représentation logarithmique de la densité de courant est préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de i et la surtension η , lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée). Dans ce cas, l'un des deux processus, anodique ou cathodique, domine l'autre. L'équation (II.6) devient alors, pour le domaine anodique :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (\text{II.8})$$

Le logarithme donne dans ce cas :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad (\text{II.9})$$

En passant de $\ln \rightarrow \log$ (en base 10), on obtient :

$$\eta = -a_a + b_a \ln i \quad (\text{II.10})$$

Avec :

$$a_a = 2,3 \beta_a \log i_0$$

$$b_a = 2,3 \beta_a$$

- a_a et b_a sont appelées les constantes anodiques de Tafel.
- L'équation (II.10) est appelée **l'équation anodique de Tafel** ou **droites de Tafel anodiques**.

De façon analogue, pour le domaine cathodique, la relation qui relie le logarithme de la densité de courant à la surtension est définie par :

$$i = -i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{II.11})$$

Le logarithme donne dans ce cas :

$$\eta = \beta_c \ln i_0 - \beta_c \ln |i| \quad (\text{II.12})$$

En passant de $\ln \rightarrow \log$ (en base 10), on obtient :

$$\eta = a_c - b_c \lg |i| \quad (\text{II.13})$$

Avec :

$$a_c = 2,3 \beta_c \log i_0 \quad \text{et} \quad b_c = 2,3 \beta_c$$

- a_c et b_c sont appelées les constantes cathodiques de Tafel ;
- l'équation (II.13) est appelée **l'équation cathodique de Tafel** ou **droites de Tafel cathodique**.

Les équations de Tafel (II.10) et (II.13) décrivent **les limites anodique** et **cathodique** de l'équation de Butler-Volmer. Pour une surtension nulle :

$$i_a = i_0 = i_{\text{corr}}$$

Le tracé des courbes de polarisation $i = f(E)$ en échelle semi-logarithmique laisse apparaître, loin de l'équilibre, l'existence de deux branches linéaires, dites droites de Tafel, qui signifient que la réaction liée à la polarisation appliquée est prédominante. Les pentes des droites, ou coefficients de Tafel, et la densité de courant d'échange i_0 , lié aux vitesses des réactions partielles anodique et cathodique à l'équilibre, sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal. Le bilan électrique impose alors d'avoir, à l'état stationnaire, la même vitesse pour les deux réactions qui ont lieu sur la même surface. La densité de courant de corrosion de la réaction anodique (libération d'électrons) est donc strictement égale à la densité de courant de la réaction cathodique (consommation d'électrons). Les deux courbes $i_a = f(E)$ et $i_c = f(E)$ ou $E = f(i_a)$ et $E = f(i_c)$ sont concourantes; Les coordonnées E_{corr} , i_{corr} du point de concours caractérisent le fonctionnement de la corrosion du métal dans la solution considérée. La densité de courant i est la différence des densités de courant i_a et i_c $i = i_a - i_c$.

Ainsi, lorsque $E \gg E_{\text{corr}}$ ou lorsque $E \ll E_{\text{corr}}$, la courbe $\log |i| = f(E)$ est linéaire, comme cela est représenté en (**Fig.II.20**) :

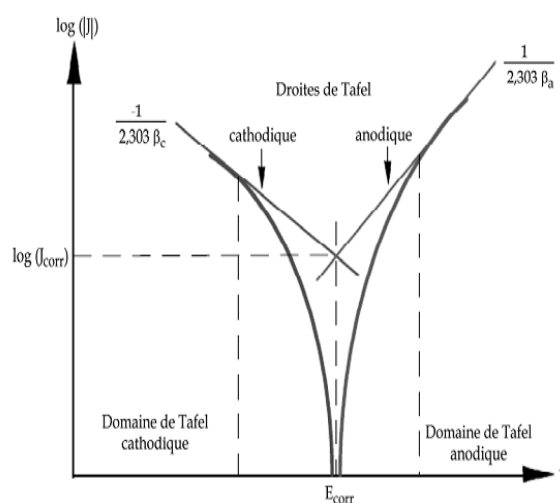


Fig .II.20. Représentation schématique d'une courbe densité de courant - potentiel (Coordonnées semi logarithmique) et des droites de Tafel.

II.3.2.6. Mesure de la résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant

correspondant. La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de **Stern et Geary**(Fig.II.21):

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.3(b_a + b_c)} \times \frac{1}{i_{corr}} = \frac{K'}{i_{corr}} \quad (\text{II.14})$$

L'intérêt essentiel de la méthode réside dans le fait qu'elle permet de faire rapidement un grand nombre de mesures et de comparer entre elles les valeurs de la densité de courant de corrosion lorsqu'un facteur est modifié

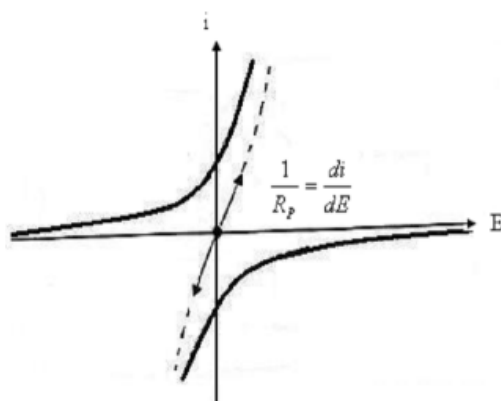


Fig.II.21. Mesure de la résistance de polarisation.

II.4. Techniques non stationnaires

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

II.4.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

II.4.1.1. Introduction

Lorsque les processus électrochimiques sont complexes, le tracé des courbes de polarisation n'est pas un indicateur suffisant du mécanisme réactionnel car il est limité par la mesure de la réaction la plus lente[49]. La spectrométrie électrochimique d'impédance (impédancemétrie) est une technique non destructive, permet de caractériser plus finement les différentes réactions électrochimiques à la surface du métal qui se corrode et d'évaluer rapidement l'état de dégradation des métaux au cours du temps d'immersion par les mesures de valeurs de l'impédance. Elle peut surveiller rapidement les changements dans les propriétés électrochimiques des échantillons conducteurs revêtus, comparer aux méthodes

traditionnelles. La spectrométrie électrochimique d'impédance fournit également des données précises pouvant être exploitées pour la prédiction de l'efficacité d'un revêtement dans le temps. [50–51]. Dans le cas des métaux traités, les courants mesurés sont très faibles, ce qui rend les méthodes stationnaires classiques peu fiables.

II.4.1.2. Principe de la méthode

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la valeur de la tension appliquée à l'électrode de travail, puis analyser la réponse en courant du système en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude, etc.). Les différents types de réponses en fonction de la fréquence permettent de séparer les processus élémentaires [52].

Perturbation $x(t)$ \longrightarrow Interface électrochimique \longrightarrow Réponse $y(t)$

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

$$Z(\omega) = \frac{\Delta V}{\Delta I} \exp j \varphi \quad (\text{II.15})$$

$Z(\omega)$: peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire ($\text{Re}(Z)$, $\text{Im}(Z)$) (**Fig.II.22**). Nous pouvons aussi démontrer que :

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

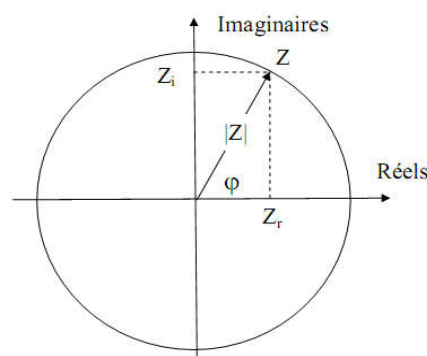


Fig.II.22. Représentation de l'impédance.

