



## Département de Chimie

### Master Sciences et Techniques-Chimie Appliquée

# *CORROSION ET METHODES DE PROTECTION*

## *(Module M7)*



*Prof. Chebabe Driss*

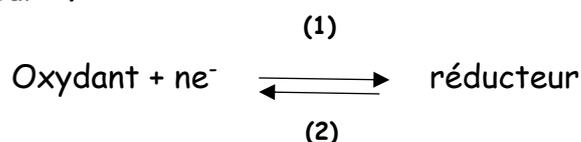
*Année Universitaire 2021-2022*

## Chapitre I : Mise à niveau d'oxydo-réduction

### I- Définition :

Une réaction d'oxydo-réduction ou réaction rédox est une réaction chimique au cours de laquelle se produit un échange d'électrons.

L'espèce chimique qui capte les électrons est appelée « oxydant », celle qui les cède « réducteur ».



(1) C'est une réaction de réduction : gains d' $e^{-}$ , Un oxydant est donc une espèce capable de capter les  $e^{-}$

(2) C'est une réaction d'oxydation : perte d' $e^{-}$ , Un réducteur est donc une espèce capable de perdre les  $e^{-}$

### Remarque :

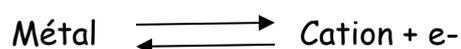
Le passage d'une forme à une autre implique la variation du nombre d'électron. Cette variation du nombre d'électrons peut être évidente quand des ions interviennent, mais elle peut aussi ne pas l'être quand aucune des espèces du couple n'est chargée. Des règles simples permettront d'identifier les couples d'oxydo-réduction.

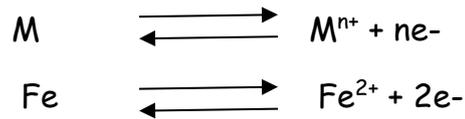
### Exemples

Un métal et son cation forment un couple d'oxydoréduction puisque l'on passe du métal au cation par arrachement d'électrons (oxydation) et inversement du cation au métal par fixation d'électrons (réduction).

Métal = Réducteur

Cation = Oxydant





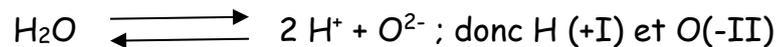
La plupart des couples d'oxydoréduction concernent des espèces non chargées et il n'est pas toujours évident de se rendre compte que le passage d'une espèce à l'autre implique une variation du nombre d'électron.



## II- Le nombre d'oxydation :

Le nombre d'oxydation (N.O) ou degré d'oxydation (D.O) d'un atome dans un composé est un nombre qui représenterait la charge électrique de cet atome si toutes les liaisons dans le composé étaient des liaisons ioniques.

**Exemple :**  $H_2O$



A l'intérieur d'un même couple l'oxydant possède donc le nombre d'oxydation le plus élevé et le réducteur le nombre d'oxydation le plus faible.

La réduction correspond à une diminution du nombre d'oxydation.



L'oxydation correspond à une augmentation du nombre d'oxydation.



## III- Règles de calcul de N.O :

- Le N.O d'un élément constituant un corps simple est nul.

**Exemple :** N.O (H) dans  $H_2 = 0$

• Le N.O d'un ion simple est égal à sa charge.

**Exemple** : (-I) pour  $\text{Cl}^-$ , (+II) pour  $\text{Fe}^{2+}$

• La somme algébrique des N.O dans une molécule est égale à zéro.

**Exemple** : la molécule HCl

$$\text{N.O}(\text{H}) + \text{N.O}(\text{Cl}) = 0$$

• La somme algébrique des N.O dans un ion est égale à la charge de l'ion.

**Exemple** : l'ion  $\text{NO}_3^-$

$$\text{N.O}(\text{N}) + 3\text{N.O}(\text{O}) = -1$$

L'Oxygène étant très électronégatif il prend les électrons de tout atome lié à lui à l'exception notable du Fluor.

Le nombre d'oxydation de l'Oxygène sera considéré comme toujours égal à -2.

Il existe deux exceptions à cette règle :

- En cas de liaison OF, O prend alors des électrons et son nombre d'oxydation est positif (+II).
- En cas de liaison O-O, les électrons de la liaison O-O sont équitablement partagés. Dans  $\text{O}_2$  et  $\text{O}_3$ , le nombre d'oxydation de O est nul.
- Dans les composés de type peroxyde R-O-O-R, le nombre d'oxydation de O est (-1) ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , H-O-O-H, eau oxygénée).

