

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département: Génie des Procédés**



**POLYCOPIE DE COURS
VIEILLISSEMENT ET DEGRADATION
DES MATERIAUX**

**Destiné aux étudiants de première année Master
Génie des Procèdes des Matériaux**

Réalisé par :

Dr Mohamed Lyamine CHELAGHMIA

2018

Table des Matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
PHÉNOMÈNES DE CORROSION	
1. CORROSION HUMIDE	2
1.1. Phénomène électrochimique à l'interface métal solution	2
1.1.1. Équation de Nernst d'une réaction d'électrode	3
1.1.2. Diagrammes de Pourbaix	6
1.1.2.1. Principes de construction d'un diagramme E-pH	7
1.1.2.2. Exemples d'application	8
1.2. Cinétiques de corrosion	13
1.3. Courbes de polarisation	13
1.3.1. Potentiel de corrosion ou de dissolution	13
1.3.2. Surtension	14
1.3.3. Équation de Butler Volmer	14
1.3.4. Droites de Tafel	15
1.4. Passivité et métaux passivables	16
2. CORROSION SECHE	16
2.1. Définition	16
2.2 Principe du diagramme d'Ellingham-Richardson	17
3. APPROCHE CINÉTIQUE DE LA CORROSION SECHE	18
3.1. Mécanisme de la corrosion sèche	18
3.2. Cinétique de la formation des couches d'oxydes	19
4. PHÉNOMÈNES DE DIFFUSION ATOMIQUES DANS LES MÉTAUX	20
5. CORROSION DANS LA PRATIQUE INDUSTRIELLE	21
6. APPROCHE ÉCONOMIQUE ET PHÉNOMÉNOLOGIQUE	22
7. ÉTUDE DE CAS REELS	23
CHAPITRE II	
VIEILLISSEMENT ET DÉGRADATION DES MATÉRIAUX	
1. DÉFINITION DU VIEILLISSEMENT	25
2. VIEILLISSEMENT PHYSIQUE	25
2.1. Processus physique avec transfert de masse	25
2.1.1. Vieillissement par absorption de solvants	26
2.1.2. Vieillissement par migration d'adjuvants	26
2.1.2.1. Évaporation	26
2.1.2.2. Extraction	26
2.1.2.3. Exsudation	27
2.2. Processus physique sans transfert de masse	27
2.2.1. Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif	27
2.2.2. Vieillissement par chocs thermiques	27
2.2.2.1. Gradient de température dans l'épaisseur	27
2.2.2.2. Matériaux hétérogènes	27
2.3. Vieillessement physique interne	28

3. VIEILLISSEMENT CHIMIQUE.....	28
3.1. Vieillissement thermochimique.....	28
3.2. Vieillissement photochimique.....	29
3.3. Vieillissement hydrolytique.....	30
4. VIEILLISSEMENT NATUREL.....	30
5. VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL ACCÉLÉRÉ.....	32
6. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.....	32
6.1. Spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	32
6.2. Spectrométrie d'absorption ultraviolet-visible (UV-visible).....	34
6.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	35
6.4. Analyse thermique.....	36
6.4.1. Analyse thermogravimétrique.....	36
6.4.2. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	37
6.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB.....	38

CHAPITRE III

PROTECTION DES MATERIAUX CONTRE LA CORROSION

1. PROTECTION ÉLECTROCHIMIQUE.....	40
1.1. Protection cathodique.....	40
1.1.1. Principe de la protection cathodique.....	40
1.1.1.1. Potentiel de protection.....	41
1.1.1.2. Courant de protection.....	41
1.1.2. Applications de protection cathodique.....	42
1.1.2.1. Protection cathodique par anode sacrificielle.....	42
1.1.2.2. Protection cathodique par courant imposé.....	44
1.1.3. Principaux domaines d'application.....	45
1.2. Protection anodique.....	46
1.3. Inhibiteurs de corrosion.....	47
1.3.1. Inhibiteurs anodiques.....	47
1.3.2. Inhibiteurs cathodiques.....	48
1.3.3. Inhibiteurs mixtes.....	48
1.4. Pouvoir protecteur des films formés.....	49
2. MÉTHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION SÈCHE.....	50
2.1. Protection par dépôt de métaux.....	50
2.1.1. Revêtements anodiques.....	50
2.1.2. Revêtements cathodiques.....	50
2.2. Protection par revêtements non métalliques.....	51
2.2.1. Peintures.....	51
2.2.2. Matières plastiques.....	51
2.3. Protection par vaporisation de composés inhibiteurs.....	51
2.3.1. Définition.....	51
2.3.2. Phases de l'action du VCI.....	52
2.4. Méthodes d'études de revêtements de surfaces.....	52
2.4.1. Méthodes qualitatives.....	52
2.4.1.1. Observations visuelles des surfaces.....	52
2.4.1.2. Mesure du potentiel.....	53
2.4.2. Méthodes quantitatives.....	53

2.4.2.1. Méthodes gravimétriques	53
2.4.2.2. Méthode potentiostatique	53
2.4.2.3. Impédances électrochimiques	54
2.5. Critères de choix d'une méthode de protection	55
Référence	56

Liste des figures et des tableaux

CHAPITRE I PHÉNOMÈNES DE CORROSION

Figure 1. Effet de la corrosion sur une statue en bronze.....	2
Figure 2. Double couche schématique à l'interface métal-solution.....	3
Figure 3. Niveaux d'énergie traduisant le passage d'une mole de métal en solution.....	4
Figure 4. Diagramme E-pH de l'eau (T=25°C).....	9
Figure 5. Diagramme E-pH du fer (T=25°C).....	13
Figure 6. Courbe intensité- potentiel théorique d'un système Red-Ox.....	14
Figure 7. Détermination de l'intensité du courant d'échange par la méthode des droites de Tafel.....	16
Figure 8. Diagramme d'Ellingham de différents oxydes.....	18
Figure 9. Mécanisme de l'oxydation d'un métal à haute température.....	19
Figure 10. Présentation schématique des températures de fonctionnement de divers procédés et opérations.....	22
Tableau 1. Série de potentiels d'équilibre par rapport à l'électrode normale à hydrogène.....	6
Tableau 2. Tableau récapitulatif des différents équilibres.....	12

CHAPITRE II VIEILLISSEMENT ET DÉGRADATION DES MATÉRIAUX

Figure 1. Spectre d'émission du soleil.....	31
Figure 2. Comparaison entre photovieillissement naturel et photovieillissement artificiel.....	32
Figure 3. Spectre IR d'une cétonne.....	34
Figure 4. Évolution du spectre UV-visible d'un film de PVC thermolysé (sous azote) à 100 °C (les courbes successives correspondent respectivement à : 0, 20, 40, 60 et 80 heures de thermolyse)	35
Figure 5. Principe de la diffraction des rayons X.....	35
Figure 6. Courbe théorique type obtenu par ATD : 1 phénomène endothermique, 2 phénomène exothermique, 3 variation de la capacité calorifique de l'échantillon, 4 ligne de base.....	37
Figure 7. Courbe exemplaire de DSC.....	37
Figure 8. Principe de fonctionnement d'un MEB.....	39

CHAPITRE III PROTECTION DES MATERIAUX CONTRE LA CORROSION

Figure 1. Principe de la protection cathodique : courant et potentiel de protection.....	42
Figure 2. Principe de la protection cathodique par anodes galvaniques.....	43
Figure 3. Principe de la protection cathodique par courant imposé.....	44
Figure 4. Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{pass} < E < E_{pit}$	46
Figure 5. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.....	49
Figure 6. Détermination de la densité de courant de corrosion à partir du diagramme d'Evans	54

Figure 7. Circuit équivalent à une corrosion avec formation d'un oxyde protecteur R : résistance schématisant la dissolution, C : capacité représentant l'oxyde protecteur.....	54
Figure 8. Représentation schématique d'un diagramme d'impédance de Nyquist.....	55
Figure 9a. Echelle des tensions standards.....	56
Figure 9b: Revêtement de zinc sur fer.....	56
Figure 9c. Revêtement de nickel sur fer.....	56
Tableau 1. Caractéristiques des principales anodes sacrificielles.....	43
Tableau 2. Avantages et inconvénients des deux types d'anodes présentés.....	45

Introduction

La corrosion et le vieillissement des matériaux sont des phénomènes universels, responsables de l'altération et de la destruction de la plupart des matériaux naturels ou élaborés. La plupart des matériaux ont une interaction plus ou moins prononcée avec un grand nombre de milieux ambiants. Cette interaction altère souvent l'utilité du matériau en raison de la détérioration de ses propriétés mécaniques telles que la ductilité et la résistance ou encore son apparence ce qui entraîne des conséquences fâcheuses. Tout se corrode et tout milieu peut être corrosif suivant le matériau considéré.

Au point de vue économique la corrosion est d'une importance primordiale. On estime par exemple que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde.

De ce fait, le développement de technologies de protection plus sûres, économiques et non nuisibles à l'environnement représente un nouveau défi pour l'ingénieur qui devra posséder des connaissances scientifiques approfondies dans les domaines de l'électrochimie et de corrosion des métaux.

Ce cours est destiné aux étudiants de première année Master Génie des Matériaux. Il est conforme au programme officiel 2016-2017.

Il est élaboré et structuré de manière à assurer à l'étudiant l'essentiel des connaissances sur les phénomènes de vieillissement et de dégradation des matériaux avec beaucoup de simplicité.

Le premier chapitre de ce travail est consacré à un rappel sur les principes généraux de la corrosion les conditions thermodynamiques favorisant son déroulement et les paramètres qui gouvernent sa cinétique.

Le deuxième chapitre expose les phénomènes de dégradation et de vieillissement des matériaux, une étude du vieillissement et des méthodes d'analyse qui apportent des informations utiles sur les mécanismes de dégradation.

Le troisième chapitre traite les méthodes de protection contre la corrosion qui fournissent des éléments pour comprendre les revêtements protecteurs, la protection cathodique et anodique et les inhibiteurs de corrosion avec les méthodes de caractérisation de ces revêtements.

Dr Mohamed Lyamine CHELAGHMIA

CHAPITRE I

PHÉNOMÈNES DE CORROSION

1. CORROSION HUMIDE

La corrosion humide ou aqueuse est une réaction de nature électrochimique (un échange -gain ou perte- de particules) dont les particules proviennent d'une électrode métallique et d'un électrolyte qui réagissent au contact l'un de l'autre. Ces réactions, à l'interface d'une phase métallique et d'une phase aqueuse, mettent en jeu à la fois les électrons du métal et certains éléments chimiques, neutres ou ionisés, contenus dans la solution.

L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Pour une corrosion électrochimique on a :

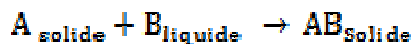


Figure 1. Effet de la corrosion sur une statue en bronze

1.1. Phénomène électrochimique à l'interface métal solution

Entre les ions qui passent en solution et l'excès d'électrons d'un métal, il existe des forces d'attraction électrique. A l'équilibre on a donc "face à face" un métal chargé négativement et une couche d'ions positifs dont les limites sont mal définies du côté solution.

Il se produit à l'interface une structure rappelant très approximativement celle d'un condensateur. On appelle cette structure d'interface "la double couche électrochimique".

L'interface est peut être le siège d'un champ électrique énorme responsable des phénomènes d'ionisation et de décharge (figure 2) :

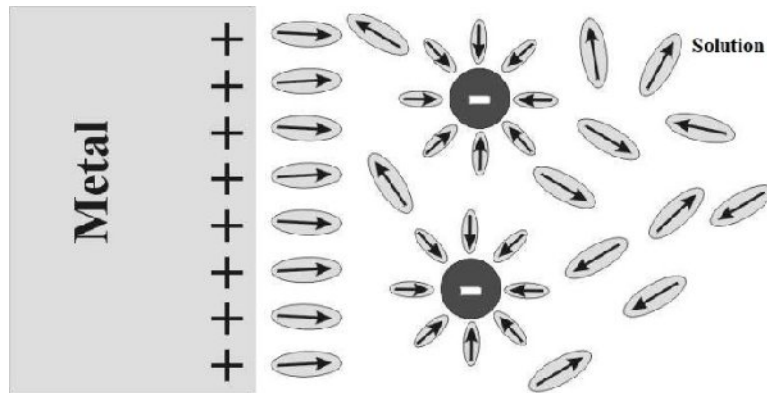


Figure 2. Double couche schématique à l'interface métal-solution

Trois modèles ont été proposés pour décrire les propriétés des interfaces électrochimiques. Le premier est celui de **Helmholtz**, amélioré par **Gouy-Shapman** pour tenir compte des variations de concentration entre le milieu et l'interface. Puis le modèle de **Stern** qui combine les deux modèles précédents.

L'accumulation d'ions sur cette interface modifie les propriétés électriques locales et crée alors une capacité, C_{dc} dite de double couche. L'interface métal/solution présente une résistance à l'échange d'électrons, appelée résistance de transfert de charge R_{tc} . Ces deux grandeurs fondamentales sont accessibles par spectroscopie d'impédance électrochimique.

1.1.1. Équation de Nernst d'une réaction d'électrode

La thermodynamique est appliquée dans l'étude de la corrosion depuis plusieurs années. Cela se manifeste par l'étude des changements de l'énergie libre (ΔG) qui accompagne les réactions de corrosion. Donc, ΔG est la différence entre l'énergie libre du métal ($G_{C,M}$) et de son produit de corrosion ($G_{C,S}$). Le facteur le plus important de ΔG est son signe et non pas sa grandeur, puisque la corrosion est possible si $\Delta G < 0$.

Les atomes de métal passent en solution si et seulement s'ils peuvent franchir la barrière d'énergie qui constitue la rupture de leurs liaisons électroniques. La différence entre le sommet de cette barrière d'énergie et $G_{C,M}$ représente l'énergie d'activation ΔG^* nécessaire au passage du métal en solution (Figure 3).

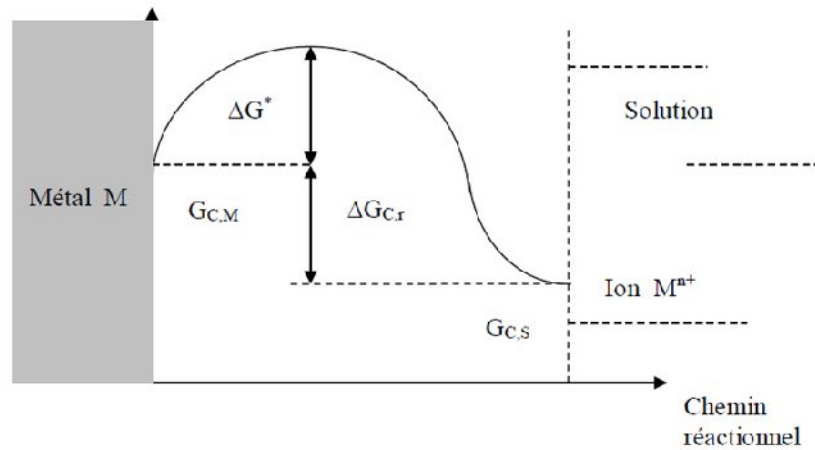
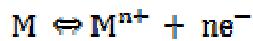


Figure 3. Niveaux d'énergie traduisant le passage d'une mole de métal en solution

L'excès des ions M^{n+} au voisinage de l'interface métal-solution ainsi que l'excès des électrons sur la surface de métal inversent le phénomène de passage en solution. Il se crée alors un équilibre dynamique qui peut être schématisé par la réaction :



Où n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction. Puisqu'il y a un échange d'électrons, l'énergie électrique nécessaire à la réaction peut s'écrire :

$$W_E = nFE$$

Où, F est le nombre de Faraday (égal à $96500 \text{ C. mol}^{-1}$) et E , aussi appelé potentiel réversible de la réaction d'électrode, représente la différence de potentiel entre le métal M et la solution contenant les ions M^{n+} .

A l'équilibre la variation d'enthalpie libre s'écrit :

$$\Delta G = \Delta G_R + \Delta G_E = \Delta G_R + W_E = 0$$

$$\Delta G_R = W_E$$

ΔG_R la variation d'enthalpie libre de la réaction (produite par la réaction de dissolution du métal dans la solution), ΔG_E l'énergie électrique nécessaire au franchissement de la barrière de potentiel E .

D'autre part, en appliquant la relation exprimant la variation d'enthalpie libre de la réaction, on a :

$$\Delta G_R = \Delta G_R^{\circ} + RT \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]}$$

Où $[M]$ est l'activité des atomes métalliques dans le métal (égale par définition à 1) ;

$[M^{n+}]$ la concentration en ions métalliques dans la solution;

R est la constante universelle des gaz parfaits (égal a $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;

T est la température exprimée en Kelvin.