En pratique la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude notée $|\Delta E|$ et de pulsation :

$$\omega = 2 \pi f \text{ (rad.s}^{-1}\text{)} \quad (\text{II.16})$$

Où :

f : est la fréquence des perturbations ;

Le potentiel imposé à l'électrode est égal à :

$$E(t) = E + \Delta E \quad (\text{II.17})$$

Avec
$$E(t) = |\Delta E| \exp(j\omega t) \quad (\text{II.18})$$

Il en résulte alors un courant sinusoïdal ΔI de la même pulsation (ω), superposé au courant stationnaire I , tel que :

$$I(t) = I + \Delta I \quad (\text{II.19})$$

Avec :

$$\Delta I = |\Delta I| \exp(j(\omega t - \Phi)) \quad (\text{II.20})$$

Φ : correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

La représentation graphique d'une impédance dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist . Dans ce cas, la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. Les diagrammes de Nyquist permettent de déterminer les paramètres R_e (résistance de l'électrolyte) et R_t (résistance de transfert de charge), et de calculer la valeur de C_d (capacité de la double couche) (**Fig.II.23**).

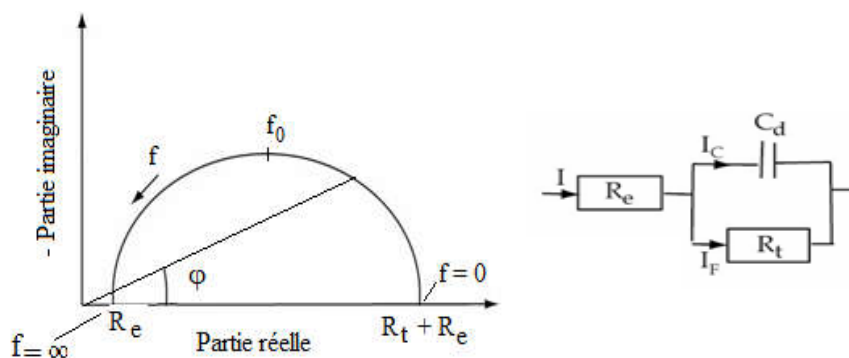


Fig.II.23. Tracé dans le plan complexe d'impédance d'une interface électrochimique et circuit équivalent.

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

L'exploitation de la figure précédente (**Fig.38**) obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

- Résistance de l'électrolyte (R_e) est la limite à hautes fréquences ;
- Résistance de transfert de charges (R_t) est obtenue par l'intersection du cercle basse fréquence avec l'axe des réels ($\text{Re}(Z)$) ;
- Capacité de double couche (C_d) peut être calculée par l'expression ci-dessous [53] :

$$2 \pi f_0 R_t C_d = 1 \quad (\text{II.21})$$

L'interprétation de ces diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode. L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation au spectre en proposant un circuit électrique équivalent (**CEE**), composé d'un certain nombre d'éléments simples ; les éléments les plus couramment utilisés sont :

- Résistance d'impédance R , uniquement modélisée par sa partie réelle (indépendante de la pulsation) ;
- Capacité d'impédance $Z_C = -j/C\omega$;
- Inductance d'impédance $Z_I = j L\omega$.

II.4.1.3. Circuit équivalent

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

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

Le circuit de la **figure II.24** comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un acier en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte R_e , de la capacité de la double couche C_d et de la résistance de transfert de charge R_t .

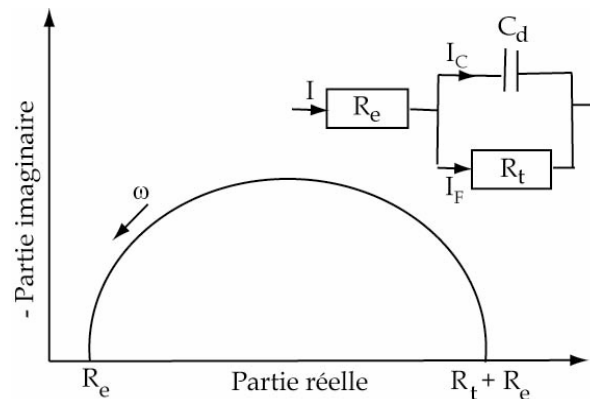


Fig.II.24. Tracé dans le plan complexe d'impédance d'une interface électrochimique et circuit équivalent.

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

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \quad (\text{II.22})$$

L'impédance totale du circuit représentée dans la figure I.18 peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\left[Z' - \left(R_e + \frac{R_t}{2} \right) \right]^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_t}{2} \right)^2 \quad (\text{II.23})$$

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

b. Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent s'adsorber sur l'électrode. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (**Fig.II.25**).



Fig.II.25. Diagramme d'impédance dans le cas des réactions hétérogènes avec adsorption.

c. Diffusion

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

$$Z(\omega) = (1 - j)\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{II.24})$$

Où σ désigne le coefficient de Warburg. A noter que l'impédance de Warburg demeure l'impédance de diffusion minimale. Dans le plan complexe, elle est représentée par une droite à 45° des axes (**Fig.II.26**).

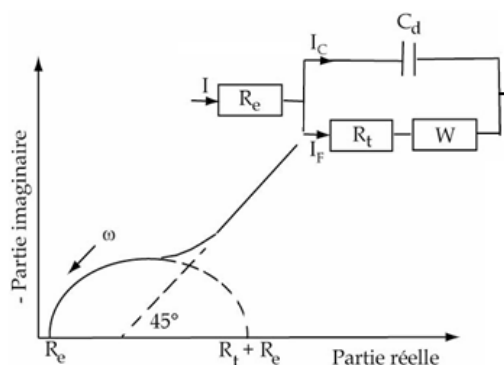


Fig.II.26. Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion d'épaisseur infinie.

II.4.2. Application de la S.I.E aux revêtements

Dans le cas idéal, un revêtement protège le substrat métallique contre la corrosion car il est isolant, adhérent et étanche. Le revêtement se comporte donc comme une capacité pure C_c , et l'interface se comporte comme un circuit électrique RC en série. La résistance R_e correspond à la résistance de l'électrolyte (**Fig.II.27**).

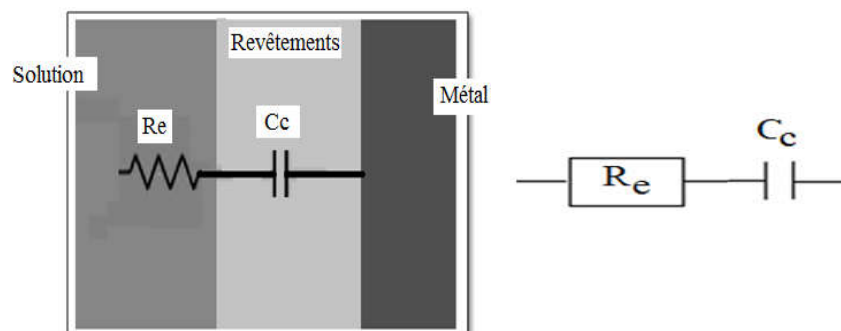


Fig.II.27. Modèle physique du revêtement parfait et le circuit électrique équivalent.

Cependant, dans la réalité, on arrive généralement à mesurer le potentiel de corrosion du métal. Ceci est dû à la diffusion des ions de l'électrolyte à travers les pores du revêtement. Lorsqu'il y a une dégradation significative du revêtement, il se crée une résistance R_p reflétant la porosité et provoquant une fuite de courant et le modèle proposé précédemment n'est plus applicable. Ce qui nécessite l'utilisation d'un nouveau schéma électrique équivalent (**Fig.II.28**).

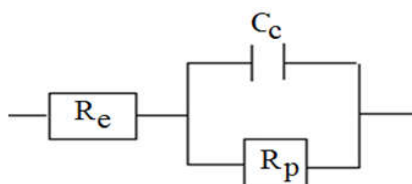


Fig.II.28. Schéma électrique équivalent d'un système avec revêtement poreux sans interface (métal / électrolyte) [54].

Dans le cas des revêtements dégradés, l'électrolyte entre assez rapidement en contact avec le métal et une nouvelle interface apparaît. Il se forme une double couche dont le comportement électrique est équivalent à un circuit RC parallèle placé en série avec la résistance d'électrolyte R_e . La **figure II.29** représente le circuit équivalent et le modèle physique d'un revêtement poreux, après la formation d'une interface métal/film.

On notera C_{dc} (la capacité de la double couche formée), et R_p (la résistance de polarisation ayant lieu au niveau de cette interface).