**Exemple** : N.O (O) dans  $\text{H}_2\text{O}_2$  est (-I).

N.O (O) dans  $(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$  est (-I).

N.O (O) dans  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}_2$  est (-I).

L'Hydrogène est un élément peu électronégatif, il perd son électron quand il est lié à un autre atome plus électronégatif que lui. Le nombre d'oxydation de H sera donc généralement de +I.

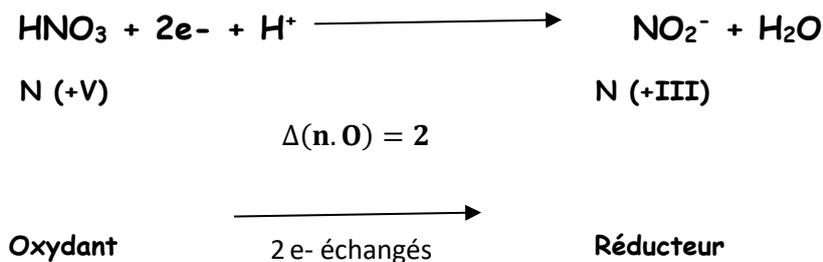
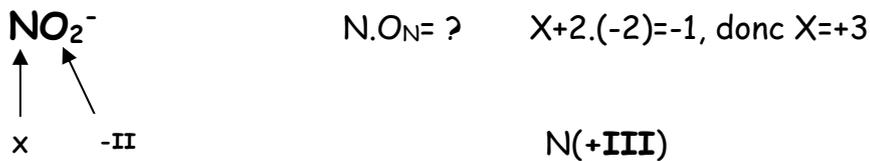
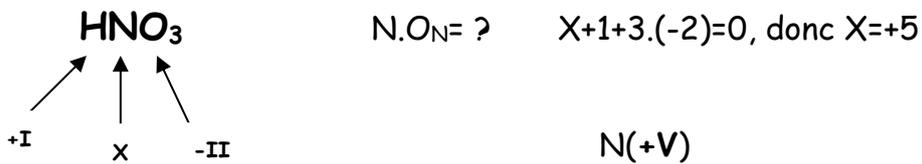
Il existe deux exceptions à cette règle.

- Dans  $H_2$ , H étant lié à lui-même ne perd pas son électron et son nombre d'oxydation est nul.
- Quand H est lié à un métal moins électronégatif que lui, il prend l'électron du métal et son nombre d'oxydation est alors de -I.

Ce genre de composés est appelé Hydrure métallique :

**Exemples** : NaH - LiH - LiAlH<sub>4</sub>

**Exemple d'application** :



#### IV- Prédiction du sens de la réaction d'oxydoréduction

Les réactions d'oxydoréduction sont des équilibres chimiques. Dans la pratique, pour prévoir le sens d'une réaction d'oxydoréduction, on utilise une grandeur  $E^0$  caractéristique des couples d'oxydoréduction concernés appelée le Potentiel Standard ou le Potentiel de Référence du couple oxydo-réducteur.

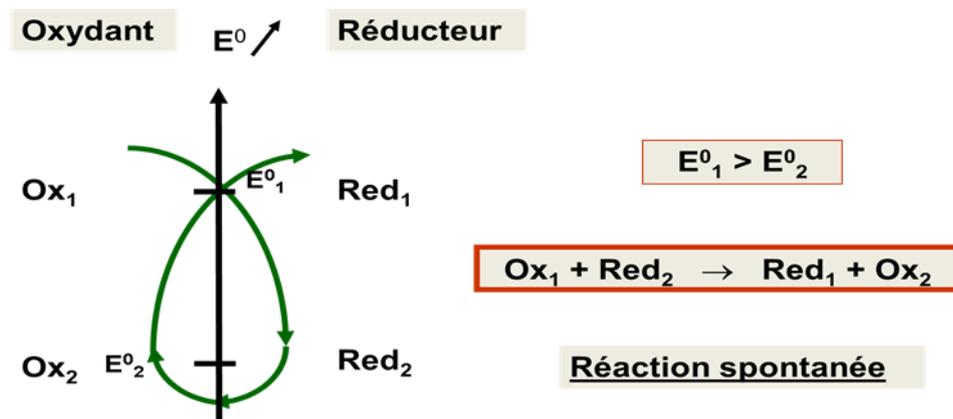
Cette grandeur est une tension électrique et s'exprime donc en Volts (V).  
Chaque couple possède ainsi son propre Potentiel Standard et celui-ci est indiqué dans des tables.