Comme pour le cas d'une réaction chimique, l'enthalpie libre de la réaction électrochimique égale à la somme de l'enthalpie libre de réaction chimique et de l'énergie électrique est nulle. L'égalité des relations donne alors :

$$nFE = \Delta G_R^\circ + RT \ln M^{n+}$$

Soit

$$E = \frac{\Delta G_R^\circ}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln M^{n+}$$

Et en posant :

$$E^\circ = \frac{\Delta G_R^\circ}{nF}$$

On obtient la relation de Nernst d'une réaction d'électrode :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln M^{n+}$$

E° étant le potentiel standard de l'électrode de métal M.

Les valeurs de E° sont déterminées à partir d'une électrode de référence telle que l'électrode normal à hydrogène (ENH). Ces valeurs constituent l'échelle de Nernst qui classe les métaux selon leur tendance à passer en solution à 25°C (Tableau 1).

Tableau 1. Série de potentiels d'équilibre par rapport à l'électrode normale à hydrogène

Métal	Couple rédox	Potentiel (V)
(Extrémité noble)		
Or	Au / Au ³⁺	+1,420
Platine	Pt / Pt ²⁺	+1,190
Argent	Ag / Ag ⁺	+0,800
Fer	Fe ²⁺ / Fe ³⁺	+ 0,771
Cuivre	Cu / Cu ⁺	+0,522
Cuivre	Cu / Cu ²⁺	+0,345
Hydrogène	H ₂ / 2H ⁺	0,000(par définition)
Plomb	Pb / Pb ²⁺	- 0,126
Etain	Sn / Sn ²⁺	- 0,136
Nickel	Ni / Ni ²⁺	- 0,250
Cobalt	Co / Co ²⁺	- 0,277
Cadmium	Cd / Cd ²⁺	- 0,402
Fer	Fe / Fe ²⁺	- 0,440
Chrome	Cr / Cr ³⁺	- 0,744
Zinc	Zn / Zn ²⁺	- 0,762
Manganèse	Mn / Mn ²⁺	- 1,050
Aluminium	Al / Al ³⁺	- 1,670
Béryllium	Be / Be ²⁺	- 1,700
Magnésium	Mg / Mg ²⁺	- 2,340
Sodium	Na / Na ⁺	- 2,712
Potassium	K / K ⁺	- 2,924
(Extrémité active)		

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

1.1.2. Diagrammes de Pourbaix

Les nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent aussi du pH de la solution. Pourbaix a établi des diagrammes potentiel-pH qui délimitent différents domaines dans lesquels on trouve : corrosion – passivation – immunité.

- **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⁻¹). Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble.

- **Domaine d'immunité** : c'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal. La corrosion étant impossible thermodynamiquement et ne peut donc pas se produire (la cinétique n'intervient pas dans ce cas).
- **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.

1.1.2.1. Principes de construction d'un diagramme E-pH

Sur un diagramme E-pH, on regroupe, sous forme graphique un ensemble d'informations relatives aux équilibres qui peuvent se manifester entre différentes espèces chimiques comportant un même élément à différents degrés d'oxydation. Ces espèces peuvent être formées les unes à partir des autres par des réactions acido-basiques ou des réactions d'oxydoréduction (ox-red).

Réaction acide-base

Lorsque les espèces ont le même degré d'oxydation on a affaire à un couple acido-basique :



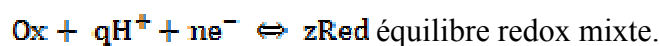
La condition d'équilibre est la loi d'action de masse :

$$K = \frac{[\text{Base}]^b \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{acide}]^a}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{m} \cdot \text{pK} - \frac{1}{m} \log \frac{[\text{Base}]^b}{[\text{acide}]^a}$$

Réaction d'ox-red

Lorsque les espèces ont des degrés d'oxydation différents il s'agit de couples oxydo-réducteurs :



La condition d'équilibre entre forme oxydée et forme réduite est donnée par la loi de Nernst :

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]^{\nu} [H^+]^{\alpha}}{[red]^{\xi}}$$

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^{\circ} - 0.059 \left(\frac{q}{n}\right) pH + \frac{0.059}{n} \log \frac{[ox]^{\nu}}{[red]^{\xi}}$$

Pour établir les diagrammes E-pH, on trace pour une concentration donnée les courbes représentatives des équations ci-dessus.

1.1.2.2. Exemples d'application

1) Diagramme E-pH de l'eau

Données et convention

L'eau intervient dans deux couples oxydant-réducteur :

- $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ avec $E_1^{\circ} = 1.23 V$ à 298 K;
- $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$ avec $E_2^{\circ} = 0.00 V$ à 298 K par convention.

L'eau est un composé amphotère redox par convention la pression de la phase gazeuse à la frontière est $P = p^{\circ} = 1 \text{ bar}$

Espèces des couples de l'eau et n.o :

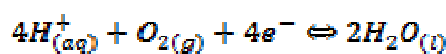
	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$O_{2(g)}$
n.o (H)	0	+I	-
n.o (O)	-	-II	0

On peut déjà dire que H_2 sera en bas dans le diagramme, H_2O sera au milieu et O_2 en haut.

Tracé du diagramme

Couple $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$:

La demi-équation relative à ce couple s'écrit :



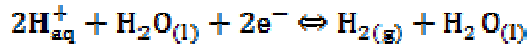
Le potentiel de Nernst de ce couple à la frontière s'écrit :

$$E_f = E_1^{\circ} + \frac{0.06}{4} \log \left(\frac{P_{O_2} [H^+]^4}{p^{\circ}} \right) \dots \dots \dots (1)$$

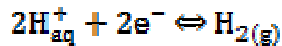
$$E_f = 1.23 - 0.06 \times pH$$

Couple $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$

La demi-équation relative à ce couple s'écrit :



Cette équation se simplifie selon :



Le potentiel de Nernst de ce couple à la frontière s'écrit :

On peut donc remplacer le couple $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$ par $H_{aq}^+/H_{2(g)}$

$$E_f = E_2^0 + \frac{0.06}{2} \log \left(\frac{p^0[H^+]^2}{P_{H_2}} \right) \dots \dots \dots (2)$$

$$E_f = -0.06 \times pH$$

On trace deux droites correspondantes à l'équation (1) et l'équation (2) :

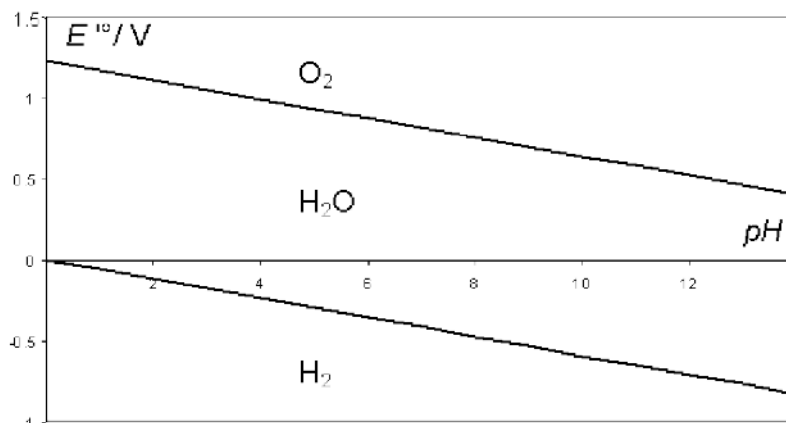


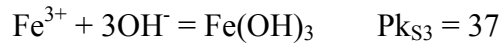
Figure 4. Diagramme E-pH de l'eau (T=25°C)

On constate sur cette figure trois domaines distincts séparés par deux droites parallèles de pente négative à 0.059 V. le domaine de stabilité de l'eau est compris entre ces deux droites. De part et d'autre de ce domaine, l'eau est décomposée, soit, oxydée avec dégagement d'oxygène pour les valeurs les plus élevées de potentiel, soit, réduit avec dégagement d'hydrogène pour les plus faibles valeurs du potentiel.

2) Diagramme potentiel-pH du fer

On considère les espèces suivantes : Fe(s), Fe²⁺(aq), Fe³⁺(aq), Fe(OH)₂(s) et Fe(OH)₃(s). On fixe les concentrations telles que : [Fe²⁺] = [Fe³⁺] = 10⁻² mol.L⁻¹.

Il y a deux équilibres de précipitation :



Il y a deux équilibres d'oxydoréduction :



Espèces des couples de l'eau et n.o :

n.o Espèces

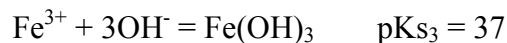
0 Fe

II Fe^{2+} $\text{Fe}(\text{OH})_2$

III Fe^{3+} $\text{Fe}(\text{OH})_3$

pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Équilibre de précipitation :



Expression de la constante de précipitation :

$$K_{\text{S}_3} = [\text{Fe}^{3+}] \times [\text{OH}]^3, \text{ on a } K_e = [\text{OH}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_{\text{S}_3} = [\text{Fe}^{3+}] \times K_e^3 / [\text{H}_3\text{O}^+]^3$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = ([\text{Fe}^{3+}] \times K_e^3 / K_{\text{S}_3})^{1/3}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e - 1/3 \text{p}K_{\text{S}_3} - 1/3 \log [\text{Fe}^{3+}]$$

$$\text{pH} = 14 - 37/3 - 1/3 \log 10^{-2}$$

$$\text{(I) } \text{pH} = 2,33$$

pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Équilibre de précipitation :



Expression de la constante de précipitation :

$$[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{OH}]^2 = K_{\text{S}_2}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] \times K_e^2 / [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{\text{S}_2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = ([\text{Fe}^{2+}] \times K_e^2 / K_{\text{S}_2})^{1/2}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_e - 1/2 \text{p}K_{\text{S}_2} - 1/2 \log [\text{Fe}^{2+}]$$

$$\text{pH} = 14 - 15,1 / 2 - 1/2 \log 10^{-2}$$

$$\text{(II) } \text{pH} = 7,45$$

Donc on peut tracer le diagramme du fer pour les trois degré d'oxydation :

pH	2,33	7,45
Fer (III)	Fe^{3+}	$Fe(OH)_3$
Fer (II)	Fe^{2+}	
Fer (0)	Fe	

Potentiel du couple Fe^{3+} / Fe^{2+}

L'équilibre est :



L'équation de Nernst est :

$$E = E^\circ + 0,059 / 1 \times \log ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}])$$

On prend comme valeur de potentiel celui de l'équilibre pour : $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$

Soit :

$$(III) E = 770 \text{ mV}$$

Potentiel du couple Fe^{2+} / Fe

L'équilibre est :



L'équation de Nernst est :

$$E = E^\circ + 0,059 / 2 \times \log [Fe^{2+}]$$

$$E = - 0,44 + 0,03 \times \log 0,01$$

$$(IV) E = - 500 \text{ mV}$$

Relation entre potentiel et pH pour le couple $Fe(OH)_3 / Fe^{2+}$

L'équilibre est :



L'équation de Nernst est :

$$E = E^\circ + 0,059 / 1 \times \log ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}])$$

$$E = E^\circ + 0,059 / 1 \times \log ((Ks_3 \times [H_3O^+]^3) / (Ke^3) \times [Fe^{2+}]))$$

$$E = E^\circ - 0,059 pKs_3 - 3 \times 0,059 pH + 3 \times 0,059 pKe - 0,059 \log [Fe^{2+}]$$

$$E = 0,77 - 0,059 \times 37 - 0,18 pH + 0,18 \times 14 - 0,059 \log 0,01$$

$$(V) E = 1,19 - 0,18 pH$$

Relation entre potentiel et pH pour le couple Fe(OH)₃ / Fe(OH)₂

L'équilibre est :



L'équation de Nernst est :

$$E = E^\circ + 0,059 / 1 \times \log ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}])$$

$$E = E^\circ + 0,059 / 1 \times \log ((Ks_3 \times [\text{H}_3\text{O}^+]^3 \times Ke^2)) / (Ks_2 \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \times Ke^3))$$

$$E = E^\circ + 0,059 / 1 \times \log ((Ks_3 \times [\text{H}_3\text{O}^+])) / (Ks_2 \times Ke)$$

$$E = E^\circ - 0,059 pKs_3 - 0,059 pH + 0,059 pKs_2 + 0,059 pKe$$

$$E = 0,77 - 0,059 \times 37 - 0,059 pH + 0,059 \times 15,1 + 0,059 \times 14$$

$$(VI) E = 0,3 - 0,06 pH$$

Relation entre potentiel et pH pour le couple Fe(OH)₂ / Fe

L'équilibre est :



L'équation de Nernst est :

$$E = E^\circ + 0,059 / 1 \times \log ([\text{Fe}^{2+}])$$

$$E = E^\circ + 0,059 / 2 \times \log ((Ks_2 \times [\text{H}_3\text{O}^+]^2) / Ke^2)$$

$$E = E^\circ - 1/2 \times 0,059 pKs_2 - 0,059 pH + 0,059 pKe$$

$$E = -0,44 - 1/2 \times 0,059 \times 15,1 - 0,059 pH + 0,059 \times 14$$

$$(VII) E = -0,05 - 0,06 pH$$

Tableau 2. Tableau récapitulatif des différents équilibres

Couples mis en jeu	Fe(OH) ₃ / Fe ²⁺	Fe(OH) ₃ / Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₂ / Fe
Expression du potentiel / V	E = 1,19 - 0,18 pH	E = 0,3 - 0,06 pH	E = - 0,05 - 0,06 pH
Expression de E pour : pH < 2,33	-	-	-
Valeur de E pour : pH = 2,33	1,19 - 0,18 × 2,33 = 0,77	-	-
Expression de E pour : 2,33 < pH < 7,45	1,19 - 0,18 pH	-	-
Valeur de E pour : pH = 7,45	1,19 - 0,18 × 7,45 = - 0,15	0,3 - 0,06 × 7,45 = -0,15	- 0,05 - 0,06 × 7,45 = - 0,5
Expression de E pour : pH > 7,45	-	0,3 - 0,06 pH	- 0,05 - 0,06 pH
Valeur de E pour : pH = 14	-	- 0,54	-0,98

Avec les résultats précédents, on trace le diagramme potentiel-pH du fer ci-dessous :

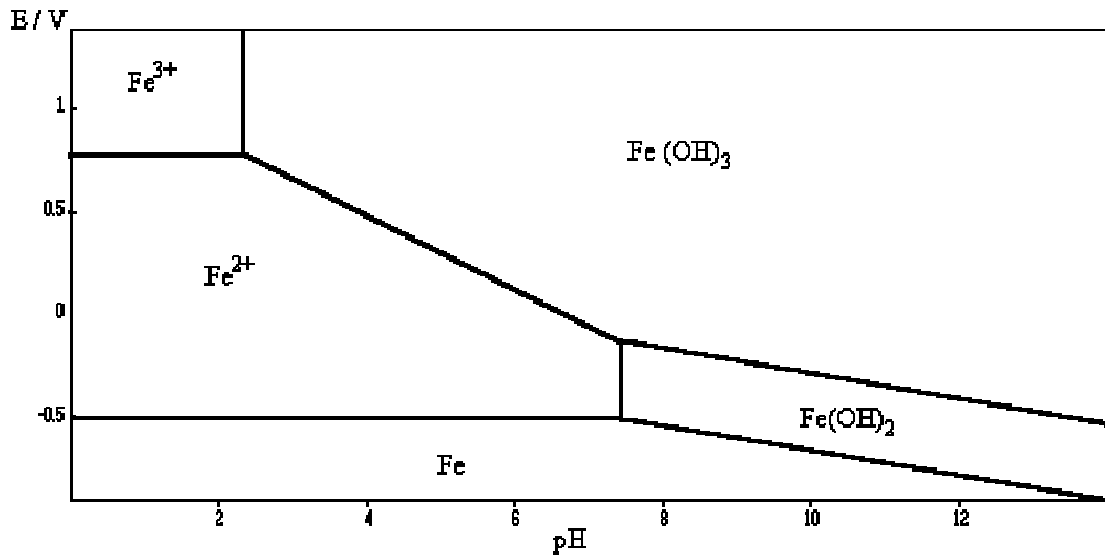


Figure 5. Diagramme E-pH du fer (T=25°C).

1.2. Cinétiques de corrosion

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

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

$$I = n F v$$

I : densité de courant de transfert de charges ($A \cdot m^{-2}$) ;

n : valence du métal ;

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

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

1.3. Courbes de polarisation

1.3.1. Potentiel de corrosion ou de dissolution

Lorsque le système est en équilibre électrochimique, le courant est nul et le potentiel d'électrode est le potentiel thermodynamique, donné par la relation de Nernst :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

Si on impose un potentiel supérieur ou inférieur à la valeur d'équilibre, le système n'est plus en équilibre, il se produit un transfert de charge entre l'électrode et la solution.

Si $E > E_{eq}$ on provoque une oxydation et inversement une réduction si $E < E_{eq}$.