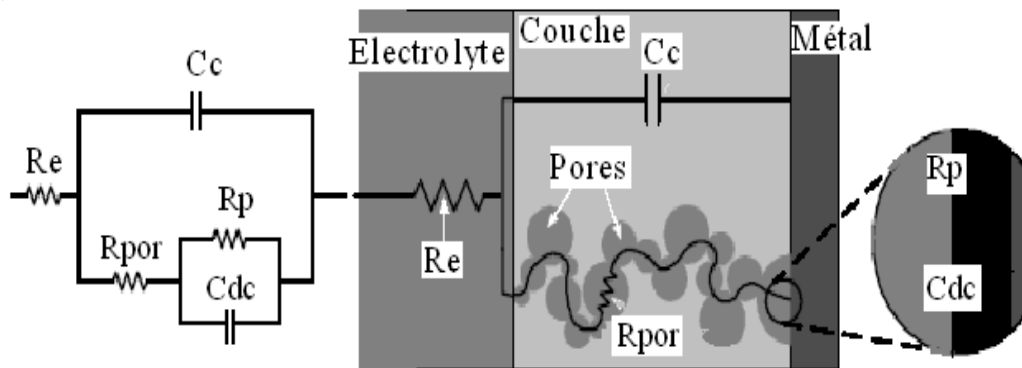


Fig. II.29. Modèle physique et schéma électrique équivalent d'un revêtement poreux avec formation d'une double couche en surface du métal. [54]

➔ Cas de diffusion

Lorsque les ions atteignent la surface du métal par diffusion et si l'on suppose que les phénomènes de corrosion résultent de la réaction de l'électrolyte avec le métal, alors il est indispensable de tenir compte du transport des espèces réactives dans ce même électrolyte. Si cette diffusion est une des étapes lentes, elle contribue dans l'expression de la vitesse de corrosion du métal sous revêtement[55]. La Fig.II.30, représente le schéma du circuit électrique équivalent d'une électrode, lorsque celle-ci est le siège simultané d'une réaction de transfert de charge et d'un transport de matière par diffusion. Le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence est:

$$Z(\omega) = (1 - j)\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{II.25})$$

Où : σ : désigne le coefficient de Warburg.

A noter que l'impédance de **Warburg** demeure l'impédance de diffusion minimale. Dans le plan complexe, elle est représentée par une droite à 45° des axes.

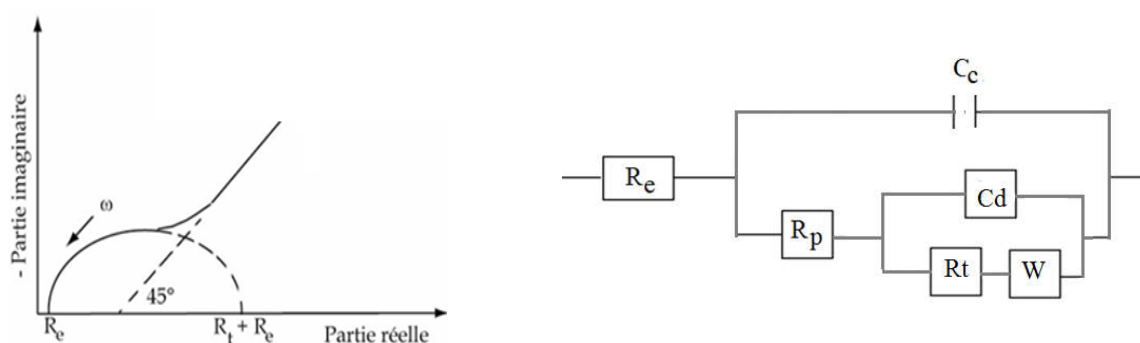


Fig.II.30. Schéma électrique équivalent du système électrochimique lors d'un processus de transport de charge et de matière. [56–57]

➔ Cas d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (**Fig.II.31**). Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L .

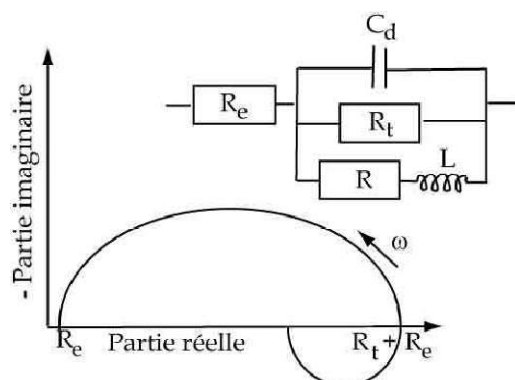


Fig.II.31. Représentation dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent. [57]

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

➔ Hétérogénéités de surface

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le

demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati (Fig.II.32). La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE).

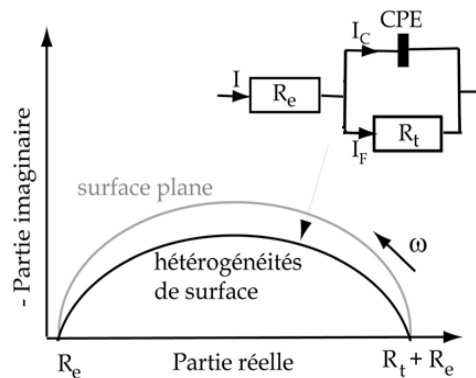


Fig.II.32. Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.

A la lumière des paragraphes précédents, il semble assez naturel de faire l'analogie entre impédance électrochimique et impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface (Métal/électrolyte) peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Cette façon d'ajustement est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable. Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme **la résistance R**, **la capacité C** ou même **l'inductance L**[58].

D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg (caractérisant le phénomène de diffusion).

**Chapitre III : Considérations
architecturales et préparation des surfaces
industrielles.**

III.1. Introduction

Les traitements de surface sont des procédés qui modifient les propriétés superficielles d'un matériau. Ils rendent possible l'utilisation des matériaux traditionnels dans la plupart des technologies de pointe : les alliages d'aluminium dans la construction aéronautique, par exemple. Ces procédés sont nombreux et font intervenir des domaines très variés de la physique et de la chimie : électrochimie, métallurgie, mécanique, optique.etc. Les procédés de revêtement de surface dont le but est de protéger contre la corrosion permettent de rendre un matériau apte à être sollicité dans un domaine donné. La préparation des surfaces joue un rôle majeur dans la détermination de la valeur protectrice d'un revêtement. Pour les couches métalliques elle fait en général partie du procédé de fabrication et est prévue par les normes nationales et européennes. En, ce qui concerne les peintures, le type et la norme de la préparation des surfaces doivent être spécifiés et inclus dans le traitement de la couche de protection. Les traitements de surface ont pour but de faire acquérir à des surfaces métalliques ou plastiques de nouvelles propriétés par un traitement superficiel du matériau. Les objectifs visés peuvent être nombreux : tenue à la corrosion, protection thermique, résistance à l'usure, qualité de frottement, adhérence pour un revêtement ultérieur, conductivité, effet décoratif, élimination d'éléments indésirables. Si nous nous référons au but ultime, c'est toute la gamme de traitement de surface qui sert à communiquer à cette surface des propriétés qu'elle n'a pas spontanément , c'est à dire une mise en condition de réception de la surface pour un revêtement (conversion, galvanoplastie, etc.). Le but du présent chapitre est de décrire les différentes filières de préparation d'une surface à partir des propriétés fonctionnelles améliorées en s'appuyant sur de nombreux exemples industriels et la théorie d'électrodéposition et leur principe.

III.2. Topographie de surface

Les revêtements électrodéposés peuvent conduire à des morphologies de surface très différentes (pyramides, fibre, nodules, etc. La topographie de surface peut être influencée par un certain nombre de facteurs. Ces facteurs sont essentiellement :

- Rugosité de surface et l'orientation cristallographique du substrat;
- Nombre de sites de nucléation sur le substrat;
- Adsorption d'impuretés (additifs, hydrogène, etc.);
- Conditions de dépôt (densité de courant, pH, etc.);
- Défauts structuraux (taille de grains, macles, etc.).