Par définition :

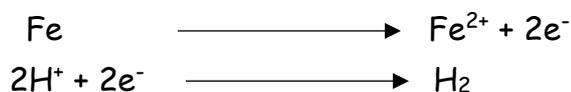
- plus la valeur de ce Potentiel Standard est élevée et plus le pouvoir oxydant du couple est élevé.

- Plus la valeur de ce Potentiel Standard est faible et plus le pouvoir réducteur du couple est élevé.

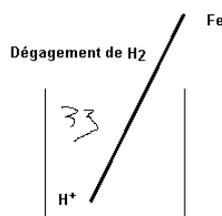
La réaction spontanée se produisant dans les conditions standards entre deux couples d'oxydoréduction est celle qui se produit entre le meilleur oxydant (de  $E^0$  le plus élevé) et le meilleur réducteur (de  $E^0$  le plus faible). (Règle du  $\gamma$ ).



Exemple :



- $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$      $E^0 = -0,77 \text{ V}$
- $\text{H}^+/\text{H}_2$       $E^0 = 0 \text{ V}$



$E^\circ$  ox/Red : paramètre thermodynamique qui permet de classer les OX et les red selon la force et de prévoir les réactions d'oxydoréduction.

### V- Importance des valeurs de $E^\circ$ (V)

- La détermination des valeurs de  $E^\circ$  pour chaque couple rédox permet de prévoir son comportement dans un électrolyte.
- Les valeurs de  $E^\circ$  constitue une échelle caractérisant la force d'oxydoréduction de différents éléments chimiques
- Plus la valeur de  $E^\circ$  est élevée plus l'élément chimique est difficilement oxydable, donc plus noble. Dans le cas contraire il est moins noble et donc facilement oxydable.

Le tableau ci-dessous regroupe le classement des principaux couples Ox/Red.

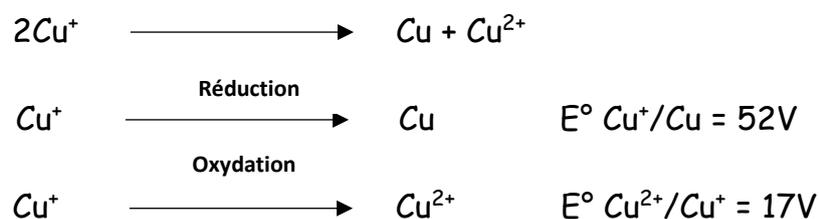
OXYDANTS	RÉDUCTEURS
Au <sup>3+</sup>	Au
Cl <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>
O <sub>2</sub>	O <sup>2-</sup>
Pt <sup>2+</sup>	Pt
Hg <sup>2+</sup>	Hg
Pd <sup>2+</sup>	Pd
Ag <sup>+</sup>	Ag
Cu <sup>2+</sup>	Cu
H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>
Pb <sup>2+</sup>	Pb
Sn <sup>2+</sup>	Sn
Ni <sup>2+</sup>	Ni
Fe <sup>2+</sup>	Fe
Zn <sup>2+</sup>	Zn
Al <sup>3+</sup>	Al
Na <sup>+</sup>	Na

↑  
Pouvoir oxydant croissant
↓  
Pouvoir réducteur croissant

### VI- Réaction de Dismutation :

Une réaction de Dismutation est une réaction de parrallélisme dans laquelle une espèce chimique joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur.

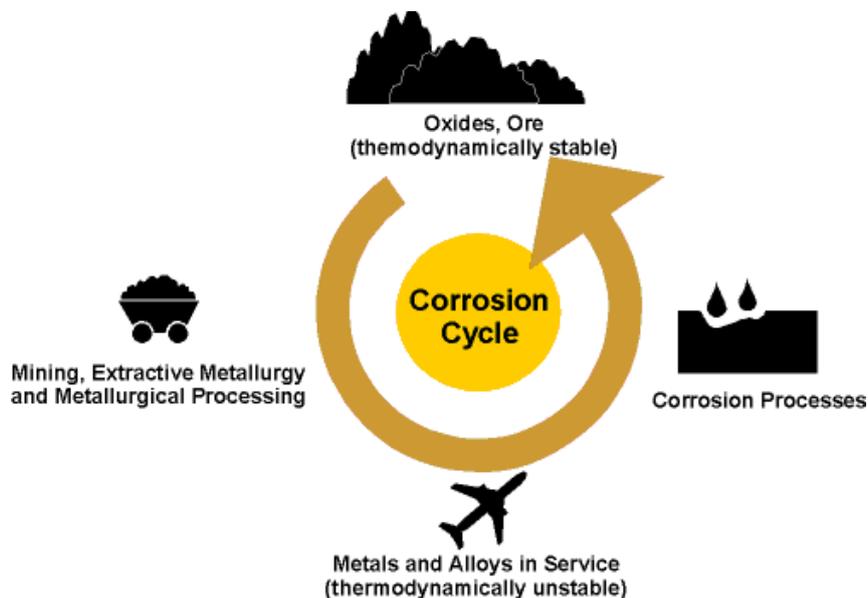
Exemple :