La courbe $I = f(E)$ est appelée courbe intensité – potentiel ou courbe de polarisation. L'intensité étant directement liée à la vitesse.

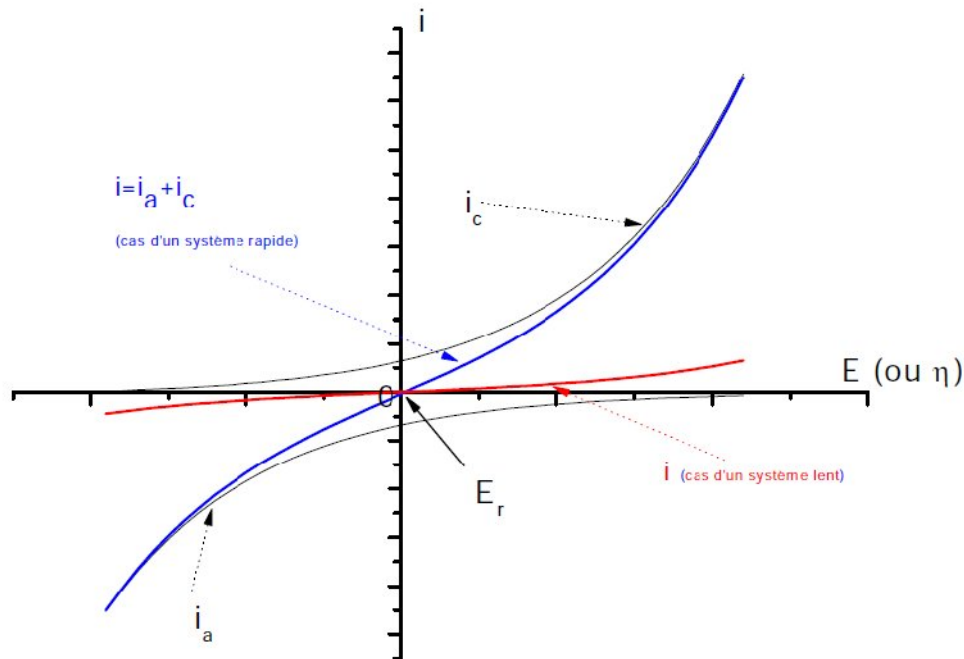


Figure 6. Courbe intensité- potentiel théorique d'un système Red-Ox

1.3.2. Surtension

La surtension, η , est la différence entre la tension, E , de l'électrode et sa tension d'équilibre, E_{th} : $\eta = E - E_{eq}$ (Volt).

$\eta > 0$ si $E > E_{th}$, il se produit une réaction d'oxydation et inversement une réaction de réduction si $\eta < 0$ d'où $E < E_{eq}$.

1.3.3. Équation de Butler Volmer

Cette équation fait le lien entre le transfert de charge se déroulant à l'électrode et son potentiel. Elle est applicable en régime pur de transfert c'est-à-dire lorsque le transfert de charge constitue l'étape limitante de la réaction (pas de limitation par transport de matière diffusif ou convectif) et lorsque celle-ci se déroule en une étape. La densité de courant s'écrit alors :

$$I = I_0 \left(\exp \frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right)$$

I_0 : Densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre tel que $I_0 = I_a = I_c$.

α : Coefficient de transfert de charge entre les deux réactions partielles anodique et cathodique ($0 < \alpha < 1$).

$\eta = E - E_{eq}$: surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{eq} .

1.3.4. Droites de Tafel

Pour une surtension η suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de la relation devient rapidement négligeable.

Pour une surtension anodique η_a , on a :

$$I = I_a = I_0 \left(\exp \frac{\alpha nF\eta_a}{RT} \right)$$

Pour une surtension cathodique η_c , on a :

$$I = I_c = I_0 \left(\exp - \frac{(1-\alpha)nF\eta_c}{RT} \right)$$

Dans ces relations, on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \left(\frac{I_a}{I_0} \right) \quad \text{et} \quad \eta_c = -\beta_c \ln \left(\frac{I_c}{I_0} \right)$$

Pour la branche anodique : $\log_{10}(I_a) = \eta_a / (2.3\beta_a) + \log_{10}(I_0)$

Pour la branche cathodique : $\log_{10}(I_c) = -\eta_c / (2.3\beta_c) + \log_{10}(I_0)$

Ces relations sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer.

Ces équations permettent de tracer les droites de Tafel $\ln(I) = f(E)$ (figure 7) et d'en déduire le courant d'échange I_0 et le potentiel E_{eq} .

L'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant d'échange ou courant de corrosion I_{corr} ($A.cm^{-2}$) à l'équilibre.

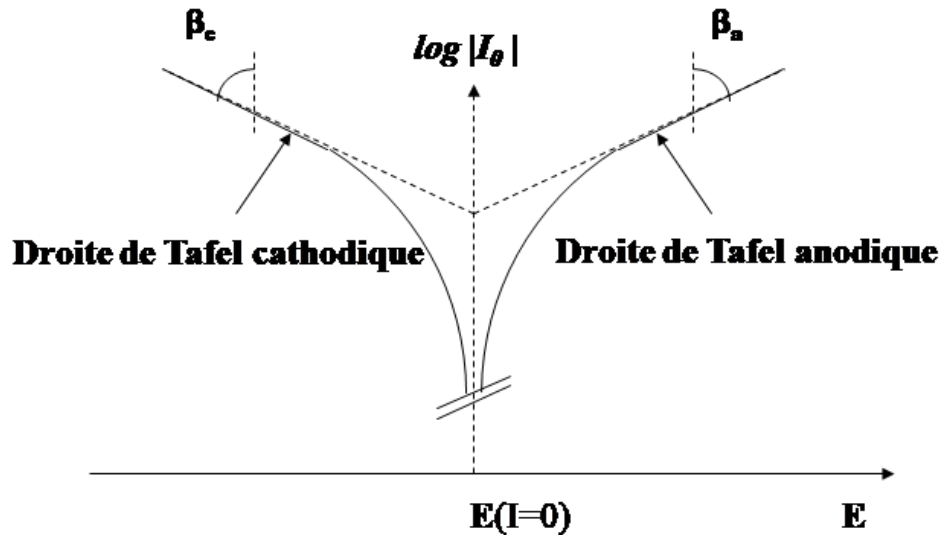


Figure 7. Détermination de l'intensité du courant d'échange par la méthode des droites de Tafel

1.4. Passivité et métaux passivables

La passivation est due à l'existence d'un film protecteur qui agit comme une barrière de diffusion aux produits de diverses réactions : ralentissement du transfert des cations depuis le métal vers le milieu. Ce film est constitué d'oxyde ou d'hydroxyde formé à partir des produits de corrosion du matériau dans le milieu considéré.

Exemple :

- Film visible de $PbSO_4$ sur du plomb immergé dans H_2SO_4 .
- Film mince invisible d' Al_2O_3 sur l'aluminium.
- Le fer dans une solution de chromate ou nitrate.
- Le fer dans H_2SO_4 par polarisation anodique sous des densités de courant suffisamment élevées.

La passivation correspond à une zone identifiable sur le diagramme de Pourbaix ; cependant, quelle qu'en soit l'explication, cette passivation dépend du milieu extérieur et ne peut être utilisée comme une méthode appropriée de protection pour tous les milieux.

2. CORROSION SECHE

2.1. Définition

Comme tous les phénomènes de corrosion, la **corrosion sèche** se manifeste par une dégradation des matériaux élaborés par l'activité humaine, entraînant leur retour à une forme plus stable. Cette dégradation se déroule en l'absence de phase liquide jouant le rôle d'électrolyte. L'absence d'électrolyte et la relative lenteur des phénomènes qui en découle imposent, pour que ce type de corrosion soit actif, une température élevée. On parle ainsi souvent de **corrosion à haute température** (« *high temperature corrosion* »), d'**oxydation thermique** (« *thermal oxidation* »).

La **corrosion sèche** joue un rôle déterminant dans plusieurs domaines : production et transformation d'énergie (turbines à gaz, moteurs diesel, génie chimique et traitement des déchets (réacteur chimiques), etc.

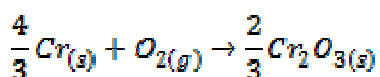
Les électrolytes aqueux n'existent pas à hautes température. Pourtant, les réactions restent de nature électrochimique. Ce sont les oxydes, ou d'autres produits de réaction solide ou liquide formés à la surface du métal qui jouent le rôle de l'électrolyte, grâce à leur conductivité ionique. Trois paramètres caractérisent la corrosion sèche :

- l'absence d'un électrolyte aqueux,
- les phénomènes liés à la diffusion,
- les conditions d'équilibre aux interfaces.

2.2. Principe du diagramme d'Ellingham-Richardson

Le diagramme d'Ellingham représente la variation d'enthalpie libre standard de formation d'un oxyde à partir d'un métal ou d'un oxyde inférieur en fonction de la température. L'équation bilan est ramenée à la consommation d'une mole de dioxygène, même si d'autres coefficients sont fractionnaires. Plus la position d'un oxyde dans le diagramme est basse, plus cet oxyde sera stable.

Par exemple, la courbe de l'oxyde Al_2O_3 se situant en dessous de celle de Cr_2O_3 , l'aluminium métallique peut donc réduire l'oxyde de chrome pour former de l'alumine et du chrome métallique (Figure 8). Pour la formation de l'oxyde du chrome (III) par exemple, les données réfèrent à l'équation :



Le diagramme utilise la seconde loi de la thermodynamique, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ et l'approximation d'Ellingham. Au-dessus de la droite d'Ellingham, il y a prédominance de l'oxydant, et au-dessous, du réducteur ; l'affinité chimique de la réaction étant nulle sur la droite elle-même.

Lorsqu'il y a plusieurs métaux, celui dont la droite d'Ellingham est au-dessous réduit celui qui est au-dessus : Par exemple, la courbe de l'oxyde Al_2O_3 se situant en dessous de celle de Cr_2O_3 , l'aluminium métallique peut donc réduire l'oxyde de chrome pour former de l'alumine et du chrome métallique.

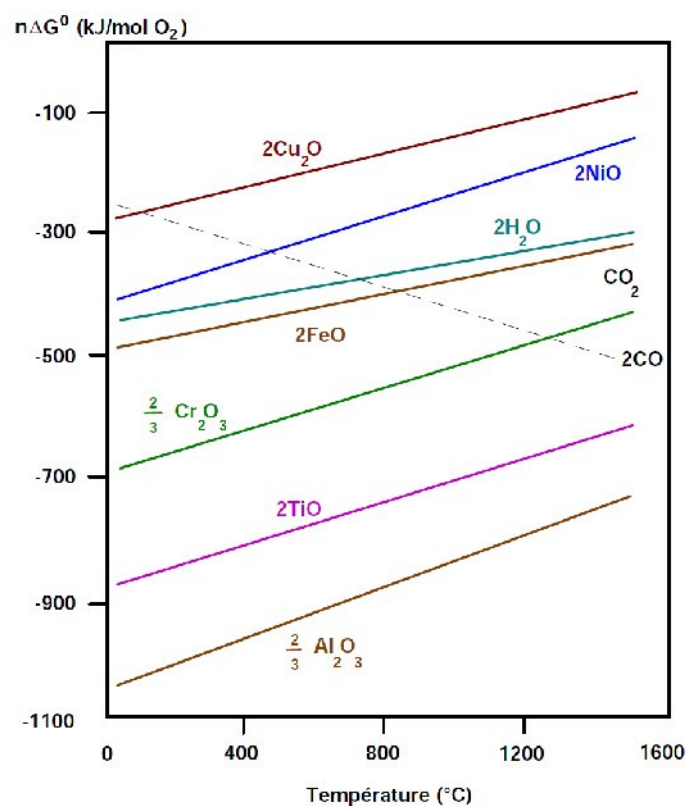


Figure 8. Diagramme d'Ellingham de différents oxydes

3. APPROCHE CINÉTIQUE DE LA CORROSION SÈCHE

3.1. Mécanisme de la corrosion sèche

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

Il se recouvre alors d'un film d'oxyde qui croît progressivement avec une vitesse égale à la vitesse de corrosion. La figure 9 schématise la réaction d'un métal avec l'oxygène dans le cas des couches d'oxyde minces.

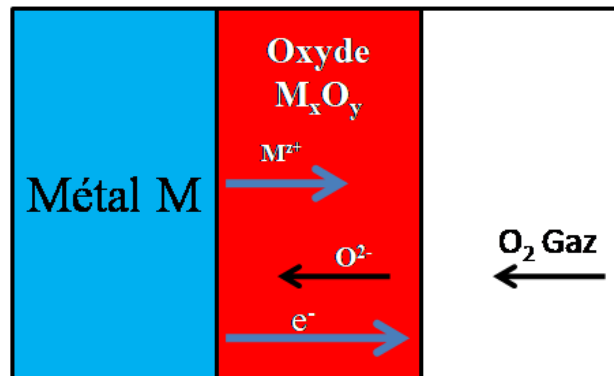


Figure 9. Mécanisme de l'oxydation d'un métal à haute température

Le métal s'oxyde à l'interface métal-oxyde et les cations diffusent vers l'extérieur du film. A la surface extérieure l'oxygène se réduit en anions O^{2-} qui diffusent vers l'interface métal oxyde. Les électrons libérés à cette interface doivent traverser la couche d'oxyde avant de réagir avec l'oxygène externe.

La surface extérieure du film joue donc le rôle de cathode et l'interface métal-oxyde celui d'anode. L'oxyde est ici simultanément électrolyte et conducteur électronique. Il s'agit donc d'un phénomène d'oxydo-réduction au cours duquel il y a transfert d'électrons. Le métal, réducteur, fournit les électrons qu'accepte l'oxydant (ici l'oxygène). Il s'établit alors une liaison de type ionique au cours de laquelle les différents ions s'arrangent en un assemblage cristallographique bien défini avec grains et joints de grains.

Exemples:



Ces deux réactions se décomposent de la manière suivante:



3.2. Cinétique de la formation des couches d'oxydes

Suivant les matériaux considérés, la loi donnant le taux de corrosion en fonction du temps ou équation d'oxydation pourra être différente. Si l'on représente par e l'épaisseur de métal corrodé et le temps par t :

Évolution linéaire (exemple : Ba, Mg) :

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

Évolution parabolique (exemple : Fe, Ni, Cu) :

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

Évolution logarithmique (exemple : Zn)

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

Ces lois vont en fait le plus souvent, par leur forme, rendre compte de l'étape limitante qui régit le phénomène. Ainsi, une loi linéaire sera caractéristique d'une cinétique contrôlée par la réaction d'interface tandis qu'une loi parabolique traduira un phénomène limité par la diffusion. Il est important de remarquer ici que la simple détermination expérimentale de la loi de comportement à la corrosion peut fournir des indications sur le mécanisme qui la contrôle.

4. PHENOMENES DE DIFFUSION ATOMIQUES DANS LES METAUX

Pour que la corrosion puisse se développer il faut admettre qu'il y ait un flux d'atomes qui diffusent à travers l'oxyde formé pour que la réaction puisse continuer. On a deux sortes de diffusions :

a- Diffusion du métal (ionisé) à travers la couche d'oxyde : la croissance de la couche d'oxyde se fait à l'interface oxyde/O₂.

Exemple: Oxydation du Fe en FeO, du Ni en NiO. Ce cas est le plus fréquent.

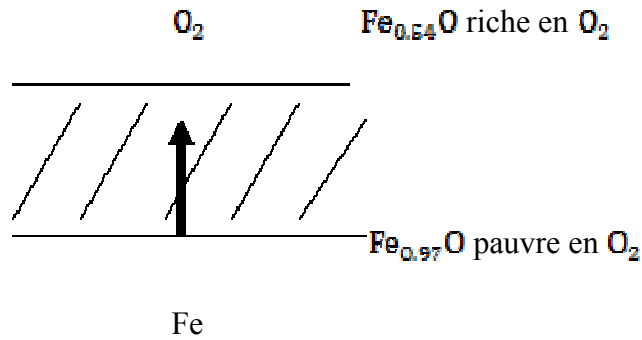
b- Diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde : la croissance se fait à l'interface métal - oxyde.

Exemple: $U \rightarrow UO_2$

On peut avoir les deux processus qui interviennent, mais s'il n'y a pas de diffusion, il n'y aura pas de corrosion.

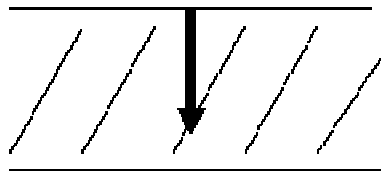
Diffusion: La possibilité de la diffusion est liée à la nature du métal. La diffusion est liée à l'existence du gradient de concentration (de matière). Ce gradient existe lorsque l'oxyde formé est non stœchiométrique.