La rugosité de surface peut être faible si le substrat ne présente pas de défauts, si l'électrolyte est de grande pureté et si la surtension est faible. La morphologie peut changer avec l'épaisseur du dépôt. La **fig.III.1**, illustre l'évolution de la morphologie de surface lorsque l'épaisseur augmente [59, 60]. Au début du dépôt la couche formée est uniforme, celle-ci ne présente pas d'irrégularités, la couche de diffusion s'établit. L'épaisseur de la couche de diffusion varie en fonction des irrégularités obtenues pendant le dépôt, ce qui a pour conséquence de favoriser la déposition sur les pointes plutôt que sur les vallées. Ce phénomène prévoit alors la création d'une surface dont la rugosité augmente avec l'épaisseur et le temps de dépôt.

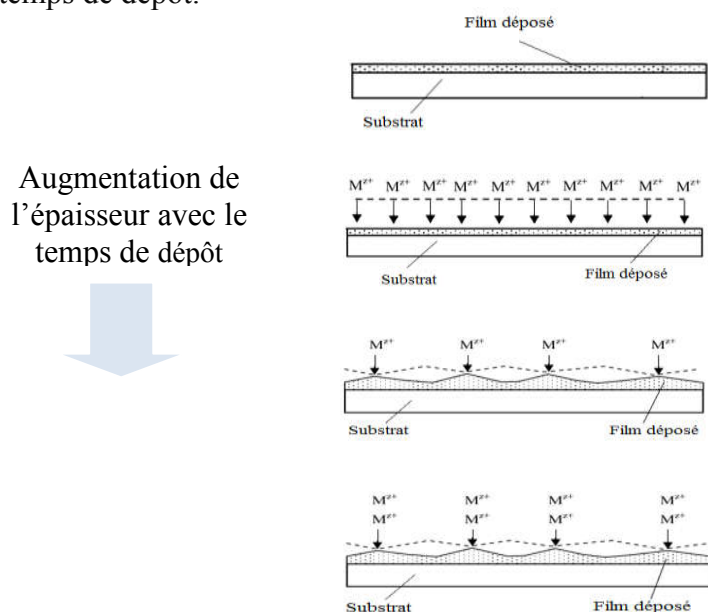


Fig.III.1. Représentation schématique de l'état de surface.

La morphologie de surface est aussi dépendante de la surtension [61–63]. Pour les faibles densités de courant, les ions métalliques préfèrent se déposer sur les aspérités ce qui a pour conséquence d'augmenter leur taille et donc de produire une surface avec de fortes irrégularités. Pour les fortes densités de courant, les ions métalliques se déposent plus rapidement en recouvrant la surface de la cathode. De façon similaire, d'autres facteurs peuvent affecter la morphologie tels que la température, l'agitation, la composition de l'électrolyte (type d'anions, additifs, impuretés, etc.). La morphologie de surface peut donc varier en fonction des conditions d'élaboration, ces conditions d'élaboration ayant des répercussions sur les processus d'électrodéposition, il est alors difficile de prévoir la morphologie de surface.

III. 3. Surface industrielle

III. 3.1. Introduction

Les caractéristiques des surfaces industrielles sont éloignées de celles des surfaces modèles qui viennent d'être décrites dans le but de présenter une approche globale. Une surface industrielle garde l'empreinte du procédé de mise en œuvre (usinage à l'outil, rectification, etc.) [64]. Les observations au microscope à balayage permettent de bien distinguer ces surfaces (rayures grossières et régulières par tournage ou régulières et croisées par fraissage, fines rayures par rectification, etc.).

III. 3.2. État de contamination superficielle

La surface d'une pièce industrielle est toujours souillée par différents polluants au cours des différentes étapes de formation : les souillures organiques (huiles, graisses, etc.) et les composés métalliques (oxydes, nitrures, carbures, etc.) qu'il s'agira d'éliminer afin de conférer à l'interface le caractère hydrophile souhaité. Ces éléments étrangers dépendent de l'origine de la pièce, et qui sont des :

- Oxydes et des scories de traitements ou d'usage (fonderie, laminage, brasure, etc.) ;
- Calamines et des graisses brûlées;
- Oxydes naturels et couches de passivation ;
- Huiles et graisses de lubrification ou de protection (usinage, estampage, etc.);
- Produits adsorbés (inhibiteur de corrosion par exemple);
- Poussières et copeaux (polissage, usinage);
- Traces d'eau (réhabilitation de pièces);
- Sels minéraux et gaz dissous ou occlus (fonderie, traitements de surfaces);
- Éléments de la couche superficielle du métal écrouie ou non;
- Bavures (traitements de surfaces, usinage).

De cette diversité de matériaux à éliminer résulte la diversité des préparations de surfaces.

III.3.3. Représentation schématique d'une surface industrielle

Après qu'elle ait été conditionnée par différentes opérations de traitements thermiques, d'usinage et de polissage mécanique, chimique ou électrochimique, une surface placée dans son environnement de travail, apparemment propre, est en fait la succession d'une série de strates au dessus du métal sain, qui peut aller de quelques couches atomiques à plusieurs

centaines de nanomètres, voire plusieurs μm . Une surface industrielle est donc de nature complexe et sera constituée de plusieurs couches superposées résultant d'interactions entre le métal et son environnement (**Fig.III.2**) [64].

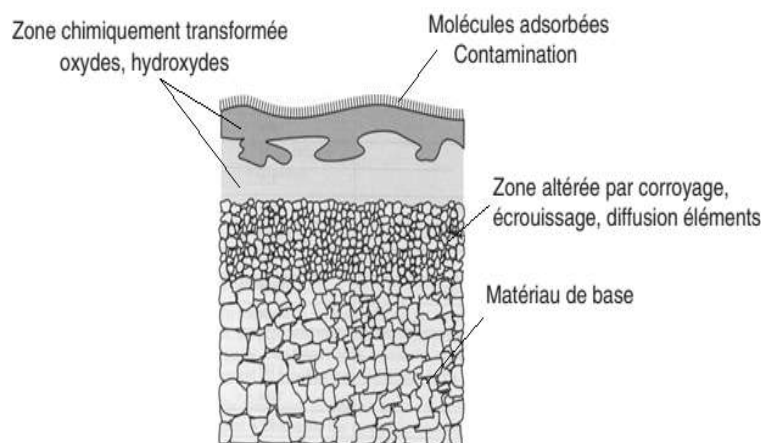


Fig. III.2. Représentation schématique de l'état structural d'une surface après préparation par différentes méthodes.

La **figure III.2**, montre ce que représente une surface à l'échelle du métallurgiste avec en particulier des couches qui sont la conséquence de l'adsorption sur cette surface de molécules contenues dans l'environnement : O_2 , N_2 , CO_2 , SO_2 , Cl_2 , et autres molécules organiques. L'état de surface et l'origine de ces substances tiennent le plus souvent de l'historique métallurgique du matériau :

- élaboration (fonderie, frittage, etc.) ;
- déformation plastique (étirage, laminage, etc.) ;
- usinage (tournage, meulage, découpage, etc.) ;
- traitement thermique (recuit, trempe, etc.) ;
- stockage (corrosion, etc.) ;
- manipulations (traces de doigts, etc.).

III.4. Présentation d'une chaîne de traitement de surface type

La préparation du substrat joue un rôle fondamental sur l'adhérence du revêtement qui conditionne la tenue en service des pièces. Une gamme de préparation identique a donc été adoptée pour tous les substrats quels que soient le type et la forme des éprouvettes afin de ne pas introduire une nouvelle variable. On peut définir une chaîne de traitement de surface comme l'espace constitué d'un ensemble de cuves de traitement. Les

phases successives de traitement des pièces constituent une gamme de fabrication. Il est impossible de fournir une gamme type précise tant les gammes et les types de revêtements sont nombreux. Cependant chaque gamme comporte un certain nombre d'opérations toujours identiques dans leur ordre chronologique. Cette gamme peut être classée en deux catégories [65] :

- **Traitements de nettoyage** : le décapage et le dégraissage;
- **Traitements d'amélioration** : le polissage et les traitements thermiques de restauration.

III.4.1. Nettoyage de la surface

Avant de subir un traitement de surface, un matériau métallique est généralement oxydé et couvert d'huiles ou de graisses. Il faut donc procéder à différents stades de la fabrication un nettoyage préalable au sens large du terme, afin de passer d'une interface souillée à une interface physiquement et chimiquement propre, apte à recevoir convenablement les traitements de surfaces ultérieures. Ces préparations, routinières dans l'industrie des traitements de surface, sont d'une grande importance. Elles conditionnent en grande partie la réussite des opérations ultérieures de fabrication ou de traitements de surface. On distingue classiquement deux opérations : le décapage et le dégraissage.