## Chapitre II : Généralité sur la corrosion

### I- Introduction :

On appelle corrosion la dégradation d'un matériau par un milieu environnant. C'est un phénomène par lequel le matériau a tendance à revenir à son état de stabilité sous lequel se trouve dans la nature (oxydes, sulfates, carbonates, ...).



**La norme ISO 8044 définit la corrosion comme suit :** La corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs...

### II- Aspect économique de la corrosion :

La corrosion impose des opérations de réparation et/ou de renouvellement des pièces corrodées. Ce qui nécessite parfois l'arrêt de production.

Le coût double à la fois par la perte de production et l'achat de matériel de remplacement. La corrosion doit donc être considérée comme un facteur économique de grande importance.

Cette prise en considération doit intervenir de la conception jusqu'à la production en passant par l'installation et la mise en service.

Le rapport Hoar de 1969 a précisé qu'en UK, la répartition des coûts de la corrosion a été :

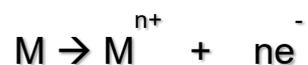
- transports	26%
- marine	21%
- bâtiment et construction	18%
- pétrole et chimie	13%

### III- Différents types de corrosion :

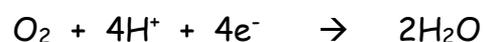
On distingue plusieurs types de corrosion :

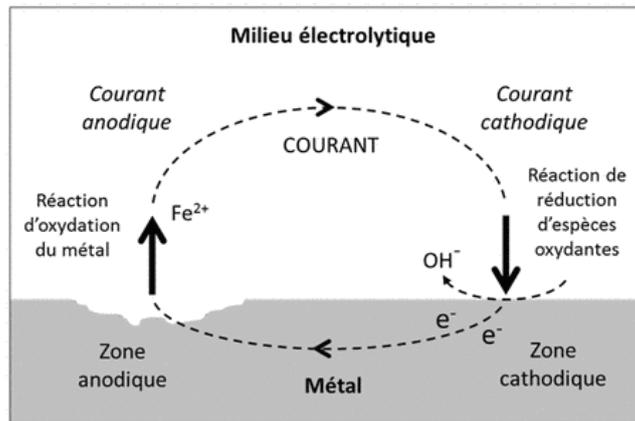
- Corrosion chimique ou transfert de matière, c'est la dégradation du matériau non conducteur, il est basé sur un transfert de masse (plastique, textile, polymère, ...)
- Corrosion électrochimique, cas de matériaux conducteurs électroniques. C'est la dégradation en solution ou en vapeur souvent. La corrosion implique la libération, à l'état oxydé, de l'un ou des éléments constitutifs du matériau. Le matériau se corrode sous l'effet de formation de micro-piles à sa surface. Dans chaque micro-pile on a :

**Site anodique** : siège de la réaction d'oxydation du métal selon :



**Site cathodique** : Siège de la réaction de réduction de toutes espèces présentes dans l'environnement du métal et susceptibles d'être réduites.





Ce processus n'est thermodynamiquement possible que si le potentiel rédox du métal est inférieur au potentiel rédox de l'oxydant.

- Corrosion biologique : est la conséquence d'interaction qui se manifeste entre des micro-organismes (Bactéries, Virus, Champignons, algues, ...) et les matériaux sur lesquels elles sont fixées. Les micro-organismes peuvent être soit à l'origine d'une corrosion, soit être des facteurs aggravant pour une corrosion préexistante. Dans ces deux cas, l'attaque corrosive peut être très rapide et avoir des conséquences très graves : rupture des éléments, percement entraînant des fuites, dégradations des structures...

Dans ce cas, on distingue des bactéries aérobies et anaérobies, ainsi que d'autres souches spécifiques de sulfures, de nitrate, ... Les bactéries peuvent être une source de diminution de pH local ce qui favorise l'oxydation métallique. Cette réaction est favorisée localement, ce qui constitue un risque majeur.