Exemple 1: $Fe \rightarrow FeO$ (Type NaCl) dans un domaine de composition qui va de $Fe_{0.97}O$ à $Fe_{0.54}O$ (en fait FeO n'existe pas).



Il existe un gradient de concentration de Fe donc on a un écoulement de la matière. Le Fe diffuse contre le gradient de concentration d'après la loi de Fick et l'oxydation se fait à l'interface oxyde/Fe.

Exemple 2: $U \rightarrow UO_2$ à $UO_{2.25}$ de structure fluorine et l'oxygène en excès se met dans des positions interstitielle.



L'oxydation dépend de la nature et la non stœchiométrie de l'oxyde formé.

Exemple 3: Oxyde de Ni ou de Co : La vitesse d'oxydation est faible car la non stœchiométrie est faible (gradient de concentration faible).

Exemple 4: $Al \rightarrow Al_2O_3$; $Si \rightarrow SiO_2$; $Cr \rightarrow Cr_2O_3$

La diffusion est pratiquement nulle car leurs structures ne présentent pas de défaut chimique (non existence du gradient de concentration). Cr_2O_3 est utilisé comme un film passivant (protecteur).

Application : aciers inox (alliages de fer qui contiennent du Cr).

5. CORROSION DANS LA PRATIQUE INDUSTRIELLE

Toute situation technique où la température est élevée constitue un domaine où la corrosion sèche peut s'exprimer. Ainsi, on sait qu'elle se manifeste dans les domaines suivants :

- la métallurgie, où la perte de métal dans les opérations de réchauffage ou de recuit des alliages est souvent importante ;

- l'industrie chimique (minérale et organique), avec l'emploi d'atmosphères chargées en éléments très corrosifs (Cl, S...);
- l'industrie pétrochimique, où la carburation peut s'avérer catastrophique;
- la production d'énergie, particulièrement dans les centrales électriques au fioul ou au charbon;
- le transport aérien, où les turboréacteurs d'avions commerciaux sont soumis à des températures aujourd'hui supérieures à 1100 °C;
- l'automobile (soupapes, échappement...);
- l'incinération ménagère ou industrielle, caractérisée par des évolutions d'atmosphère radicales, pouvant passer d'un caractère oxydant à un caractère réducteur en fonction de la nature des rechargements du four;
- le chauffage électrique (résistances de convecteurs ou d'accumulateurs, éléments à « infrarouge »).

La figure 10 résume les différentes situations et les températures qui y sont associées.

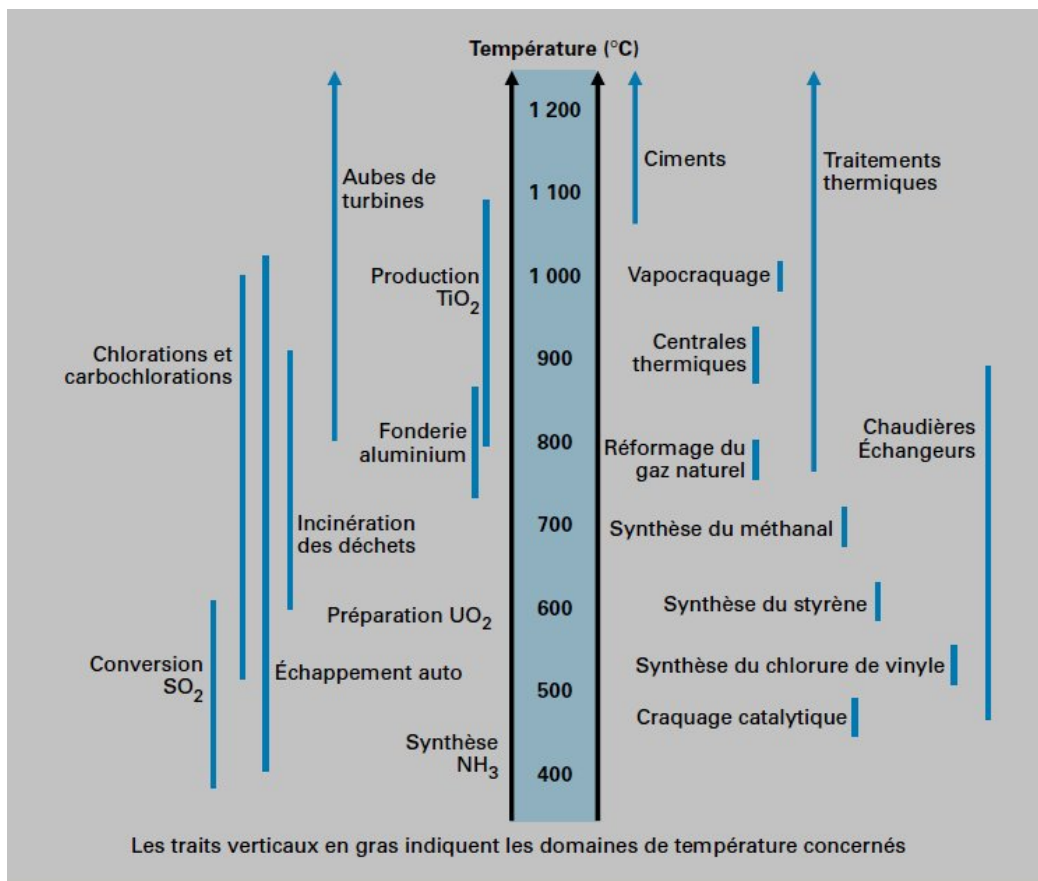


Figure 10. Présentation schématique des températures de fonctionnement de divers procédés et opérations

6. APPROCHE ECONOMIQUE ET PHENOMENOLOGIQUE

Du point de vue économique, les conséquences de la corrosion sont très importantes, d'une part sur le plan matériel, d'autre part sur le plan humain.

Sur le plan matériel, la corrosion entraîne des pertes indirectes. On estime par exemple que 25% de la production d'acier sont mis hors service par suite de la corrosion ; environ les deux tiers du métal corrodé sont récupérés par un traitement convenable (perte d'énergie) mais 10% du métal d'origine est définitivement perdu (perte de matière première, perte d'énergie).

En plus de ces pertes directes il faut tenir compte des pertes indirectes : coût de remplacement des matériaux, coût d'arrêt des machines ou de leurs composants, coût des traitements de surface (peintures, revêtements, etc....), surcoût d'utilisation de matériaux nobles par rapport à l'emploi de matériaux ordinaires, coût des pertes de rendement, etc.....

Sur le plan humain, la corrosion entraîne des problèmes de sécurité (cas des matériels de transport) et des problèmes de santé (cas de pollution ou de contamination).

On a estimé que dans les pays industrialisés, le coût total de la corrosion est compris entre 2 et 4% du P.N.B. (produit national brut). Mais sur ce coût total, 20 à 25% peuvent être économisés par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de lutte contre la corrosion.

7. ÉTUDE DE CAS REELS

Sulfuration : De nombreux procédés industriels produisent des environnements gazeux complexes consistant en des mélanges d'espèces soufrées (H_2S , SO_2 , COS) et oxydantes (O_2 , H_2O , CO_2). Le soufre apparaît comme un des éléments contaminants corrosifs les plus répandus dans les environnements industriels à haute température.

Il est généralement présent dans les fiouls. Les attaques de corrosion sulfurante sont souvent assez localisées et peuvent conduire à des percements de tubes ou de parois. De tels problèmes sont rencontrés dans la calcination de minéraux, les procédés pétrochimiques, le raffinage pétrolier, la gazéification du charbon, les incinérateurs de déchets ou la combustion de charbon en lit fluidisé.

Nitruration : La nitruration, comme la carburation, peut être considérée comme un traitement métallurgique de surface, de durcissement en l'occurrence, ou malheureusement comme un mode de corrosion. Nous nous limiterons à ce dernier phénomène qui concerne

principalement les éléments des fours servant à réaliser les traitements de nitruration ou de carbonitruration ou bien les pièces utilisées dans les procédés chimiques pour la production d'ammoniaque, d'acide nitrique ou de nylon. La corrosion par l'azote moléculaire (N_2) n'est, en général, pas un problème, malgré sa teneur d'environ 80 % dans l'air.

La solubilité relativement élevée et la cinétique lente de formation de nitrures dans les alliages réfractaires font, qu'en présence d'oxygène, c'est l'oxydation qui l'emporte et l'oxyde protège alors le métal. La nitruration peut devenir un problème à haute température si la quantité d'oxygène dans l'atmosphère est insuffisante, ou surtout lorsque l'azote est présent à l'état atomique, plus réactif. Ces deux conditions sont réunies dans l'azote pur à haute température ou dans l'ammoniac craqué.

Halogènes : De nombreux environnements industriels contiennent des halogènes (Cl, F, I, Br) qui accélèrent la corrosion des matériaux métalliques. Parmi les halogènes, le chlore est le plus répandu. Il est présent dans les procédés pétrochimiques, avec la chloration des hydrocarbures, le crackage de dichlorure d'éthylène pour la production de chlorure de vinyle ; dans la production d'hydrogène avec la décomposition thermique de l'eau de mer ; dans la production d'énergie avec l'incinération de déchets ou lors de la combustion ou la conversion du charbon.

Du fait des pressions de vapeur élevées des chlorures métalliques, la chloration est également une étape importante dans la métallurgie extractive dans la production de titane, zirconium, tantale, niobium, tungstène mais aussi de nickel ou de TiO_2 ou SiO_2 .

Ces procédés impliquent généralement des conditions oxydantes ayant une teneur significative en Cl_2 , HCl ou autres composés contenant du chlore. La présence dans le gaz d'autres espèces comme CO, CO_2 , H_2S , SO_2 complique souvent les mécanismes de corrosion mis en jeu.

L'attaque par les halogènes se manifeste également dans les procédés industriels utilisant des fiouls ou des combustibles fossiles contenant des impuretés comme le sodium et le potassium.

CHAPITRE II

VIEILLISSEMENT ET DÉGRADATION DES MATÉRIAUX

1. DÉFINITION DU VIEILLISSEMENT

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication selon Verdu 1984. Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie.

Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, etc.) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu,...).

Les différents mécanismes responsables du vieillissement des matériaux peuvent être classés en deux grandes catégories : physique ou chimique.

2. VIEILLISSEMENT PHYSIQUE

Le vieillissement physique correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Le processus physique peut résulter :

- De modification de la configuration spatiale des macromolécules (cristallisation secondaire, relaxation,...) ;
- De phénomènes de surface (fissuration en milieu tensioactif) ;
- De phénomène de transport (pénétration de solvants, migration d'adjuvants).

Nous pouvons distinguer deux grandes catégories de phénomènes selon qu'ils impliquent ou non un transfert de masse, c'est-à-dire un transport de petites molécules du matériau vers l'environnement (perte d'adjuvants) ou de l'environnement vers le matériau (absorption de solvant).

2.1. Processus physique avec transfert de masse

Les phénomènes de transport de masse font essentiellement appel à la notion de solubilité, de diffusion et de plastification.

2.1.1. Vieillessement par absorption de solvants

Le solvant pénètre dans le polymère selon une loi de diffusion. Cette pénétration est influencée par les facteurs suivants :

- **La structure chimique du motif structural élémentaire** : C'est elle qui détermine essentiellement l'affinité du polymère pour le solvant considéré.
- **La morphologie**: Les zones cristallines peuvent être considérées comme imperméables, la stabilité globale décroît donc avec le taux de cristallinité.
- **Le taux de réticulation**: La pénétration du solvant est d'autant plus aisée que le taux de réticulation est faible.

Les conséquences physiques de ce type de vieillissement sont :

- **Plastification**: Elle se traduit par une modification du comportement mécanique (diminution du module d'élasticité, de la contrainte au seuil d'écoulement et de la contrainte à la rupture, augmentation de l'allongement à la rupture).
- **Gonflements différentiels**: Ils peuvent se produire au niveau microscopique si le matériau est hétérogène, posant un problème d'instabilité dimensionnelle ou de contraintes internes qui se développent à l'interface et peuvent conduire à des ruptures mécano-chimiques de chaînes.

2.1.2. Vieillessement par migration d'adjuvants

La plus part des adjuvants incorporés dans la résine lors de la mise en œuvre du polymère, se déplacent du matériau vers l'environnement au cours de fonctionnement sous les conditions de service. Le transfert de ces petites particules s'effectue en trois mécanismes principaux :

2.1.2.1. Evaporation

C'est le cas le plus fréquemment rencontré dans les applications électriques (isolations de câble). Les molécules de plastifiant à la surface peuvent donc passer dans l'atmosphère, d'où la naissance d'un gradient de concentration dans l'épaisseur du matériau. L'apparition de ce gradient entraîne la diffusion du plastifiant du cœur vers la surface conduisant à sa disparition progressive. La capacité d'évaporation du plastifiant est directement liée au poids moléculaire de ce dernier. Le phénomène d'évaporation se manifeste dans la dégradation des polymères utilisés dans l'isolation des câbles sous la forme d'une perte de masse et affecte considérablement les propriétés mécaniques du polymère.

2.1.2.2. *Extraction*

Les phénomènes d'extraction sont à prendre en compte dans les cas de contact entre un polymère et un milieu liquide. Ici, c'est la stabilité de l'adjuvant dans le liquide qui est susceptible de jouer le rôle le plus important et qui sera en tout cas le premier paramètre à prendre en compte lors du choix du matériau.

2.1.2.3. *Exsudation*

L'exsudation n'est que le résultat d'une évolution du matériau vers l'équilibre. Dans certains cas, le mélange (polymère + adjuvants) peut être déstabilisé par un corps tiers provenant de l'environnement.

2.2. **Processus physique sans transfert de masse**

2.2.1. *Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif*

En milieu tensioactif, les polymères sont le siège de fissuration dans les zones les plus contraintes et ceci après un temps pouvant varier entre quelques minutes et quelques jours, selon les conditions et la qualité des polymères. Les phénomènes de fissuration sont liés au développement de forces de tensions superficielles à l'interface polymère-liquide. Ils dépendent de plusieurs paramètres à savoir la contrainte mécanique, la température et la tensioactivité du liquide dont la viscosité détermine la vitesse de pénétration dans les fissures. Aux paramètres externes, s'ajoutent les paramètres internes ; nous pouvons citer la structure du polymère, la distribution des masses moléculaires et la morphologie du polymère (distribution des tailles de cristallines).

2.2.2. *Vieillessement par chocs thermiques*

Les chocs thermiques peuvent entraîner des ruptures mécaniques induites par dilatation différentielle. Deux mécanismes sont susceptibles d'intervenir :

2.2.2.1. *Gradient de température dans l'épaisseur*

Les matériaux organiques sont, sauf cas particuliers, des isolants thermiques. Lorsque la température du milieu varie rapidement, un gradient de température s'instaure dans l'épaisseur du matériau d'où la dilatation différentielle zone superficielle - zone interne. Dans le cas d'un choc thermique de grande amplitude, une seule excursion en température peut entraîner la rupture. Dans le cas de cycles de plus faibles amplitudes, l'endommagement peut intervenir à long terme, le matériau étant sollicité en fatigue.

2.2.2.2. Matériaux hétérogènes

Dans les matériaux composites, soumis à des variations de température, les dilatations différentielles entraînent des contraintes internes susceptibles d'endommager le matériau. Il s'agit d'un phénomène de fatigue mécanique. La dilatation superficielle est alors due à la différence de coefficient de dilatation des phases en présence.

2.3. Vieillessement physique interne

Le vieillissement physique interne est uniquement lié à des causes internes au matériau (mobilité moléculaire), c'est-à-dire au fait que le matériau est, au terme de sa mise en œuvre, dans un état thermodynamiquement instable. Le vieillissement résulte alors d'une évolution plus ou moins lente vers un état plus stable.

On peut prévoir qu'il sera d'autant plus rapide que la température est élevée, et d'autant plus faible que l'histoire thermique en fin de mise en œuvre aura permis au matériau d'atteindre l'état de stabilité.

Le vieillissement physique se traduit par une augmentation de la compacité du réseau macromoléculaire, autrement dit par une réduction du volume spécifique qui peut être expliquée par le concept du volume libre (volume disponible par les mouvements de segments macromoléculaires).

3. VIEILLISSEMENT CHIMIQUE

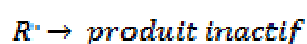
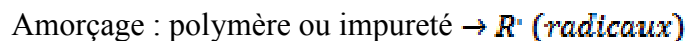
Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage. Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent. Le vieillissement chimique comprend:

3.1. Vieillessement thermo-chimique

Ce processus est activé essentiellement par la température. Quand la température est assez élevée, elle peut fournir l'énergie nécessaire à la dissociation des liaisons qui constituent la structure chimique du polymère. Cela peut causer la coupure des chaînes ou le déclenchement de réactions chimiques.