III.4.1.1. Décapage

Le décapage est une préparation soit [66]

- de la pièce oxydée avant revêtement en éliminant les produits solides adhérents au surface sans altération du métal de base (couches d'oxydes superficielles; sable de la fonderie; produits de corrosion) ;
- de rénover les matériaux revêtus qu'ils soient organiques (décapage des peintures) ou métalliques (démétallisation sélective).

La diversité infinie des matériaux métalliques et de leurs oxydes, ainsi que la multiplicité des procédés mécaniques ou chimiques pouvant être mis en œuvre, montre qu'il n'existe pas un décapage mais des décapages à savoir:

- décapage mécanique;
- décapage chimique;
- Décapage thermochimique;
- Décapage ionique.

(a) Décapage mécanique

Il permet d'éliminer les couches adhérentes de produits de corrosion, de calamines et, plus généralement, d'oxydes ou de revêtements protecteurs anciens mais dégradés. Il est réalisé par divers procédés : brossage, grattage, sablage, grenailage, etc. Il s'effectue soit à sec par exemple (le grenailage), ou par voie humide (par exemple le sablage humide). Dans ce dernier on ajoute un passivant afin de créer un film mince qui assure une bonne adhérence des revêtements ultérieurs.

(b) Décapage chimique

Il a pour objectif d'éliminer à l'aide des acides (l'acide sulfurique ; l'acide chlorhydrique ; l'acide fluorhydrique, etc.), les couches d'oxydes adhérentes à la surface de la pièce à traiter. L'opération peut se faire à froid, mais elle est accélérée lorsque la température du bain augmente. Il est réalisé par divers méthodes :

- Par circulation de la solution (pour canalisation);
- Par projection (pour des petits objets);
- A la pâte (pour des gros objectifs);
- A la mousse (pour les volumes très importants).

(c) Décapage électrolytique

Le principe est simple et consiste à imposer au produit à décaper une polarisation anodique et/ou cathodique. Les objectifs visés sont multiples [66] :

- Accélération de la pénétration du proton dans la couche d'oxydes (sous l'effet du champ électrique);
- Réduction des oxydes;
- Action des dégagements gazeux (oxygène + hydrogène) à l'interface métallique, résultant de l'alternance des polarisations anodique et cathodique;
- Meilleur contrôle des conditions de décapage;
- Gain de productivité.

L'électrolyte utilisé, est généralement à base de sulfate et peut être acide ou neutre. Le décapage se fait à chaud afin d'éviter la cristallisation des sulfates métalliques.

(d) Décapage thermochimique

Il consiste à traiter les pièces en acier dans un bain des sels fondus. Ce procédé permet une transformation des oxydes superficiels aux d'autres types d'oxydes plus solubles dans une solution acide.

(e) Décapage ionique

Il s'effectue à l'aide des ions de gaz rares, focalisés sous forme d'un faisceau qui balaie la surface à nettoyer. Ce type de décapage est plus intéressant, mais il peut conduire à une modification structurelle de la pièce à traiter à cause de la forte énergie des ions projetés.

III. 4.1.2. Dégraissage

Ce que l'on cherche à éliminer dans cette opération clef, ce sont des graisses animales, végétales ou minérales ainsi que leurs produits de dégradation et toutes les souillures qu'elles retiennent et de rendre la surface physiquement propre afin d'assurer le bon déroulement des opérations ultérieures et de garantir la qualité du produit fini. Dans la pratique, la phase de dégraissage se subdivise généralement en deux grandes classes [67] :

- Pré – dégraissage aux solvants, qui contribue à éliminer l'essentiel des polluants organiques;
- Dégraissage final, réalisé en milieu aqueux et destiné à détruire le résidu huileux de faible épaisseur.

Choisir un dégraissage, pour une application donnée, nécessite de réaliser un état des lieux détaillés prenant en compte:

- Nature des matériaux à dégraisser et les critères de propreté de la surface;
- Nature des polluants de surface à traiter;
- Les contraintes dans les domaines de la protection des travailleurs et de l'environnement;
- Les options technologiques proposées par les différents fournisseurs de produits et de matériels.

En somme, il n'existe pas une seule forme de dégraissage mais un ensemble de techniques, chacune d'entre elles possédant sa spécificité. Savoir apprécier la nature exacte de l'interface métallique et par voie de conséquence connaître l'histoire amont du matériau d'une part, et les conditions aval des traitements superficiels d'autre part, constituera un atout important pour le choix du dégraissage.

Le dégraissage peut s'effectuer soit par:

- Voie chimique;
- Voie électrolytique;
- Effet mécanique;
- Aux ultrasons.

(a) Dégraissage chimique

C'est un simple moyen de nettoyage, permettant d'obtenir une surface physiquement propre, conforme aux besoins. Les dégraissants chimiques couramment utilisés sont classés en deux groupes [67]:

- Dégraissants organiques : solvants chlorés, hydrocarbures, etc.;
- Dégraissants alcalins ou neutres : soude, carbonate de soude, etc.;

Ils sont très répandus dans les industries mécaniques et métallurgiques en mettant en œuvre, de manière isolée ou conjointe, trois mécanismes d'action :

- La dissolution des graisses par un solvant organique;
- La solubilisation des corps gras d'origine animale ou végétale (esters) par saponification dans des solutions alcalines concentrées et chaudes;
- L'emploi d'un produit tensio-actif dans un bain de dégraissage a pour effet de produire un mouillage de la surface à nettoyer, ce qui diminue l'aire de contact de la goutte graisseuse avec la pièce et en facilite l'élimination.

Au surplus, le tensio-actif produit l'émulsion des graisses insaponifiables en une multitude de particules sphériques qui sont décollées de la surface souillée et mises en suspension dans le bain.

(b) Dégraissage électrolytique

Le dégraissage électrolytique est généralement employé comme finition dégraissante. Il conjugue l'effet d'une polarisation de la pièce à partir d'une source de tension extérieure, la solution aqueuse étant utilisée comme électrolyte dans un réacteur où le matériau métallique à dégraisser occupe la position d'anode ou de cathode. Lors de la polarisation, le système réagit vers un nouvel équilibre ce qui induit des réactions électrochimiques et un violent dégagement gazeux sur la surface des pièces [67]:

- **à la cathode** : dégagement de l'hydrogène et réduction du solvant ou de celle des cations métalliques parasites contenus dans le milieu ;
- **à l'anode** : dégagement de l'oxygène ; oxydation du solvant si le métal est inattaquable, et ionisation du matériau s'il n'est pas stable dans le milieu (ex : Al, Mg, Zn, etc.).

Ces dégagements (de l'oxygène et de l'hydrogène), générateurs d'une agitation locale associés aux propriétés dégraissantes du bain en assurant un excellent nettoyage de la surface à traiter, mais certains effets secondaires sont parfois néfastes :

- Formation d'oxyde à l'anode;
- Attaque du métal par la solution basique à la cathode;
- Fragilisation du substrat;
- Redéposition d'impuretés à partir de bain pollué.

Pour remédier aux inconvénients de ce traitement, on fait alterner périodiquement les polarités des pièces à dégraisser. Les dégraissants alcalins utilisés sont la encore :

- Soude caustique : 70 g/l;
- Cyanure de soude : 25 g/l;
- Carbonate de soude : 30 g/l;
- Phosphate tri sodique : 30 g/l;
- Agent mouillant : 3 g/l.

(c) Dégraissage aux ultrasons

Il facilite le décollement des salissures. La technique consiste à transmettre des vibrations suivant les caractéristiques chimiques du bain liquide, sous forme des ondes sonores.

(d) Dégraissage mécanique

Il utilise du dioxyde de carbone congelé ou la projection de billes de glace sur la surface à dégraisser.

III.4.2 Amélioration de l'aspect de la surface traitée

III .4.2.1.Polissage

On distingue classiquement : le polissage mécanique, chimique et électrolytique.