**Remarques :**

- En corrosion électrochimique, et en absence de toute polarisation, les réactions d'oxydation et de réduction doivent se passer en même temps et avec la même vitesse

**NB:**

- l'arrêt de l'une entraîne automatiquement l'arrêt de l'autre, c'est le principe de base de la protection.

#### IV- Mise en évidence du phénomène de corrosion (expérience d'Evans)

Sur une surface de fer polie (propre) on dépose une goutte de solution aqueuse contenant du KCN, du NaCl et de la phénolphthaléine. La goutte est limpide et à pH neutre. Après un instant on constate l'apparition d'une multitude de points roses et bleus (figure 1).

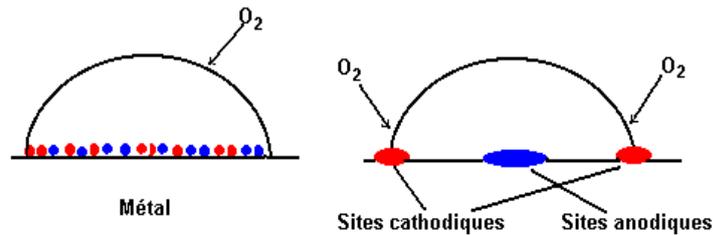


Figure 1 : Vue en coupe de la goutte d'eau salée sur une surface de fer propre

L'analyse de la figure 1 montre qu'en fonction du temps, on constate que :

- \* la coloration bleue se concentre au milieu de la goutte, site anodique
- \* la coloration rose dans le périphérique, site cathodique

Cette évolution est due à la réaction de réduction totale de l'oxygène dissous. Donc seul l'oxygène provenant de l'échange entre la goutte et l'air continue à se réduire, donc concentré au niveau de la périphérie de la goutte. Cette situation résulte d'une pile à aération différentielle (Figure 2)

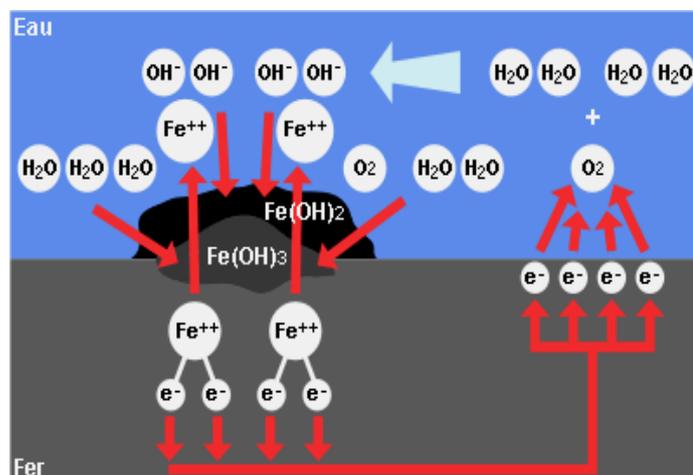


Figure 2 : Réactions d'oxydo-réduction sur une surface de fer en contact d'une solution aqueuse aérée (Evans).

## **V- Facteurs influençant la corrosion :**

Le phénomène de corrosion dépend de plusieurs facteurs répartis comme suit :

### **a- Facteurs liés à l'électrolyte**

- nature
- concentration
- pH
- % O<sub>2</sub>
- température
- impuretés
- ajouts

### **b- Facteurs métallurgiques**

- composition de l'alliage
- procédés d'élaboration
- impuretés
- traitements thermiques
- aspects mécaniques

### **c- Conditions d'emploi**

- état de surface
- forme géométrique
- milieu de contact
- contraintes liées à l'assemblage
- vieillissement
- moyens de protection

Ces facteurs permettent de formuler les hypothèses nécessaires à la compréhension du comportement d'un matériau donné dans un environnement de fonctionnement donné. La figure 3 résumes ces différents facteurs.