Généralement, les produits du vieillissement thermo-chimique varient avec la température. Selon l'absence ou la présence d'O₂, on distingue le *vieillessement thermique anaérobie* du *vieillessement thermo-oxydatif*.

Les chercheurs (Verdu 1984; Wise, Gillen et al. 1995) ont proposé le mécanisme de thermooxydation, schématisé par l'équation suivante :



La température joue aussi un rôle important et elle influence le mécanisme du vieillissement. Au-dessus de la température de fusion (T_f), le matériau peut subir la réaction de thermodégradation. Au-dessous de T_f , le vieillissement thermo-oxydatif est dominant.

Dans le cas des matériaux thermoplastiques, lorsque la température est inférieure à la température de transition vitreuse (T_g), le matériau a une mobilité réduite. La partie amorphe est vitreuse, ce qui fait que la dégradation soit moins importante. Quand la température est au-dessus de la T_g , la phase amorphe devient souple et la réaction se propage dans cette région. Quand la température est supérieure à la température de fusion, tout le matériau peut subir la réaction de thermo-dégradation/ de pyrolyse.

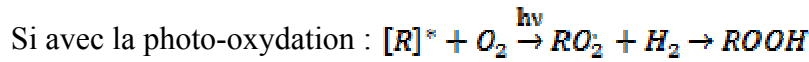
3.2. Vieillessement photochimique

Il faut tenir compte de deux types de dégradation au cours du vieillissement photochimique: *la photolyse* et *la photo-oxydation*. Ici nous allons traiter seulement le mécanisme général du vieillissement photo-oxydatif.

Les mécanismes du vieillissement thermo-oxydatif et photo-oxydatif sont similaires. La différence est la source d'énergie lors de la création des radicaux libres.

Pour le vieillissement thermo-oxydatif, la chaleur apporte l'énergie de dissociation des liaisons chimiques. Quant au vieillissement photochimique, le polymère absorbe les photons que le rayonnement solaire apporte.

L'énergie que le polymère absorbe provoque la rupture des liaisons chimiques et la création de radicaux libres. C'est l'amorçage du vieillissement photochimique. Le mécanisme est schématisé par la réaction suivante:



On distingue deux types de polymères :

- *Polymères aliphatiques* : ce type de polymères (ex. PE, PP, PVC et PMMA) a un motif structural régulier qui n'absorbe pas l'ultra-violet (l'UV) solaire quand la longueur d'onde est supérieure à 300 nm. Le vieillissement photochimique est lié à l'existence d'irrégularités structurales et d'impuretés.
- *Polymères aromatiques* : le motif régulier de ces polymères (ex. PC, PET et PSF) absorbe dans l'UV solaire dont la longueur d'onde est entre 300 nm et 330 nm.

3.3. Vieillessement hydrolytique

Le *phénomène d'hydrolyse* est généralement très lent à température ambiante. Il est contrôlé par la diffusion d'eau dans le matériau. Il se déroule en deux étapes: la première est que le polymère absorbe de l'eau jusqu'à l'équilibre. Cette étape est aussi appelée vieillissement physique. Ensuite, c'est l'hydrolyse du polymère. Le mécanisme général peut se décrire par la réaction suivante:



Le groupe $-X-Y-$ peut être latéral mais dans le cas le plus général, il est situé dans le squelette de la macromolécule. Dans ce cas, l'hydrolyse provoque une coupure du squelette et entraîne la perte des propriétés mécaniques. L'hydrolyse peut être catalysée par divers agents chimiques, tels que l'ion H^+ , OH^- , ou un métal de transition.

4. VIEILLESSEMENT NATUREL

Selon l'échelle de temps du processus et la source d'énergie pour le vieillissement, on distingue le vieillissement naturel et le vieillissement artificiel accéléré.

Lors du vieillissement naturel, le matériau est exposé à la nature et la dégradation du matériau est provoquée par les éléments tels que le rayonnement solaire, l'humidité, la pollution, l'oxygène, etc. L'effet du vieillissement est un résultat de combinaison de tous ces

éléments. De plus, ces éléments sont aléatoires et impossibles à contrôler. Le vieillissement naturel est compliqué et lent.

L'initiation de cette dégradation est provoquée essentiellement par l'absorption d'énergie radiative du soleil conduisant à des réactions photochimiques spécifiques, telle que, la rupture des chaînes, la peroxydation et la réticulation. Quel que soit le type de réaction, elle conduit à des changements indésirables dans les propriétés tels que : la coloration, la fissuration de la surface, la diminution de T_g , le changement dans la résistance et l'allongement à rupture, etc..., qui réduisent fortement la durée de vie de ces matériaux.

Le rayonnement solaire et, plus particulièrement les rayonnements ultra-violet (UV), est le principal facteur à l'origine de la dégradation des polymères en milieu naturel. Les rayonnements UV ne représente que 1 à 5% de l'irradiation totale du soleil (Figure 1), contre 39 à 53% pour le visible et 42 à 60% pour l'infrarouge. Mais ils sont plus dégradants en raison de leur forte pénétration dans les matrices organiques.

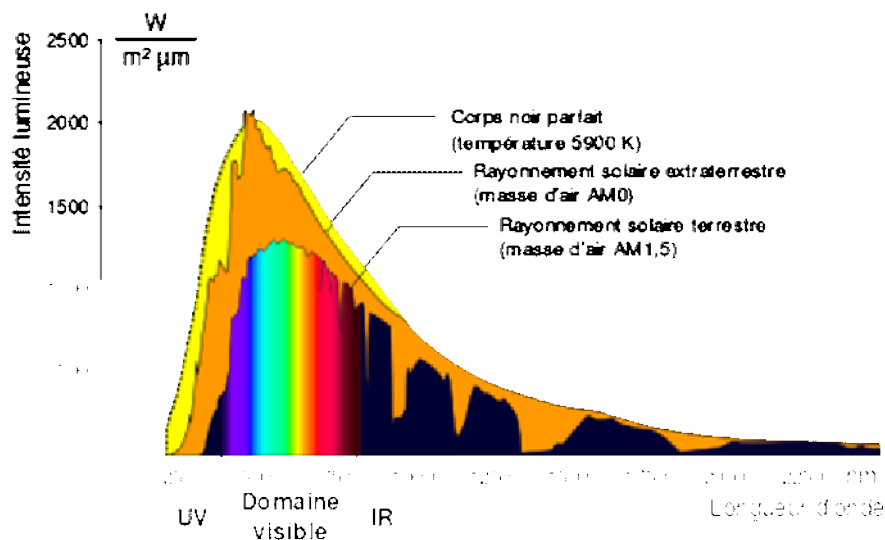


Figure 1. Spectre d'émission du soleil

En dehors des UV, la présence des autres éléments tels que la pluie, la température, la poussière et les polluants atmosphériques va également affecter le comportement du matériau en vieillissement naturel.

La plastification par l'eau peut favoriser la diffusion d'oxygène. Le lavage de la surface exposée par la pluie peut accélérer la migration d'adjuvants par extraction. L'eau joue un rôle important dans l'amplification du vieillissement par photo-oxydation.

De plus, les polluants atmosphériques (SO_2 , NO_x , O_3 , particules poly-aromatiques...) sont des photo-sensibilisateurs capables de se transformer, sous l'effet des UV, qui augmentent l'effet de dégradation de surface des matériaux lors du vieillissement naturel.

Dans le cas des processus d'oxydation contrôlés par la diffusion d'oxygène, l'alternance jour-nuit va permettre une saturation périodique de l'échantillon en oxygène. Pour une énergie globale constante, un échantillon irradié en continu devrait donc être moins dégradé qu'un échantillon ayant subi une irradiation discontinue.

5. VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL ACCÉLÉRÉ

Les conditions du vieillissement sont contrôlées expérimentalement. C'est un processus au cours duquel le matériau est soumis à des conditions plus extrêmes (hautes températures, humidité élevée, environnements acides ou basiques, etc.) qui peuvent diminuer sa durée de vie.

À l'aide du vieillissement accéléré, on peut analyser un seul élément ou plusieurs combinaisons d'éléments pendant une courte durée. On a recours au vieillissement accéléré afin d'obtenir des changements repérables des propriétés étudiées qui autrement prendraient des années pour se produire.

De cette façon on peut analyser les paramètres cinétiques des réactions de dégradation dans une échelle de temps plus courte (Figure 2).

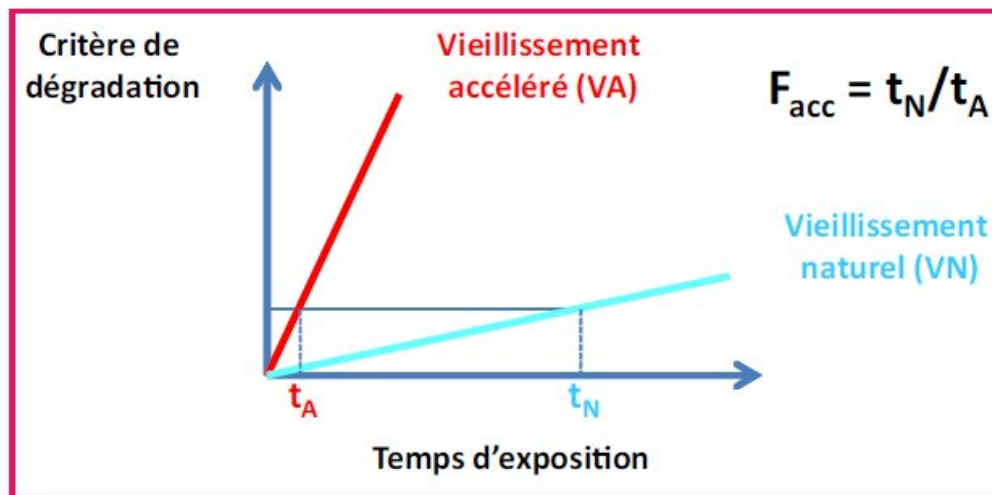


Figure 2. Comparaison entre photovieillessement naturel et photovieillessement artificiel

6. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Différentes techniques peuvent être utilisées pour caractériser le vieillissement des matériaux polymères :

6.1. Spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectrométrie infrarouge est une technique très sensible et non destructive. Elle permet un accès direct aux informations moléculaires, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés.

Les transitions structurales intervenant au cours de la dégradation thermique et surtout de la thermo-oxydation peuvent être suivies par infrarouge.

Le principe de la spectrométrie infrarouge est le suivant : un échantillon irradié par un faisceau infrarouge polychromatique subit des vibrations moléculaires et absorbe une partie de l'énergie incidente. Suite à une opération mathématique appelée transformée de Fourier, nous obtenons un spectre infrarouge ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) présentant des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé. L'identification de ces bandes permet alors de reconstituer la structure chimique entière du produit.

Un spectre infrarouge représente généralement la transmittance, c'est-à-dire la proportion de lumière transmise à travers l'échantillon, en fonction du nombre d'onde (qui correspond à l'inverse de la longueur d'onde).

Deux modes d'obtention des spectres sont possibles selon l'épaisseur et la transparence des échantillons :

Soit en **transmission** pour des films transparents de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres d'épaisseur, où les mesures correspondent à des valeurs moyennes sur l'épaisseur traversée par le faisceau (Figure 3).

La spectrométrie infrarouge en mode transmission permet, en plus de l'identification des groupements fonctionnels (analyse qualitative), la détermination de leur concentration (analyse quantitative) via la loi de *Beer-Lambert* :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

où A est l'absorbance (sans unité) est égale à l'opposé du logarithme de la transmittance T , ϵ est le coefficient d'extinction molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), I est l'intensité lumineuse incidente, I_0 est l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon, l est l'épaisseur de l'échantillon (cm) et C est la concentration de l'espèce chimique dans l'échantillon ($mol \cdot L^{-1}$).

Soit en *réflexion* (ATR pour Réflexion Totale Atténuée) pour des échantillons opaques, trop absorbants ou épais, ce qui permet, dans ce cas, une analyse qualitative de la surface du matériau.

Ce mode d'analyse est généralement utilisé dans le cas des polymères chargés de noir de carbone qui absorbe fortement et interfère avec les données infrarouges obtenus pour la matrice polymère.

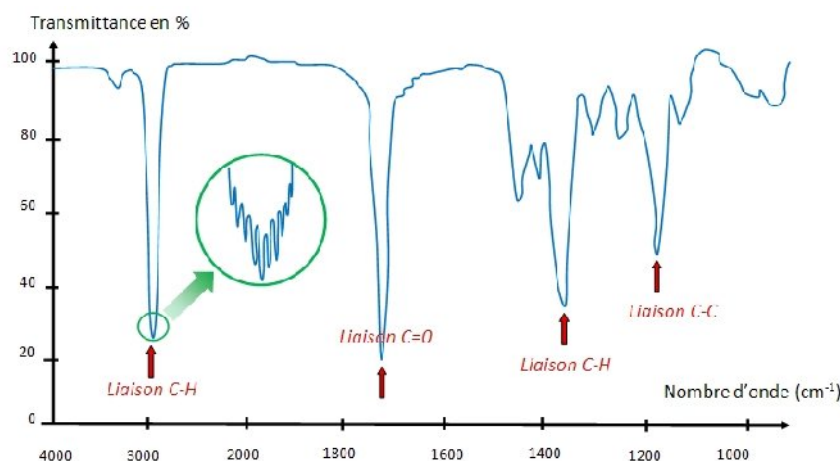


Figure 3. Spectre IR d'une cétone

6.2. Spectrométrie d'absorption ultraviolet-visible (UV-visible)

Spectrométrie d'absorption ultraviolet-visible est une méthode d'analyse beaucoup plus sensible que la spectrométrie infrarouge, elle n'est pourtant pas utilisée comme une méthode de routine d'identification des polymères. En effet, contrairement aux spectres infrarouges, les spectres UV-visible des polymères ne présentent généralement pas de bandes d'absorption suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification des échantillons.

Les principales applications de la spectrométrie UV-visible dans le domaine des polymères concernent plus spécialement l'analyse d'adjuvants, colorants, pigments et l'analyse du vieillissement des polymères abordées sur un plan qualitatif (identification des chromophores) ou purement quantitatif (mesure du «jaunissement»).

A titre d'exemple le polychlorure de vinyle: la dégradation thermique ou photochimique du PVC conduit, par élimination d'HCl, à la formation de polyènes conjugués. Cette réaction est à l'origine du développement d'une coloration très marquée, qui résulte de la superposition des absorptions des polyènes. L'augmentation de la longueur de conjugaison se traduit par un effet bathochrome (déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs

d'onde) et une hyperchromie (augmentation des coefficients d'absorption molaire) marqués (Figure 4).

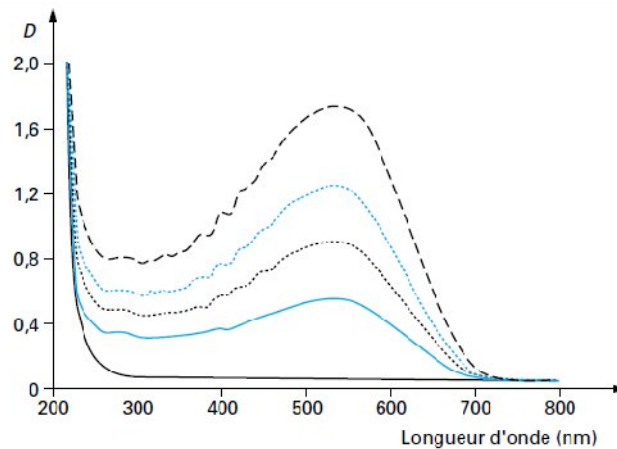


Figure 4. Évolution du spectre UV-visible d'un film de PVC thermolysé (sous azote) à 100 °C (les courbes successives correspondent respectivement à : 0, 20, 40, 60 et 80 heures de thermolyse)

6.3. Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique qui permet de déterminer le degré de cristallinité et de montrer l'orientation préférentielle des grains constituant la matière par comparaison aux fiches internationales de diffraction JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*). Cette orientation dépend de la faculté de la matière à réfléchir la lumière.

Le principe de la diffractométrie RX est d'envoyer deux rayons parallèles, en phase sur le cristal. Ceux-ci vont être diffractés par les plans rencontrés (Figure 5). Si ces plans sont parallèles, ils vont diffracter en phase. C'est alors que l'on mesure leur angle de réfraction afin d'établir la distance entre les plans. Grâce à la position des pics, les caractéristiques cristallographiques des matériaux étudiés peuvent être déduites en utilisant la formule de Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2 \times \sin \theta}$$

d : La distance inter-réticulaire,

λ : La longueur d'onde du rayon incident

θ : L'angle d'incidence.