(b) Polissage mécanique

Le polissage est un usinage de surface, au moyen d'abrasifs de plus en plus fins. Il consiste à polir les surfaces par la suppression des anfractuosités et des aspérités superficielles à l'aide des machines rotatives [68]. Les abrasifs sont collés sur des disques de bois ou de feutre animés d'un mouvement de rotation rapide, comme les meules. L'état de la surface à polir dépend de la dureté du métal et la qualité finale désirée. Cette technique de préparation est indispensable pour des revêtements protecteurs durables. La plupart des métaux ou alliages (Laitons, Cuivre, Cadmium, Zinc, etc.) peuvent être polis ou brillantés chimiquement ou électrolytiquement. Le polissage mécanique est utilisé soit comme prétraitement, pour éliminer les imperfections géométriques de la surface, soit en finition pour lui conférer un aspect ou un brillant particulier. Il se réalise en plusieurs étapes successives : tout d'abord avec un abrasif grossier (par exemple carbure de silicium) de granulométrie décroissante, puis avec un abrasif fin (alumine en suspension aqueuse, pâte diamantée, etc.). Il se pratique avec des meules, des brosses, des tampons ou sur bandes abrasives, sur feutres ou sur tissus. Le polissage en vrac, au tonneau, est très utilisé pour des charges constituées de très nombreuses petites pièces.

(c) Polissage électrolytique et chimique

Outre les procédés mécaniques, des traitements électrolytiques et chimiques sont utilisés pour obtenir des surfaces lisses et brillantes. Bien que leur fonction dans le secteur soit similaire, le principe de mise en œuvre du polissage est très différent. Alors que le polissage mécanique produit une surface amorphe moulée sous l'influence d'une pression et de températures locales élevées, le polissage chimique et le polissage électrolytique sont des traitements de dissolution sélective dans lesquels les points élevés de surface rugueuse sont dissous plus vite que les dépressions [68].

Les avantages potentiels de ces procédés sont les suivants :

- Leur conduite étant similaire à celle des procédés par anodisation et par dépôt électrolytique, ils peuvent être utilisés ensemble sur une même chaîne de production, réduisant considérablement la taille de l'installation et simplifiant les contrôles, tout en remplaçant souvent le processus complet de polissage mécanique ;

- Ils sont adaptés au traitement en vrac et les coûts de la main d'œuvre sont sensiblement inférieurs, en particulier pour les composants qui ne sont pas adaptés aux machines de polissage automatique ;
- La surface est nettoyée et offre, par la suite, une meilleure adhérence au dépôt, ainsi qu'une résistance élevée à la corrosion ;
- Leur pouvoir de réflexion et leur couleur sont souvent d'une qualité supérieure et ils n'ont pas tendance à ternir.

(d) Polissage électrolytique

Le polissage électrolytique est un procédé électrochimique couramment utilisé pour lisser, polir, ébavurer et nettoyer divers métaux, généralement de l'acier, de l'acier inoxydable, du cuivre et ses alliages et l'aluminium et les alliages d'aluminium [68]. Il est largement utilisé dans l'équipement alimentaire, l'équipement et les implants chirurgicaux, les secteurs pharmaceutique, des pâtes et papiers, et alimentaire, ainsi que dans des applications du secteur automobile et de l'architecture. Le polissage électrolytique retire de manière électrolytique une couche fine de surface. Il est souvent utilisé dans des cas dans lesquels des finitions très lisses et très brillantes sont nécessaires. Dans un processus de polissage électrolytique, la pièce de fabrication (anode) est immergée dans un électrolyte et un courant électrique (généralement du courant continu) circule entre la pièce de fabrication et la cathode. La pièce de fabrication est alors polarisée et les ions métalliques migrent vers la cathode le métal se trouve ainsi éliminé de l'anode. La réaction peut être contrôlée par l'ajustement des paramètres du bain et du procédé et par le choix du métal ou de l'alliage pour le polissage électrolytique. Dans ces traitements de polissage électrolytique, différents électrolytes sont utilisés. Des électrolytes sont généralement des mélanges de divers acides (acide sulfurique, acide chromique, acide citrique, et/ou acide phosphorique) et des composés organiques. L'avantage principal de ce procédé est le gain de temps et l'absence des couches minces superficielles écrouies, mais il ne peut pas être appliqué pour des échantillons à forte porosité. La nature du matériau, la forme, les dimensions et la position de la cathode par rapport à la pièce constituée en anode ont leur importance. La cathode pourra être en cuivre ou en tout autre matériau insensible à l'attaque chimique de l'électrolyte. Quant aux formes, dimensions et positions de la cathode, on recherchera les valeurs optimales de ces paramètres et qui assureront une répartition la plus uniforme de la densité de courant à la surface de la pièce à polir.

(e) Polissage chimique

Le polissage chimique ne diffère pas essentiellement du polissage électrolytique, la source du courant étant constitué par la multitude de couples locaux (piles) qui se manifestent à la surface du métal pendant l'opération. Pour augmenter la tension de ces couples, on opère à haute température, en présence d'oxydants et d'un sel lourd [68].

III.4.2.2. Dégazage

Les métaux peuvent retenir des gaz aussi bien par adsorption superficielle que par dissolution dans leur masse. Ces gaz sont susceptibles de se dégager lors d'un traitement sous vide ou à tout autre moment entraînant le décollement d'un revêtement. Par ailleurs, l'hydrogène détériore les propriétés mécaniques des aciers. Les dégazages se font par étuvage, la température et la durée dépendant du matériau.

III.4.2.3. Rinçages

L'eau principalement utilisée pour des traitements en phase aqueuse (voie humide) et les bains de rinçage, l'eau est un poste important dans l'industrie des traitements de surface. Aujourd'hui, le prix élevé de l'eau et de son traitement obligent à une diminution des consommations. Les étapes de rinçage interviennent entre chacune des fonctions de traitement. Leur objectif est [69] :

- d'éviter la contamination des bains les uns par les autres ;
- débarrasser les pièces de leur pellicule d'entraînement du bain après immersion.

De ce fait, la pellicule liquide qui recouvre la pièce à la sortie d'un bain doit être remplacée par un film dilué dont la concentration en éléments indésirables est satisfaisante pour le traitement suivant. Rincer une surface consiste donc à diluer cette fine pellicule de solution, c.à.d. diminuer la concentration du squelette minéral de la solution mais également à déstabiliser les émulsions. Pour améliorer le rinçage, il convient d'associer l'effet de dilution avec une agitation (mécanique ou par injection d'air déshuilé), en augmentant la vitesse de diffusion des espèces en solution par chauffage des rinçages ou en intervenant sur le rapport de dilution. Plusieurs structures de rinçages sont exploitées en pratique.

(a) Rinçage statique ou mort

Un rinçage statique est un pré-rinçage qui sert à retenir une partie de la pollution en provenance du bain de traitement. Il permet aussi, parce qu'il réduit la concentration du liquide entraîné, de réduire le débit du rinçage qui suit. Il n'est pas alimenté en continu par l'eau fraîche, mais renouvelé quand il atteint environ 20 % de la concentration du bain qui le

précède. Les rinçages statiques précèdent souvent un rinçage recyclé sur résines échangeuses d'ions (**Fig.III.3**).

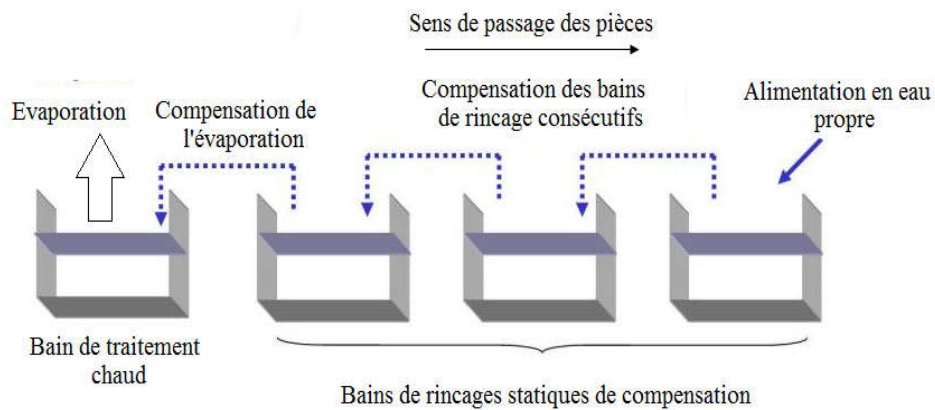


Fig.III.3. Rinçage statique de compensation.