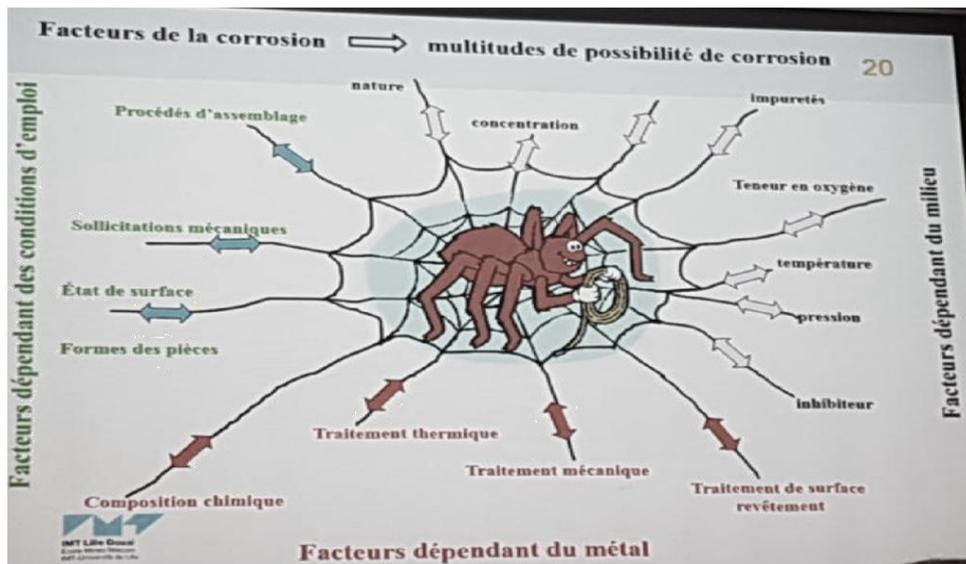


Figure 3 : Facteurs influençant la corrosion

Le pH joue un rôle très important car il a une influence sur la stabilité des produits formés par la corrosion, et on peut limiter les domaines correspondants à leur évolution tenant compte à la fois du pH et du potentiel.

L'établissement du diagramme  $E=f(\text{pH})$  permet de situer les zones de corrosion, d'immunité ou d'autoprotection (passivation), d'un point de vue thermodynamique. Dans certains cas l'aspect cinétique peut déplacer les frontières. (Figure 4).

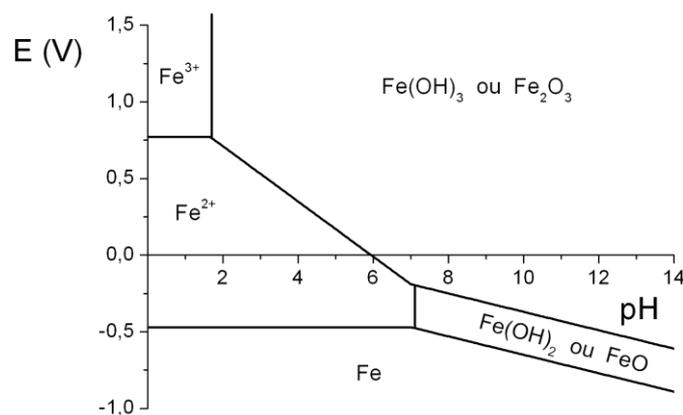


Figure 4 : Diagrammes de pour Baix du fer

## VI- Formes de corrosion :

On distingue diverses formes de corrosion :

### VI-1 Corrosion généralisée (uniforme)

La corrosion généralisée correspond à une diminution uniforme d'épaisseur. L'oxydation est donc générale sur toute la surface de la pièce métallique considérée, et se fait avec une même vitesse. Ceci fait que ce type est moins dangereux car il n'altère pas les propriétés mécaniques de la pièce et ne s'accompagne pas de catastrophe. Dans ce cas, le taux de corrosion permet de savoir si l'alliage peut être utilisé dans le process considéré et prévoir sa durée de vie. (Figure 5)

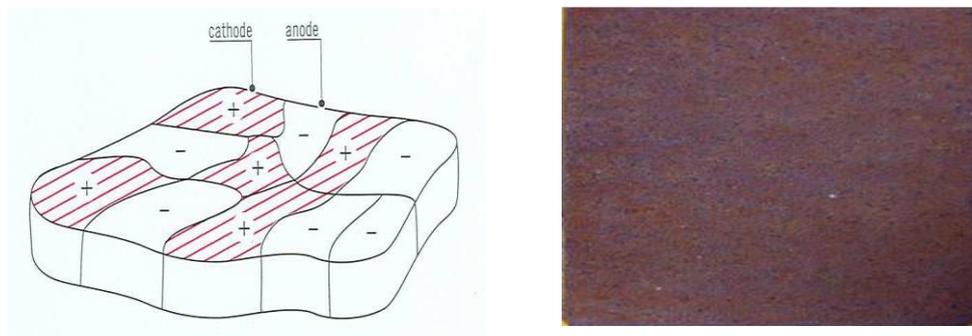


Figure 5 : Corrosion généralisée

#### Remarque :

Le taux de corrosion d'un alliage est :

-excellent	jusqu'à	0,05	mm/an
-bon	jusqu'à	0,5	mm/an
-satisfaisant	jusqu'à	1,25	mm/an
- <u>mauvais au delà de 1,25 mm/an</u>			(A.Maurel, 2006)

### VI-2 Corrosion localisée

Contrairement à la corrosion généralisée, la corrosion localisée se manifeste par une attaque préférentielle. Dans ce cas les sites anodiques de petites surfaces doivent fournir la même énergie que le site cathodique de grande surface. C'est une corrosion dangereuse car elle est difficilement prévisible.