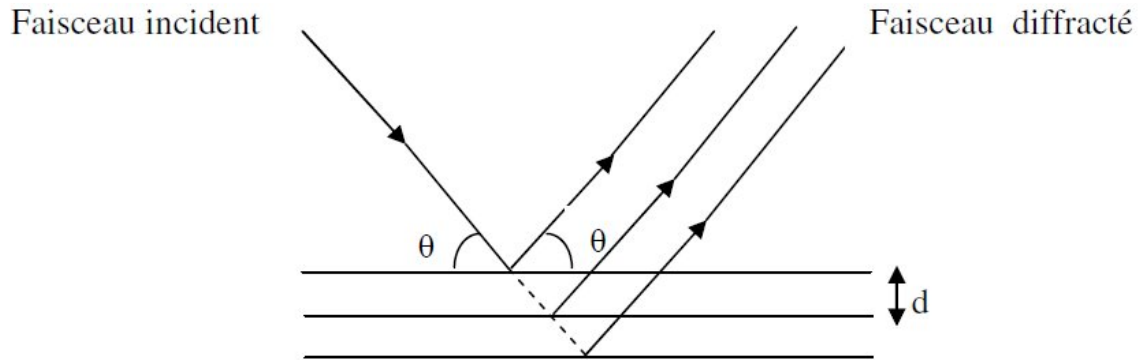


Figure 5. Principe de la diffraction des rayons X

6.4. Analyse thermique

Cette analyse permet de déterminer l'évolution thermique d'un matériau ; on peut suivre les transformations qui ont lieu aux différentes températures et essayer de déterminer les phénomènes chimiques qui sont responsables des effets observés.

Cette méthode permet aussi de donner une idée sur la stabilité thermique des échantillons par la détermination des quantités de masses perdues ou gagnés en fonction de la température et par la détermination de la température maximale de chauffage.

Les différentes techniques d'analyse thermique sont la thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle et la calorimétrie.

6.4.1. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais : *thermogravimetric analysis* (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes (Figure 6).

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants.

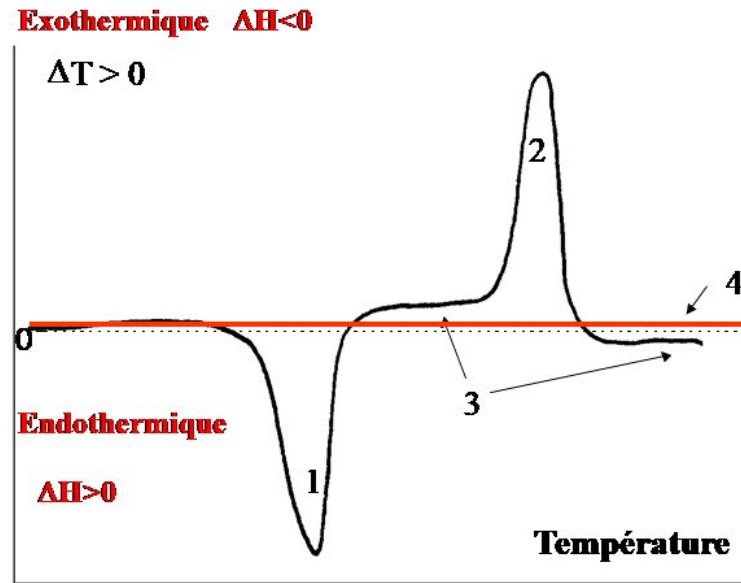


Figure 6. Courbe théorique type obtenu par ATD : 1 phénomène endothermique, 2 phénomène exothermique, 3 variation de la capacité calorifique de l'échantillon, 4 ligne de base.

6.4.2. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie à balayage différentiel en anglais *DSC* (*Differential Scanning Calorimetry*) est une technique utilisée pour étudier le comportement des matériaux lorsqu'on les chauffe ou on les refroidit.

On fera les tests de DSC pour savoir s'il y a eu des changements du comportement thermique du matériau après vieillissement. Différentes transitions thermiques peuvent être détectées par DSC, par exemple la fusion d'un polymère cristallin et la transition vitreuse des polymères thermoplastiques semi-cristallins ou amorphes (Figure 7).

L'analyse par DSC est faite sous atmosphère de gaz inerte pour éviter toute réaction possible entre le matériau étudié et l'environnement du four.

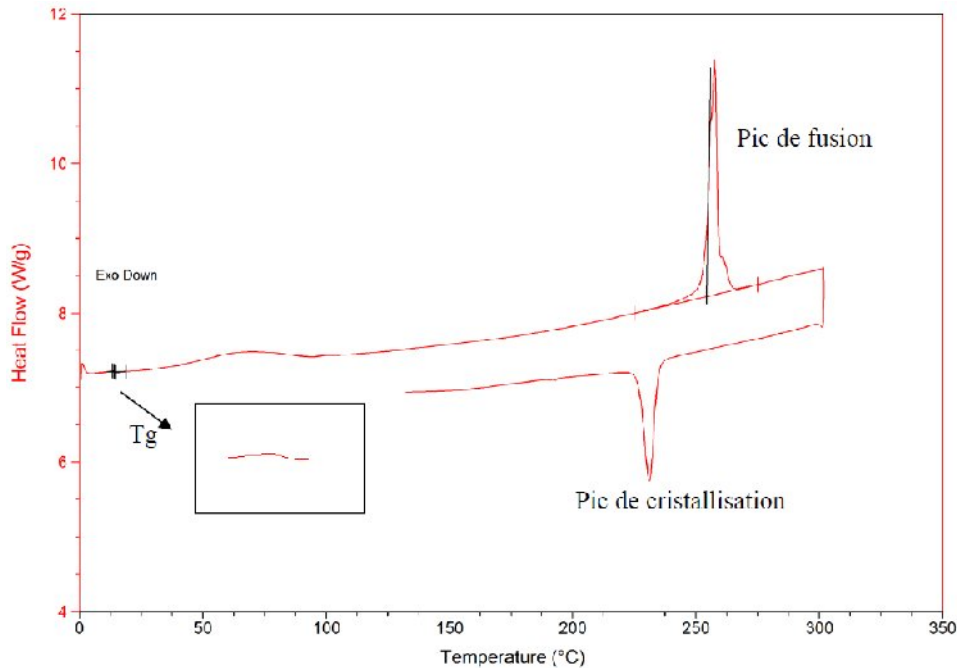


Figure 7. Courbe exemplaire de DSC

À l'aide des analyses DSC, on peut également déterminer le taux de cristallinité au moyen de l'expression suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*}$$

Où

X_c : Taux de cristallinité;

ΔH_f : Enthalpie de fusion;

ΔH_f^* : Enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin;

La DSC mesure directement la Tg du matériau thermoplastique, cette méthode est simple à utiliser.

6.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) en anglais, « *Scanning Electron Microscopy* » (SEM) est une technique puissante d'observation utilisée pour obtenir des images de la surface de l'échantillon.

Un faisceau d'électrons est envoyé sur l'échantillon à l'aide d'une colonne dont le rôle est de mettre en forme le faisceau d'électrons grâce à des lentilles électromagnétiques (Figure 8). Les interactions entre les électrons et l'échantillon créent des ionisations au niveau de la

surface de l'échantillon. Des électrons sont alors éjectés de l'échantillon (électrons secondaires) et collectés par un détecteur. La quantité d'électrons émise est liée à la morphologie de la surface de l'échantillon et aussi à sa composition.

En balayant la surface de l'échantillon avec le faisceau d'électrons, on reconstitue une image de cette surface pixel par pixel dont la valeur des niveaux de gris correspond à l'intensité collectée par le détecteur d'électrons secondaires.

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet l'analyse qualitative et quantitative de la composition chimique de la surface examinée (éléments minéraux/métalliques présents dans l'échantillon).

Elle consiste à analyser les rayons X générés par échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage. Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent les pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.

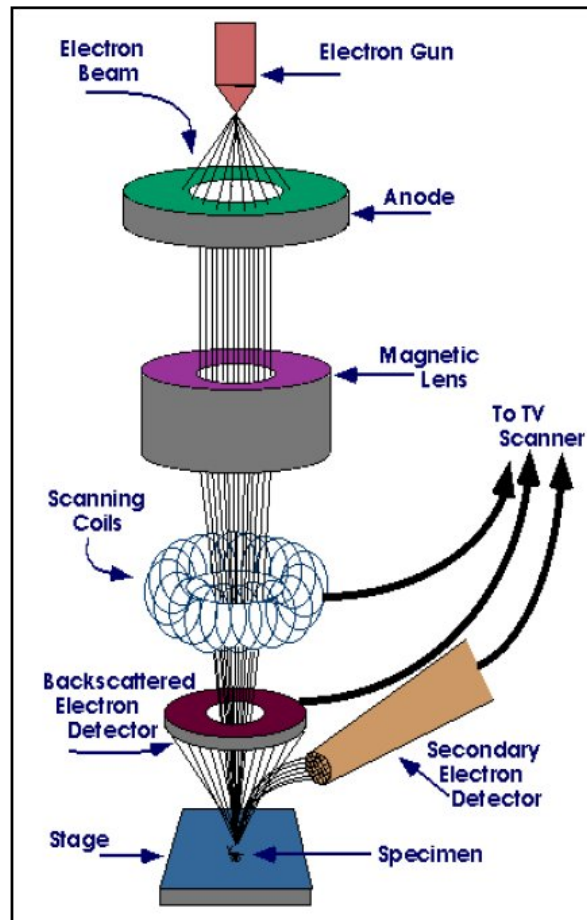


Figure 8. Principe de fonctionnement d'un MEB

CHAPITRE III

PROTECTION DES MATERIAUX CONTRE LA CORROSION

1. PROTECTION ÉLECTROCHIMIQUE

Parmi les moyens employés pour lutter contre la corrosion, la protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet, cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devient très faible, voire nulle. Deux types de protection électrochimiques peuvent être envisagés :

- Protection cathodique.
- Protection anodique.

1.1. La protection cathodique

La protection cathodique est une technique permettant de réduire la vitesse de corrosion d'un matériau métallique, en présence d'un milieu aqueux, en diminuant le potentiel de corrosion du métal (polarisation cathodique d'où le terme protection cathodique).

La première utilisation remonte à 1824, lorsque Sir Humphry Davy, de la *Royal Navy*, fixe des morceaux de fer à l'extérieur au-dessous de la ligne de flottaison sur le revêtement de cuivre de la coque d'un navire. Le fer se corrode plus facilement sous forme de rouille que le cuivre lorsqu'il est en contact avec la coque si bien que la vitesse de corrosion du cuivre s'en trouve considérablement réduite. Peu après, H. Becquerel préconisa l'utilisation de lames de zinc pour la protection des conduites en fonte.

La protection cathodique est utilisée pour protéger les structures métalliques de la corrosion, notamment l'acier, les gazoducs, les oléoducs, les canalisations d'eau, les réservoirs, les piliers métalliques des jetées, les navires, les plateformes pétrolières ou encore les structures en béton armé.

1.1.1. Principe de la protection cathodique

Le principe de la protection cathodique consiste à abaisser la tension métal-milieu de manière à l'emmener dans sa zone d'immunité. Par convention, le courant circule du positif (anode) vers le négatif (cathode), par conséquent le métal est protégé si le courant entre dans

la structure en provenance de l'électrolyte. Dans le cas contraire, si le courant passe de la structure à l'électrolyte, la corrosion est accélérée, le courant de protection est produit soit par:

- L'anode réactive ou sacrificielle, dans ce cas la force électromotrice (f-e-m) nécessaire, est obtenue à partir de la différence entre la tension moyenne du couple de corrosion et la tension propre (plus négative) d'une anode dite sacrificielle.
- Un courant imposé, en utilisant un générateur extérieur de f-e-m, réglable et une anode auxiliaire.

La protection cathodique est contrôlée par deux paramètres fondamentaux : le potentiel de protection et la densité de courant de protection.

1.1.1.1. Potentiel de protection

Protéger un matériau de telle sorte que la réaction anodique devienne thermodynamiquement impossible revient à se placer dans des conditions de polarisation où le potentiel sera inférieur au potentiel d'équilibre de la réaction anodique, ce potentiel étant défini à l'aide de la relation de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right)$$

Pour T=25 °C, cette expression devient :

$$E = E^0 + \frac{0.354}{n} \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right)$$

On peut donc protéger un métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel tel que:
 $E \leq E^0$.

1.1.1.2. Courant de protection

Le courant de protection (i_p) correspond au courant cathodique nécessaire pour imposer le potentiel de protection. Sa valeur dépend de la surface à protéger A et de la densité de courant de protection i_c :

$$i_p = i_c \times A$$

La relation suivante donne i_c pour une réaction dont la cinétique obéit à l'équation de Butter-Volmer :

$$i_c = i_0 \times \exp \left(\frac{-E - E^0}{b_c} \right)$$

b_c : Coefficient de Tafel cathodique.

Le principe de la protection cathodique est schématisé par la figure 1. Elle montre que : le déplacement du potentiel dans le domaine de protection correspond à $E_{\text{protection}} = E_{\text{corrosion}}$ et que la densité du courant partiel cathodique au potentiel de protection vaut : $i_{\text{cath}} = i_{\text{corrosion}}$

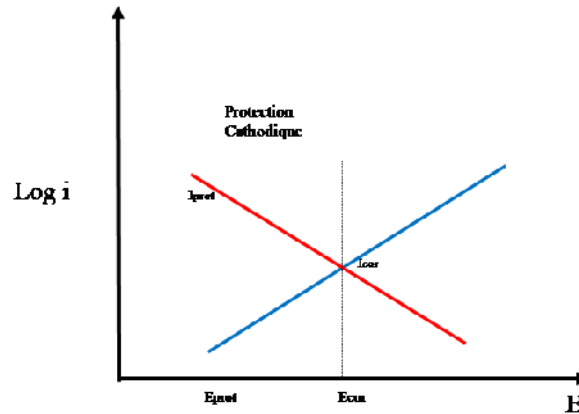


Figure 1. Principe de la protection cathodique : courant et potentiel de protection

1.1.2. Applications de la protection cathodique

La protection cathodique, qui est une technique de protection permanente, peut être réalisée de deux manières:

- par l'utilisation d'anodes galvaniques (sacrificielles) ;
- par courant imposé.

1.1.2.1. Protection cathodique par anode sacrificielle

Le principe de la protection galvanique est de créer une pile électrique entre deux métaux de noblesse différente, le premier est le métal à protéger et le deuxième est l'anode réactive ou sacrificielle. Si ces deux métaux sont raccordés l'un à l'autre par un circuit électrique, le métal le moins noble (l'anode) se sacrifiera au bénéfice de la cathode (Figure 2).

Le potentiel électrochimique, la capacité du courant et le taux de consommation de ces anodes sont supérieurs pour la protection cathodique à ceux du métal le plus noble. Les anodes sacrificielles doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- Avoir un potentiel d'électrode suffisamment négatif pour pouvoir polariser rapidement le matériau à une valeur suffisante;
- Elles ne doivent pas se polariser lors du passage du courant. En particulier, les produits de corrosion ne doivent pas former de film adhérent susceptible de modifier la valeur du potentiel;

- Elles doivent se corroder de manière uniforme dans le milieu considéré, et ne pas être fortement attaquées en l'absence de courant;
- Elles doivent avoir une bonne conductibilité, une bonne résistance mécanique, et pouvoir être obtenues facilement dans des formes et des dimensions variées;
- Elles doivent enfin avoir un coût économiquement supportable.

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

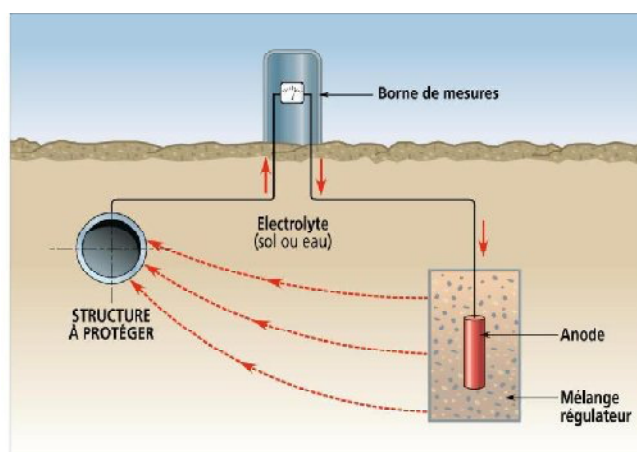


Figure 2. Principe de la protection cathodique par anodes galvaniques

Les caractéristiques des principales anodes sacrificielles utilisées industriellement sont données dans le tableau suivant :

Tableau 1. Caractéristiques des principales anodes sacrificielles

Alliage	Tension	Rendement	Capacité
	$V_{Ag/AgCl}$	%	$A.h.kg^{-1}$
Al Zn (0,5%) Hg (0,5%)	-1,05	95	2830
Al Zn (5%) In (0,05%)	-1,15	90	2700
Zn Al (0,5%) Fe (0,005%)	-1,05	95	780
Mg Al (6%)	-1,50	50	1230

Le magnésium a l'avantage d'avoir une tension beaucoup plus négative mais l'inconvénient d'un mauvais rendement. Il trouve son application principalement dans les milieux aqueux ou dans les sols de forte résistivité (jusqu'à $6.000 \Omega.cm$).