(b) Rinçage simple courant

Cette méthode est la plus simple et se compose d'une seule cuve de rinçage courant après le bain de traitement. Inconvénient majeur, la quantité d'eau nécessaire est très élevée pour assurer un rapport de dilution satisfaisant. De ce fait, cette technique ne peut être envisagée que si les entraînements sont très réduits ou les bains peu chargés (**Fig.III.4**) [69].

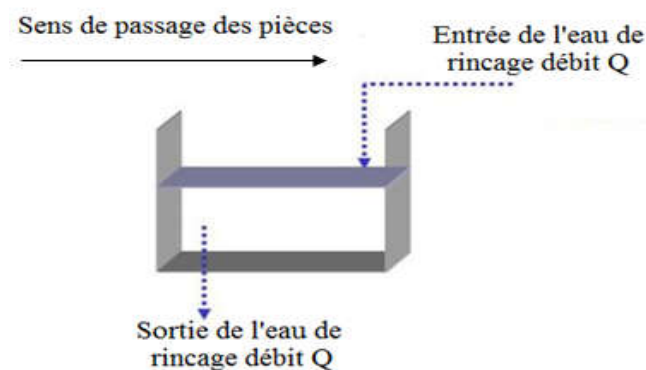


Fig.III.4. Rinçage statique.

(c) Rinçage multiple

• **En cascade**

C'est le type de rinçage le plus souvent utilisé dans les ateliers de traitements de surfaces. L'eau brute est introduite dans la dernière cuve de rinçage et passe en cascade jusqu'à la première cuve, c'est-à-dire en contre-courant du transfert des pièces rincées. L'économie d'eau obtenue grâce à l'augmentation du nombre de cuves de rinçage est importante. En pratique, on utilise le plus souvent les rinçages en cascade 2 et 3 postes (Fig.III.5).

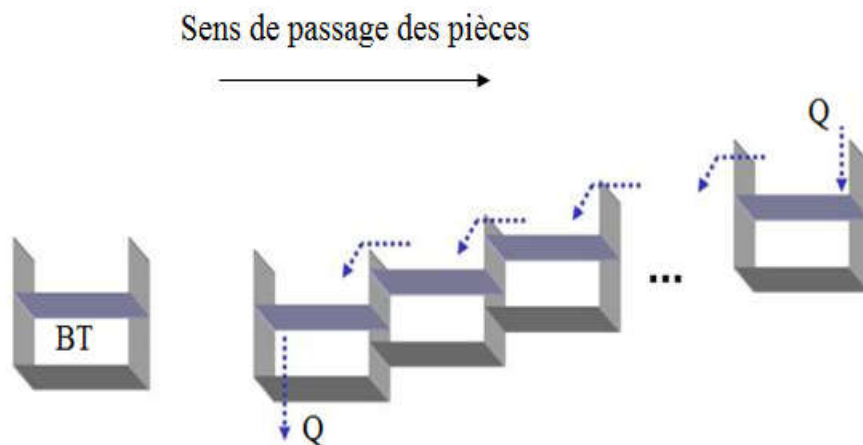


Fig. III.5. Bains de rinçage multiple en cascade.

• **En parallèle**

Chaque cuve de rinçage est alimentée séparément et en parallèle. Même si la qualité de rinçage est bonne, Ce système est très peu utilisé car grand consommateur d'eau (Fig.III.6).

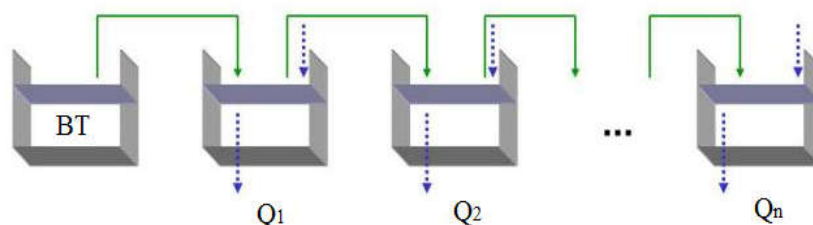


Fig.III.6. Bains de rinçage multiple en parallèle.

(d) Rinçage par aspersion

Ce système de rinçage est réalisé le plus souvent soit :

- Par aspersion au-dessus d'un bain de traitement chaud ;
- Dans une cuve vide où les pièces sont aspergées par un jet d'eau ;
- En combinaison avec un rinçage au trempé, la rampe d'aspersion entre en action et rince une seconde fois les pièces en alimentant ainsi la cuve de rinçage en contre-courant.

Un rinçage par aspersion est assimilable à une cascade à nombre important de postes. La qualité de rinçage est améliorée grâce à un effet hydromécanique, surtout quand on emploie simultanément l'air comprimé pour pulvériser l'eau. Il permet de réaliser une économie de place et de matériel.

(e) Rinçage économique

Le rinçage économique est un rinçage statique, les pièces sont immergées avant et après le bain de traitement. Le bain n'est pas alimenté en eau et n'est jamais vidangé. Sa concentration se stabilise à la moitié de celle du bain de traitement (**Fig.III.7**). La concentration des entraînements est donc réduite de moitié et, de ce fait, on réalise des économies sur l'eau de rinçage. Dans certains cas, l'eau de rinçage peut être réutilisée pour une deuxième fonction de rinçage compatible avec la première. L'objectif est de diviser de moitié la consommation d'eau. Les rinçages économiques permettent de [69]:

- Récupérer des produits ;
- Limiter les entraînements de 30 à 50% ;
- Réduire les volumes d'eau de rinçage nécessaires.

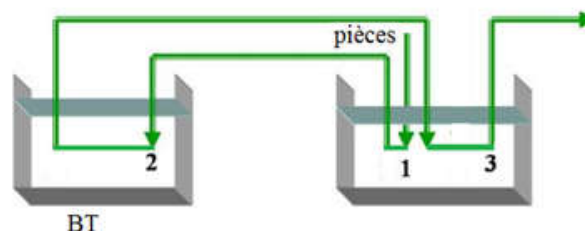


Fig. III.7. Bains de rinçage économique.

Références Bibliographiques

- [1] . J.J. Lamoureux, Précis de Corrosion, Edition Masson, Québec. (1994).
- [2] . Evans U.R., J. Franklin Institute 208 (1929), p.45 cité dans ROBIN.J, Introduction aux méthodes électrochimiques, Edition MASSON et C (1967), 357 p.
- [3] . C. Fuvell, Introduction à la Corrosion, CETIM, 2^{ème} Edition, (1988).
- [4] . P. Orlovski, Définition et Principes des Phénomènes de Corrosion, Comment Vaincre la Corrosion Métallique, Paris, Edition Eyrolles, (1973).
- [5] . A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochimie – Principes, Méthodes et Applications, Ed. Masson, Paris, (1983).
- [6] . F. L. Laque, Marine Corrosion, Causes and Prevention, John Willey, N.York, 1975.
- [7] . J. Philibert, A.Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, Métallurgie : du Minerai au Matériau, MASSON, Paris, (1998).
- [8] . J.C. Catonné, Traitements de Surface par Voie Humide : Principe Electrochimique, M1428, Technique de l'Ingénieur, (1990).
- [9] . D. Landolt, Traité des Matériaux, Vol.12 – Corrosion et chimie de surface des métaux, Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).
- [10] . Hack, H.P., Taylor, D. Metals Handbook, Corrosion, Vol.13, A.S.M., Metals Park, Ohio, (1990).
- [11] . Pryor, M.J., Astley, D.J. Corrosion, 3rd ed., Ed. R.A. Jarman, G.T. Burnstein, Oxford, Vol.1, 212-243 (1995).
- [12] . L. L. Sheir, Corrosion, Vol.2, Butterworth, 3rd Edition, (1994).
- [13] . R. Levy, M. Saurat, Contrôle des revêtements en production industrie, technique de l'ingénieur 4 – (1989), pp M 1680.
- [14] . M. Pourbaix, Atlas d'Equilibre Electrochimique, (1963).
- [15] . Fontana M., Corrosion Engineering edition, Mc Graw Hill International Edition, N.York (1987).
- [16] . G. Pinard Legry et A. Pourbaix, "Corrosion Localisée" Les Editions de Physique, (1994).
- [17] . L.L. Shreir, Corrosion, chap. Localized Corrosion, Ed. Newnes, pp. 1-130, (1976).
- [18] . J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Tibot, Processus et Facteurs de la Corrosion des Métaux et Alliages, Métallurgie Générale, Paris, Edition Masson, (1969).
- [19] . H. Corrosion & Corrosion control; Joan Wiley and Sons, INC, NewYork. (1963).
- [20] . Fontanna M; Green N. Corrosion engeneering. MC graw hill book compary New York. (1967).
- [21] . F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, "Corrosion Localisée", Editions de Physique, (1994).
- [22] . M. Joly, Y. Ballet, "Techniques de l'Ingénieur", Paris, (1984)
- [23] . A.J. Sedriks, International Metals Reviewers, 28, (1983), pp. 295-307.
- [24] . J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J.Talbot, Métallurgie Générale, Masson Editeurs, (1969).
- [25] . Shreir L.J. Corrosion newness. Butter &Othsed. Vol1. London. (1977).