Plusieurs formes de corrosion localisée sont à distinguer :

- ✓ Corrosion par piqûre
- ✓ Corrosion caverneuse
- ✓ Corrosion intergranulaire
- ✓ Corrosion sous contraintes
- ✓ Corrosion galvanique
- ✓ Corrosion sélective
- ✓ Corrosion érosion

### **VI-2-1 Corrosion par piqure**

La formation des piqures est un phénomène de corrosion qui survient lorsqu'une pièce est protégée contre la corrosion par un film passif, souvent un oxyde protecteur (acier inox, Al). La corrosion par piqure est souvent provoquée par un électrolyte riche en chlorure. Elle est très localisée, en surface, on ne voit qu'un petit point, mais en dessous, il y'a la perforation de la pièce et sa fragilisation.

#### **VI-2-1-1 Causes de la corrosion par piqure**

Les causes principales de la corrosion par piqure sont : l'hétérogénéité de surface (inclusion), du milieu (pile de concentration ou aération différentielle), déformation ponctuelle de surface, discontinuité ou défaillance de film de passivité,....

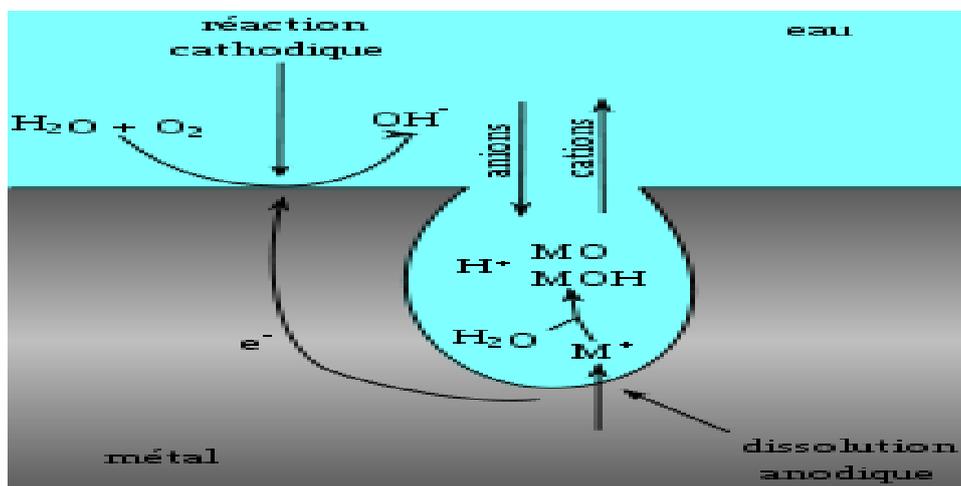
#### **VI-2-1-2 Mécanisme de la corrosion par piqure**

Le mécanisme de la corrosion par piqure se fait selon trois étapes :

- ✚ Elle se développe initialement par la formation d'un germe de piqûre:  
c'est la germination

- ✚ La dissolution de ce germe entraîne la dépassivation locale de l'acier: c'est l'initiation. Cette dépassivation entraîne localement une acidification par hydrolyse de sels de métal
- ✚ Le couplage entre une zone anodique microscopique (le germe) et une zone de très grande dimension (la surface passive) entraîne une dégradation très rapide et bien localisée : propagation

Ces conditions favorisent une propagation en profondeur dont peut résulter une dégradation rapide et dangereuse du matériau considéré (perçement, fissuration, etc). (Figure 6)



**Figure 6 : Schéma de la corrosion par piqûre**

- une acidification du milieu dans la piqûre par hydrolyse des sels  
exemple :



- Cette acidification locale (HCl) entraîne la réaction de réduction de l'hydrogène :