Les anodes sacrificielles ne sont efficaces que si elles sont, ainsi que la structure à protéger, en contact avec l'électrolyte. Elles ne peuvent pas servir pour protéger l'acier exposé à l'atmosphère. Elles sont utilisées pour protéger les bateaux extérieurement et intérieurement lorsqu'ils renferment des liquides, les plates-formes de forage pétrolier, les pipelines sous-marins ou souterrains, les écluses, etc...

1.1.2.2. Protection cathodique par courant imposé

Au cours des ces dix dernières années, la protection cathodique à courant imposé a été de plus en plus employée. Le courant cathodique nécessaire à la réalisation de la polarisation est obtenu en injectant un courant imposé fourni par une source de courant continu et qui est réparti dans l'électrolyte par l'intermédiaire d'anodes déversoirs (de dissolution nulle ou basse).

Dans la protection cathodique par courant imposé, l'abaissement de potentiel est obtenu en reliant les structures à protéger au pôle négatif d'un générateur à courant continu et les anodes déversoir au pôle positif. Cette méthode a l'avantage de pouvoir régler la tension (ou le courant), en fonction des besoins. Ce ci permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces.

En revanche la protection par courant imposé, nécessite une ligne électrique et demande un entretien continu. La figure 3 représente un exemple de la protection cathodique par courant imposé.

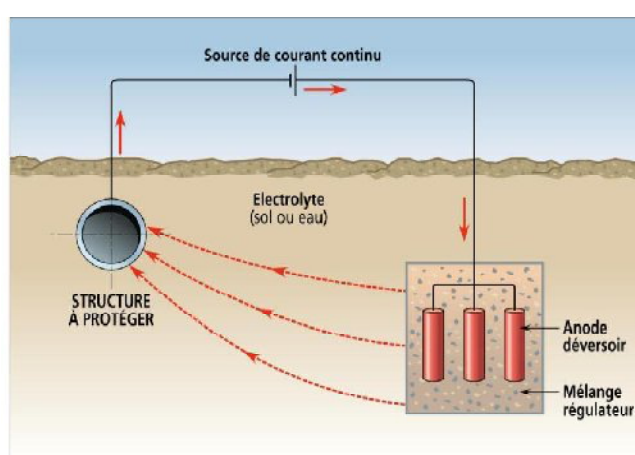


Figure 3. Principe de la protection cathodique par courant imposé

Les critères de choix pour ces anodes sont les suivants :

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

- Ne pas être trop onéreuses.

On utilise dans la pratique des alliages fer-silicium avec faible addition de chrome, dont l'inconvénient majeur est la fragilité mécanique. Les graphites, eux aussi fragiles, sont utilisés pour la protection des structures enterrées. On emploie aussi parfois des alliages de plomb contenant de l'argent, de l'antimoine ou de l'étain que l'on polarise au préalable afin de favoriser la formation d'une couche protectrice de PbO_2 .

Enfin, l'utilisation des métaux précieux comme le platine, ou les alliages platine-iridium et platine-palladium est aussi pratiquée. Le platine-palladium est notamment de plus en plus utilisé car il permet des densités de courant élevées de l'ordre de 30 A.dm^{-2} .

Les Avantages et inconvénients des deux types d'anodes présentés sont résumés dans le tableau 2.

Tableau 2. Avantages et inconvénients des deux types d'anodes présentés

Anodes sacrificielles	
Avantages	Inconvénient
<ul style="list-style-type: none"> - La f.e.m. est fournie par l'électrode; - Peu de surveillance; - Installation facile; - Pas d'isolement. 	<ul style="list-style-type: none"> - Source de courant onéreuse; - Débit dépendant du bon contact avec le métal à protéger; - Système lourd et encombrant.
Anodes à courant imposé	
<ul style="list-style-type: none"> - Le courant est ajusté à la valeur voulue; - Système léger, peu d'anodes; - Énergie électrique peu coûteuse. 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficulté d'installation; - Coût élevé d'installation (isolation, écrans diélectriques); - Système fragile et vulnérable.

1.1.3. Principaux domaines d'application

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

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

1.2. La protection anodique

Le principe de la protection anodique consiste à agir, par voie électrolytique, sur le couple métal/solution agressive de façon à provoquer, puis à maintenir stable l'état passif du matériau métallique.

Dans cette opération, la structure à protéger est l'anode d'une cellule électrolytique, tandis qu'une cathode inattaquable plonge dans le milieu et permet de faire circuler un faible courant au moyen d'un générateur de courant continu.

Ce principe peut être illustré à partir soit des diagrammes de pourbaix tension-pH, soit, d'une façon plus riche en informations, de la courbe de polarisation du matériau dans le milieu considéré ($I=f(E)$).

Dans certains cas favorables, d'ailleurs non exceptionnels dans l'industrie chimique, la courbe potentiocinétique présente un palier de passivité, c'est-à-dire un domaine plus ou moins large de potentiels électrochimiques pour lequel le courant d'électrolyse mise en jeu devient faible, voire même négligeable, du fait de la formation d'un film passif qui protège le métal sous-jacent. Une polarisation anodique permet dans ce cas, de déplacer le potentiel dans le domaine passif, (Figure 4).

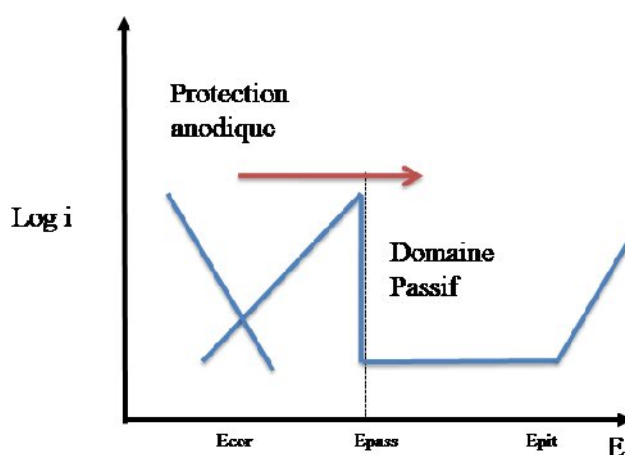


Figure 4. Principe de la protection anodique d'un métal passivable : déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à : $E_{pass} < E < E_{pit}$

La technique de protection anodique peut être envisagée dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitrique, sulfurique, ou phosphorique), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane, le zirconium, le hafnium, ou le niobium. Les alliages à base de cuivre ne sont pas passivés. Parmi les exemples industriels d'utilisation, on peut citer la protection d'une cuve de camion citerne en acier inoxydable destinée au transport d'acide sulfurique.

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

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

1.3. Inhibiteurs de corrosion

Substances chimiques qui, introduites en très petite quantité dans l'électrolyte, diminuent considérablement la vitesse de la réaction de corrosion. Ils sont dits :

- Anodiques quand ils forment sur les anodes des composés insolubles protecteurs.
- Cathodiques quand ils forment sur les cathodes des hydroxydes insolubles.
- Ils peuvent être de caractère mixte.

1.3.1. Inhibiteurs anodiques

Ce sont des composés dont l'anion peut former avec les cations issus de la corrosion un complexe insoluble qui précipite à la surface du substrat. Il faut alors fournir plus d'énergie au système pour que la réaction anodique se produise, ce qui entraîne une augmentation de la valeur du potentiel de corrosion. Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants :

- **Les ions oxydants** qui peuvent passiver l'acier en l'absence d'oxygène : nitrites NO_2^- , chromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, molybdates MoO_4^{2-} , tungstates WO_4^{2-} , vanadates VO_4^{3-} . L'inhibition se fait par adsorption des anions à la surface du fer à titre d'exemple. Dans ce cas, il y a une diminution de la surface anodique et une augmentation de la surface cathodique. La réaction cathodique est alors accélérée et le potentiel du fer va vers des valeurs plus électropositives d'où la formation d'une couche protectrice du type Fe_2O_3 .
- **Les ions non oxydants** (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , B_2O_3 , Na_2CO_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

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

concentration insuffisante déplacera la réaction cathodique vers la gauche et provoquera une accélération de la corrosion, souvent sous la forme de piqûres.

La concentration requise en inhibiteur passivant, souvent de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol.l⁻¹, dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivants comme Cl⁻ ou réducteurs comme S²⁻.

1.3.2. Inhibiteurs cathodiques

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

Les poisons cathodiques : ils rendent plus difficile la réduction des ions H⁺. Ce sont par exemple les composés à base d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth. Toutefois, ces composés inhibant la recombinaison moléculaire de l'hydrogène, favorisent sa pénétration dans le matériau et peuvent donner lieu à la formation de cloques ou à une fragilisation par l'hydrogène.

Les précipités cathodiques : les carbonates de calcium et de magnésium ont tendance à précipiter sur les sites cathodiques qui présentent un pH plus élevé. De même, les sels de zinc peuvent précipiter sous forme d'hydroxydes. Dans le cas de l'utilisation de ce type d'inhibiteur, le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice.

Les désoxygénants : au dessus d'un pH de 6, la corrosion de l'acier est liée à la présence d'oxygène dissous. L'addition de composés tels que les sulfites (Na₂SO₃) ou l'hydrazine (N₂H₄) permet d'en diminuer la concentration. Toutefois, l'ajout de catalyseurs est souvent nécessaire.

1.3.3. Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes : Seuls quelques-uns des inhibiteurs mentionnés ci-dessus peuvent devenir pleinement effectifs en liaison avec l'oxygène dissous ou avec les sels de calcium. L'ajout simultané de deux inhibiteurs peut donner comme résultat la croissance d'effet inhibiteur et il peut aussi éliminer aux faibles concentrations le risque à la corrosion par piqûres.

Un tel inhibiteur consiste souvent en une combinaison d'agent oxydant, comme le nitrate ou les chromates et un non oxydé, mais qui précipite comme orthophosphate ou

silicate. Des exemples de tels inhibiteurs sont le mélange nitrate et benzoate, qui est l'inhibiteur le plus répandu est efficace pour les radiateurs de l'automobile et un autre exemple est un orthophosphate et chromate, qui est très efficace même en eau salée.

Dans d'autres cas, l'inhibiteur mixte est un mélange entre un inhibiteur cathodique et un inhibiteur anodique, tels que les polyphosphates et chromate. Le schéma d'Evans synthétise les divers cas de ces types d'inhibiteurs (figure 5).

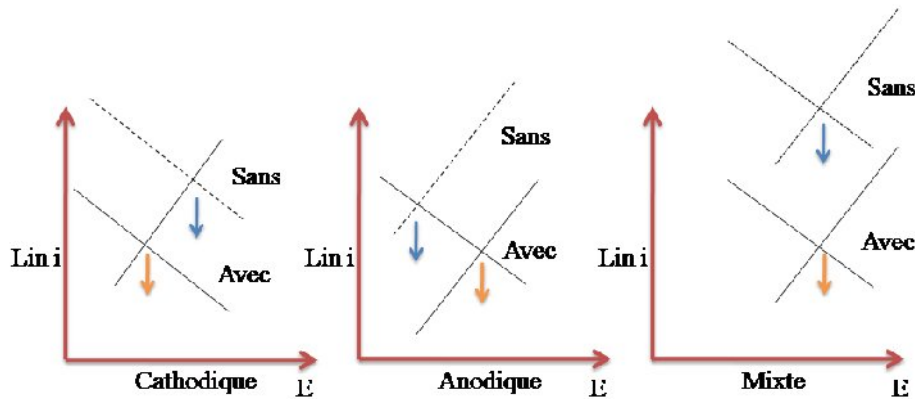


Figure 5. Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion

1.4. Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation :

$$\% = \frac{i - i_0}{i} \cdot 100$$

et i et i_0 représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

2. MÉTHODES DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION SÈCHE

La protection électrochimique permet de protéger le métal ou de réduire sa vitesse de corrosion par modification du potentiel superficiel. Les traitements de surface ont pour but de modifier la nature ou les caractéristiques physicochimiques de la surface. Ces traitements comprennent :

- Les revêtements métalliques : on change la nature de l'interface substrat-environnement, sans changer les propriétés volumiques, en particulier mécaniques, du substrat ;
- Les traitements par conversion chimique qui servent à créer une barrière entre le substrat et l'environnement.

2.1. Protection par dépôt de métaux

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique (sèche). On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. Il existe deux types de revêtements métalliques ceux plus nobles que le substrat cathodique et ceux moins nobles que le substrat anodique.

2.1.1. Revêtements anodiques

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. Dans le cas d'un revêtement de zinc par exemple, l'acier constitue la cathode de la pile, c'est donc le zinc qui est attaqué. L'acier est protégé cathodiquement par le zinc qui est moins noble que lui (protection cathodique). La protection reste assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm .

2.1.2. Revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

2.2. Protection par revêtements 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.

2.2.1. Peintures

Constituent des liquides biphasés opaques. Certaines peintures contiennent des pigments qui agissent comme inhibiteur de corrosion. Ils protègent le substrat par différents mécanismes : effet barrière, suppression des piles électrochimiques, inhibition des réactions électrochimiques... etc.

L'importance des peintures dépasse de loin celle des autres méthodes de protection contre la corrosion. La plupart des objets en acier et de nombreux objets en d'autres matériaux sont protégés par des peintures.

2.2.2. Matières plastiques

L'utilisation des revêtements plastiques pour les métaux s'accommode bien pour la protection contre la corrosion. Ils présentent beaucoup d'avantages par rapport aux peintures, tels que l'épaisseur de la couche (100 à 500 μm), en même temps, il joue le rôle d'isolateur. L'inconvénient des plastiques, réside dans la faible résistance à la température et leur instabilité dans plusieurs solvants organiques. Les revêtements plastiques utilisés sont :

- Les thermoplastes (polyéthylène, polypropylène, PVC, ..).
- Les caoutchoucs (naturels ou synthétiques).
- Les thermodurcissables (polyuréthanes, époxydes, polyesters).

2.3. Protection par vaporisation de composés inhibiteurs

2.3.1. Définition

Les inhibiteurs volatils de corrosion (VCI) sont des molécules ou des substances qui se vaporisent à une pression importante puis s'adsorbent sur la surface métallique en formant une fine couche de protection contre la corrosion.

2.3.2. Phases de l'action du VCI

Les phases de l'action des inhibiteurs volatils de corrosion sont :

- 1- La vapeur protectrice est émise par un matériau contenant des VCI et est ensuite distribuée dans tout l'espace migrant vers la surface de la pièce et pénètrent dans les crevasses, les fissures, les petits trous et d'autres régions difficiles à atteindre.
- 2- Les vapeurs se condensent sur la surface métallique sous la forme de cristaux microscopiques, qui se dissolvent dans le film d'humidité présent sur la surface.

3- Les ions des VCI dissous déplacent les molécules d'eau de la surface métallique et forment un film de protection monomoléculaire invisible ce qui réduit la vitesse de corrosion.

Les premiers VCI étaient des inhibiteurs *de corrosion anodique* (nitrite de sodium, benzoate de sodium). Ils ont été développés pour la protection des métaux ferreux. Ils limitent les réactions anodiques par le mécanisme de passivation anodique.

Les inhibiteurs volatils de corrosion mixtes (ambilogiques) sont capables de combiner les effets des inhibiteurs anodiques et cathodiques. Une dépression de la réaction cathodique est obtenue en raison de la restriction du transport de l'oxygène.

Les VCI peuvent être ajoutés à divers matériaux d'emballage: film de polymère (par exemple polyéthylène basse densité), papier, mousse, poudre, sachets de poudre, huiles, comprimés, copeaux de carton, etc.

2.4. Méthodes d'études de revêtements de surfaces

Les méthodes d'évaluation de revêtements de surfaces sont celles de la corrosion d'une manière générale. Il existe plusieurs types d'essais de corrosion allant d'une observation visuelle simple à l'utilisation de la microscopie électronique, mais une chose importante à retenir c'est qu'il n'existe pas un essai unique pour évaluer un revêtement ou un milieu donné. Le plus souvent, on doit recourir au moins à deux essais différents. Ces méthodes peuvent être quantitatives ou qualitatives comme elles peuvent être électrochimiques ou non.

2.4.1. Méthodes qualitatives

2.4.1.1. Observations visuelles des surfaces

L'observation des surfaces des échantillons se fait à l'œil nu ou par microscopie. Elle permet de mettre en évidence, soit un **ternissement**, soit des formes de corrosion telles que : les crevasses ou les piqûres, c'est-à-dire la morphologie de corrosion.