- [26] . Sculley J. The fundamentals of corrosion. Pergamon press. Oxford. (1975).
- [27] . Y. Zuo, H. Wang, J. Zhao, J. Xiong, "The Effects of Some Anions on Metastable Pitting of Stainless Steels", Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China, (2001).
- [28] . P. Marcus, J.M. Herbelin, "The Application of Surface Analysis Methods to environmental/Material Interactions", Electrochem. Soc. Proc., (1991).
- [29] . Corrosion par piqûre et par crevasse. Eléments sur les mécanismes, appliqués à la sélection et l'utilisation des aciers inoxydables. Matériaux & Techniques 99, 81–91 (2011).
- [30] . M. Jean Reby, Le Choix des Matériaux en Anticorrosion, Critères à Prendre en Compte, Conférence du CETIM, (1997).
- [31] . N. Bouzeghaia, Caractérisation des dépôts composites nickel-alumine sur des aciers de construction par des tests de corrosion et des examens micrographiques, Mémoire de Magistère, Université de Batna (2002).
- [32] . Dieter L. Traité des matériaux : Corrosion et chimie de surfaces des métaux 12, 1^{er} Ed. Coll. « École polytechnique de Lausanne ». Lausanne : Presses Polytechnique et Universitaire Romandes, 564 p. (1993).
- [33] . H.H. Uhlig , Corrosion et Protection, DUNOD, Paris (France 1970).
- [34] . J. Catonné, L. Lacourcelle, les Revêtements Protecteurs dans l'Industrie, Principe - Applications – Choix, CAST LYON, 1977.
- [35] . A. Campa, Protection des surfaces Métalliques Contre la Corrosion, Technologie Professionnelle pour les mécaniciens, Tome 2, Paris, les Editions Foucher, (1971).
- [36] . H. Takenouti, Evaluation de la Protection Contre la Corrosion Assurée par des Revêtements Organiques. In : B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Prévention et Lutte Contre la Corrosion : une Approche Scientifique et Technique, Lausanne, pp.123-145, ISBN 2-88074-543-8, (2004).
- [37] . B. Baroux, La corrosion des métaux, Passivité et corrosion localisée, Dunod, Paris, (2014).
- [38] . J.C. Scully, Corrosion Protection, principes fondamentaux, MASSON, 121-123,125,136 (1995).
- [39] . G. Millazo, Electrochimie, T2, Ed. Dunod, Paris, (1969).
- [40] . L.L. Shreir, C.Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion Volume 2, Corrosion Control , Planta Tree, 10 : 20, 10 : 29, 10 : 56 (1995).
- [41] . C. Fiaud, Inhibiteurs de Corrosion, M160, Technique de l'Ingénieur, (2000).
- [42] . E.Triki, Phénomènes de la Corrosion, Première Ecole Maghrébine de Corrosion, Hammamet, (1990).
- [43] . E. Schaschl, Methods for Evaluation and Testing of Corrosion Inhibitors, In: Ed. By C.C. Nathan, NACE, Corrosion Inhibitors, USA, (1973)
- [44] . M. Tomaschov, Passivity and Protection of Metals Against Corrosion, Plenum Press, N.Y. (1967).

- [45]. Karayianni, H.S., Batis, G., and Vassiliou, P., "Corrosion resistance of composite nickel- Al_2O_3 deposits", *Anti-corros. Method M.*, Vol 46(1), pp. 29-34, (1999).
- [46]. Faiza KHOUKHI. Mémoire de magister "Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz)" (2008). Université M'Hamed Bougara-Boumerdes.
- [47]. Ouarda DOB. Mémoire de magister "Formation d'une solution aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne " (2008). Université de Skikda.
- [48]. American Society for Metals, *Metals Handbook 9th Edition*, Vol. 13, Corrosion, (1987).
- [49]. Fabien Miomandre, SaidSadri, pierre audebert, Rachel Meallet– Renault, *électrochimie, des concepts aux applications*, Dunod, paris, (2002),
- [50]. *Impedance spectroscopy, theory, experiment and applications*, EvgenijBarsoukovet J. Macdonald, 2005.
- [51]. La corrosion des soudures inoxydables Delair J, *matériaux et techniques* 1996, vol4, n°3-4, pp :47-52.
- [52]. DORLOT, J.M, Bâillon, J.P. et Masounave. J. *Des Matériaux*. 2e édition Ecole Polytechnique de Montréal,(1986), pp. 445-452.
- [53]. Standard test method ASTM G150, Electrochemical critical pitting temperature testing of stainless steel.
- [54]. S. Hong,L.Tai-Chin, *Electrochemical Impedance Spectroscopy for Battery Research and Development*, Rapport technique 31, Solartron,(1996).
- [55]. P.A Bjornsted, Active-Passive behaviour of high alloy stainless steel during uniform corrosion testing in hydrochloric acid, master thesis, Avesta, (1999).
- [56]. American Society for Metals, *Metals Handbook 9th Edition*, Vol. 13, Corrosion, (1987), pp. 893.
- [57]. Jean – baptiste Jorcin, SIE. locale ,thèse Doctorat ; (2007).
- [58]. A.E Hughes, R, J.Taylor, *Surface Interface Analytic* (1997).
- [59]. *Corrosion control for offshore structures: Cathodic protection and high efficiency coating*, Ramesh Singh, (2014).
- [60]. R. Winand, *Electrodeposition of metals and alloys- new results and perspectives*,
- [61]. *Electrochemical Acta* 39 (1994) 1091-1105.
- [62]. T. Watanabe, *Nano–plating-Microstructure Control theory of platd film and Data base of Plated film Microstructure*, Elsevier (2004) 697 p.
- [63]. C. C. Koch, *Nanostructured Materials – Processing, Properties and Potential Applications*, Noyes Publications (2002) 179-215.
- [64]. P. Benaben, F. Durut, *Nickelage électrolytique -Mise en œuvre-*, *Techniques de l'Ingénieur M1611* (2003).

- [65] . S. Audisio, Préparation d'une Surface, Généralités, Traitement de Surface et Protection Contre la Corrosion, (1987).
- [66] . J. Catonné, C. Tournier, Préparation de surfaces Métalliques, Manuel des traitements de surface à l'Usage des Bureaux d'Etudes, Edité par Club des traitements de Surface, Paris, Edition CETIM, (1987).
- [67] . M. Wery, Décapage des Métaux, M1455, Technique de l'Ingénieur, (2000).
- [68] . A. Pollack, Nettoyage et Dégraissage des Métaux, des forges Edition ,(1964).
- [69] . R. Tournier, Polissage Mécanique, M1495, Technique de l'Ingénieur, (2000).
- [70] . J. Deruelle, Préparation des Surfaces, Introduction, Technique de l'Ingénieur, (2000).