2.4.1.2. Mesure du potentiel

Lorsqu'un métal est en contact avec une solution, son potentiel varie en fonction du temps avant d'atteindre un état stationnaire. On l'appelle aussi potentiel de dissolution ou potentiel de corrosion. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Ces potentiels reflètent la tendance à la corrosion et donnent le degré de noblesse du métal. La mesure

du potentiel de l'électrode de travail, en circuit ouvert, nécessite la présence d'une électrode de référence dont le potentiel est connu et stable.

2.4.2. Méthodes quantitatives

Ces méthodes servent à déterminer la vitesse de corrosion qui est exprimée par la densité de courant de corrosion i_{corr} en (A/cm^2). Ce sont des méthodes gravimétriques et électrochimiques.

2.4.2.1. Méthodes gravimétriques

Ce type de mesure simple consiste à suivre au cours du temps la variation de masse d'échantillons exposés au milieu considéré. C'est une méthode simple, elle donne des informations très utiles à des prix relativement bas.

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

2.4.2.2. Méthode potentiostatique

La méthode potentiostatique est une méthode électrochimique qui permet de prédire et d'évaluer les processus de corrosion. La polarisation anodique dans les tests potentiodynamiques est utilisée pour accélérer la vitesse de corrosion des métaux et peut être considérée comme des tests accélérés de corrosion.

Lorsqu'un courant est appliqué, le débit des réactions anodiques et cathodiques change de façon à amener la différence de potentiel à la même valeur que celle du courant appliqué, le potentiel varie du potentiel naturel fixe, cette différence de potentiel favorise les réactions d'oxydo-réduction.

Cette méthode est extrêmement utile pour étudier le phénomène de corrosion, elle est basée sur le fait que dans le domaine compris entre 10 mV et 20 mV autour du potentiel de corrosion (E_{corr}), ce dernier varie linéairement avec le courant appliqué (Figure 6). La pente de la courbe (/) représente la résistance de polarisation (Ω), qui peut être reliée à la densité du courant de corrosion.

Ceci est représenté par les droites de Tafel (D) et (D') pour les processus anodique et cathodique respectivement. Les valeurs de et peuvent être déterminées à partir des

courbes expérimentales de polarisation. Dans le cas des procédés de transfert de masse contrôlée, par exemple: réduction de l'oxygène, la théorie ci-dessus a été extrapolée afin d'inclure la détermination de la vitesse de corrosion sous diffusion contrôlée, c'est-à-dire:

$$\rightarrow \infty \text{ et } = , \text{ ainsi : } = / (2.3)$$

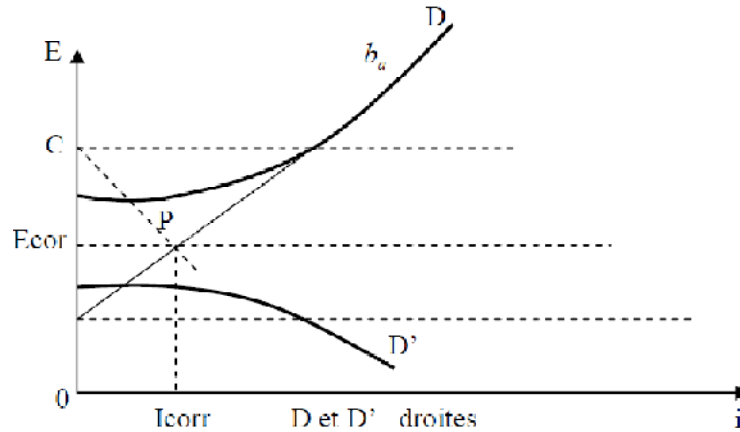


Figure 6. Détermination de la densité de courant de corrosion à partir du diagramme d'Evans

2.4.2.3. Impédances électrochimiques

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

Lorsque l'on ne s'intéresse pas seulement à la perte de matière mais aussi au comportement de la couche protectrice, il peut être nécessaire d'avoir recours à la méthode de mesure d'impédance électrochimique. Dans ce cas en effet, la figure 7 peut se compléter de la manière suivante:

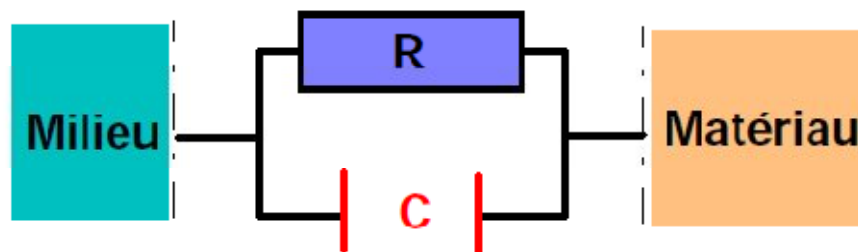


Figure 7. Circuit équivalent à une corrosion avec formation d'un oxyde protecteur
R : résistance schématisant la dissolution, *C* : capacité représentant l'oxyde protecteur

La technique de mesure employée est identique à celle de la résistance de polarisation avec imposition de sauts de potentiels alternatifs de fréquence variable. Pour une fréquence très faible on retrouvera la valeur de la résistance de polarisation, alors que les fréquences élevées fourniront la valeur de la capacité de la couche d'oxyde ainsi que la résistance de l'électrolyte (chute ohmique). Les résultats de ces mesures sont en général représentés sur un diagramme dit de *Nyquist* tel que schématisé sur la figure 8:

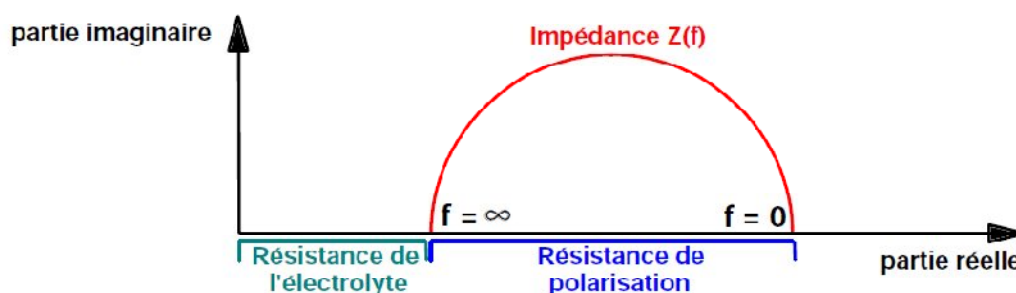


Figure 8. Représentation schématisée d'un diagramme d'impédance de Nyquist

2.5. Critères de choix d'une méthode de protection

Par rapport aux spécifications du dépôt en question nous ne pourrions pas choisir toutes les méthodes de protection, par ailleurs certaines ne seront certainement pas envisageables tandis que d'autres pourront être appliquées en complément.

On se place, à titre d'exemple, dans le cas des alliages ferreux. Le revêtement métallique peut être plus ou moins noble que le fer (Figure 9a).

Si le métal est moins noble (cas de l'aluminium ou du zinc par exemple) que le substrat, la protection sera du type anode sacrificielle. Le revêtement sera temporaire car il se corrode en général plus vite que le substrat. Si le revêtement est rayé, laissant apparaître le métal sous-jacent, la protection restera assurée (Figure 9b).

Si le métal est plus noble (cas du nickel) que le substrat, le revêtement se corrodera moins vite que le substrat. Si le revêtement est rayé, le métal sous-jacent jouera le rôle d'anode sacrificielle pour le revêtement. Il se forme une piqûre dans le substrat (Figure 9c).

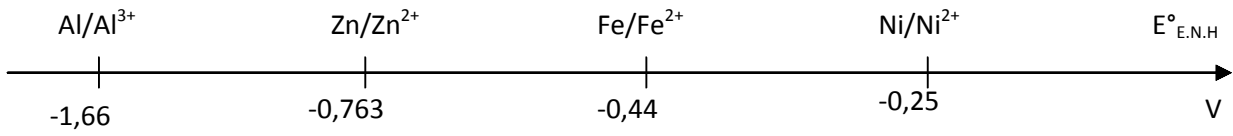


Figure 9a. Echelle des tensions standards

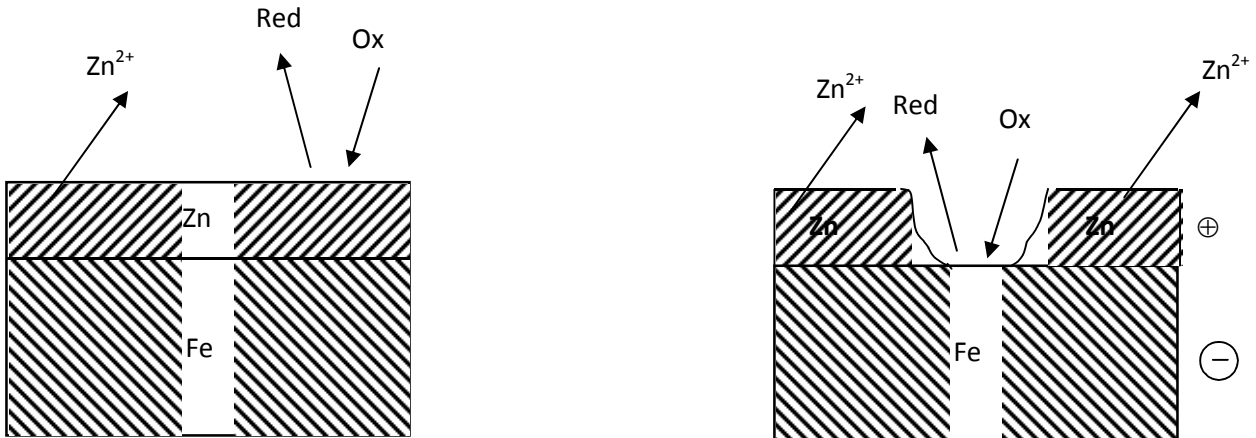


Figure 9b: Revêtement de zinc sur fer

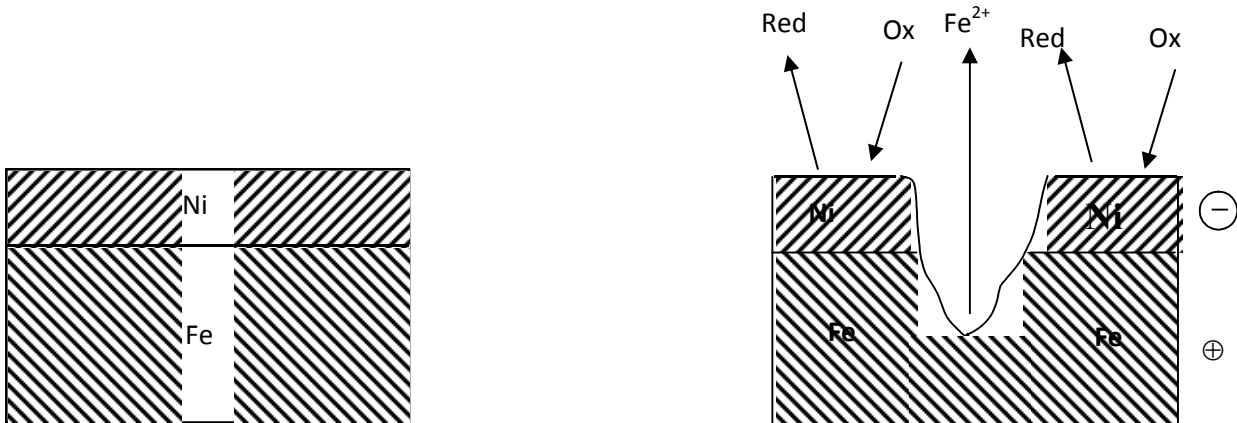


Figure 9c. Revêtement de nickel sur fer

Références

- [1] Hakim BENSABRA. *Étude et protection contre la corrosion des aciers d'armature dans le béton en atmosphère marine : Corrélation caractéristiques physicochimiques du béton – taux de chlorures a l'interface métal-béton*. Thèse de Doctorat en Science (2013), Université de Jijel, Algérie.
- [2] Hayat MARMI. *Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs*. Thèse de Doctorat en Science (2017), Université de Biskra, Algérie.
- [3] Hakim BENSABRA. *Cours de Corrosion et Protection des Métaux* (2016), Université de Jijel, Algérie.
- [4] Touhami LANEZ. *Cours d'électrochimie et corrosion* (2008), Université d'el oued, Algérie.
- [5] Sais BENSAADA. *Cours de corrosion* (2016), Université de Biskra, Algérie.
- [6] Oly Miharisoa VOLOLONIRINA. *Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé*. Thèse de Doctorat (2011), Université Toulouse 3 Paul Sabatier, France.
- [7] Amel OULABBAS. *Nouvelles voies d'inhibition de la Corrosion des aciers plus respectueuses de l'environnement*. Mémoire de magister (2013), Université de Souk-Ahras, Algérie.
- [8] Georges DAUFIN, Jean TALBOT. *Étude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages*. Le Lait, INRA Éditions, 1971
- [9] Mohamed Chaouki NEBBAR. *Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion* (2010), Université de Biskra, Algérie.
- [10] Marie BOUCHAR. *Mécanismes de la corrosion atmosphérique multiséculaire des alliages ferreux :Le cas des renforts de la cathédrale de Metz*. Thèse de Doctorat (2015), École polytechnique université Paris Saclay, France.
- [11] Pascale BOMMERSBACH. *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques*. Thèse de Doctorat (2005), Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.
- [12] Okba BELAHSEN. *Corrosion cours et exercices* (2014), Université de Biskra, Algérie.

- [13] Hikmat AL HAJJAR. *Applicabilité et efficacité d'une protection galvanique aux aciers de precontrainte*. Thèse de Doctorat (2008), Université de Toulouse, France.
- [14] Christian FIAUD. *Inhibiteurs de corrosion*. Technique d'ingénieur (1990), Réf : COR1005.
- [15] Denis PETROCOKINO. *Matériaux maintenus à l'état d'anode ou de cathode pendant tout l'emploi*. Technique d'ingénieur (1979), Réf : M156.
- [16] Florina CONSTANTIN. *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement*. Thèse de doctorat (2011), Institut national des sciences appliquées de Lyon, France.
- [17] Yingying DONG. *Vieillessement des cordes d'assurance utilisées dans les équipements de protection contre les chutes de hauteur*. Thèse de doctorat (2013), Université de Montréal, Canada.
- [18] Mouna BEN HASSINE. *Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid*. Thèse de doctorat (2013), École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris, France.
- [19] Larbi BOUKEZZI. *Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du Polyéthylène Réticulé Chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension*. Thèse de doctorat (2007), École Nationale Polytechnique d'Alger, Algérie.
- [20] Jacques VERDU. *Vieillessement chimique des plastiques : aspects généraux*. Technique d'ingénieur (2002), Réf : AM3151.
- [21] Jacques VERDU. *Différents types de vieillissement chimique des plastiques*. Technique d'ingénieur (2002), Réf : AM3152.
- [22] Jacques VERDU. *Vieillessement chimique: modélisation cinétique*. Technique d'ingénieur (2002), Réf : AM3153.
- [23] Rachid EL AIDANI. *Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/NOMEX utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies*. Thèse de doctorat (2012), École de technologie supérieure université du Québec, Canada.
- [24] Okba BELAHSEN. *Etude comparative du comportement chimique et tribologique des aciers nitrurés*. Thèse de doctorat (2012), Université de Biskra, Algérie.
- [25] Jean P. MERCIER, Gérald ZAMBELLI, Wilfried KURZ. *Introduction à la science des matériaux*. Troisième édition (2002) Presses polytechniques et universitaires romandes.

- [26] Mohamedou ISSELMOU MOHAMED HABIB. *Applications des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères*. Thèse de doctorat (2013), Université Blaise Pascal. Clermont-Ferrand, France.
- [27] Said lotfi HAFSAOUI. *Etude et modélisation de la stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du rotomoulage*. Thèse de doctorat (2013), École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris, France.
- [28] Gilbert TEYSSÈDRE, Colette LACABANNE. *Caractérisation des polymères par analyse thermique*. Technique d'ingénieur (1997), Réf : AM3274.
- [29] Thanh Hoi NGUYEN. *Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre*. Thèse de doctorat (2013), Université Sud Toulon Var.
- [30] Mélanie LE-MAGDA. *Influence du vieillissement sur le comportement des matériaux et des interfaces des systèmes mécatroniques*. Thèse de doctorat (2011), Université de Rouen, France.
- [31] Gérard BRABGER, Henri MAZILLE. *Corrosion des métaux et alliages : mécanismes et phénomènes* Hermès Science Publication. Lavoisier, 2002.
- [32] Bernard BAROUX. *La corrosion des métaux : Passivité et corrosion localisée*. Dunod, 2014.
- [33] Fanny BALBAUD, Clara DESGRANGES. *Corrosion et protection de matériaux à haute température*. Presses Des Mines, 2011.