### VI-2-1-3 Principaux inconvénients :

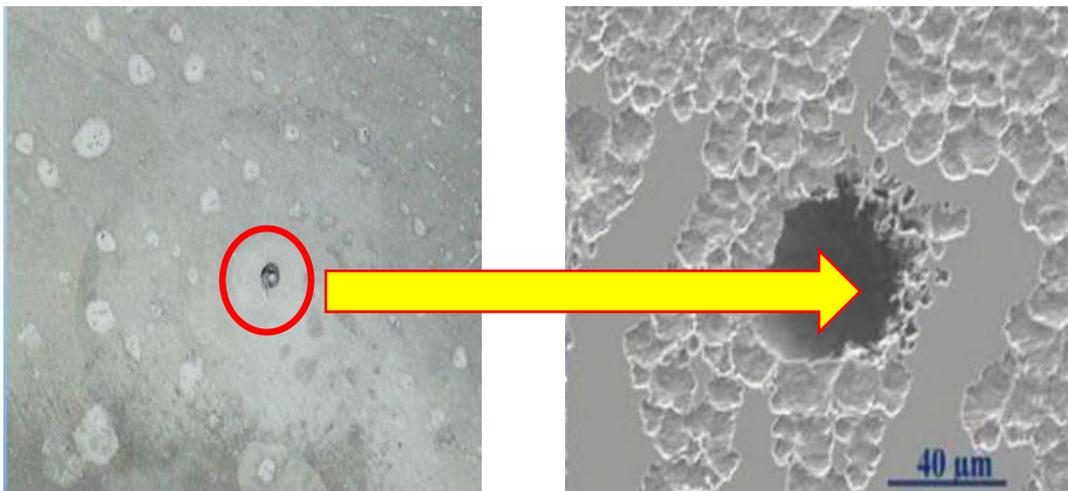
Les principaux inconvénients de la corrosion par piqure sont :

- ✓ La vitesse de corrosion ne peut pas être définie avec précision par usage de méthodes gravimétriques (pertes de poids, diminutions d'épaisseur).
- ✓ Les observations métallographiques et les mesures électrochimiques permettent une caractérisation utile et fiable pour ce genre de corrosion.
- ✓ Destruction locale de la couche passive, mise en évidence sur les courbes potentiocinétiques (potentiels de rupture de la couche passive et de repassivation).
- ✓ Les hétérogénéités peuvent exister dans le milieu électrolytique (pile de concentration).

Elle affecte de préférence les métaux ou les alliages passivés tels que les aciers inoxydables, les alliages d'aluminium et de titane.

La corrosion par piqure se traduit souvent par la formation de trous de faibles dimensions (de l'ordre du mm) mais de profondeur importante conduisant à la perforation dont peut résulter une explosion.

**Exemple :** Corrosion par piqure d'un alliage d'Al



#### **VI-2-1-4 Causes de la corrosion par piqure :**

Les principales causes de la corrosion par piqure sont :

- Discontinuité de film superficiel
- Présence d'hétérogénéité superficielle
- Présence d'inclusion
- Adsorption spécifique d'halogénures Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>

#### **VI-2-2 Corrosion par crevasses**

La corrosion par crevasses ou corrosion cavernueuse est contrairement à la corrosion par piqures, un phénomène différencié qui nécessite un temps d'incubation relativement lent. Elle apparaît dans les interstices tels que les contacts métal-métal ou matière plastique, sous les dépôts, sous les salissures marines.

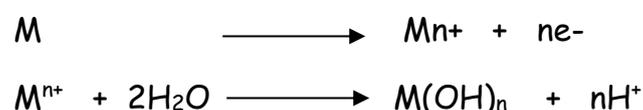
La propagation de la corrosion par crevasse est similaire à la corrosion par piqure, mais son initiation dépend de mécanismes totalement différents.

##### **VI-2-2-1 Principales causes de la corrosion par crevasse**

Parmi les causes de la corrosion par crevasse, on cite l'absence de renouvellement du liquide dans les cavernes entraîne une désoxygénation du milieu local. Ce phénomène est suffisant dans le cas d'un acier ordinaire pour entraîner la corrosion localisée par aération différentielle.

Les conditions favorables pour la corrosion par crevasse, c'est l'attaque par hydrolyse dans des zones confinées (joints d'étanchéité, interstices entre plaques, sous des dépôts...)

Le confinement du milieu corrosif peut être dû soit à l'absence d'oxygène (avec formation d'une pile) soit à une modification du milieu par hydrolyse des sels dont résulte une acidification locale :



Cette acidification entraîne la réaction cathodique de l'hydrogène :



**Remarque :**

Dans cette forme de corrosion, une meilleure conception des pièces peut constituer un moyen efficace pour lutter contre la corrosion (prévention par le dessin). Assurer une bonne étanchéité améliore la résistance à ce type de corrosion.

**Exemple de pièce corrodée par crevasse :**



**VI-2-3 Corrosion intergranulaire**

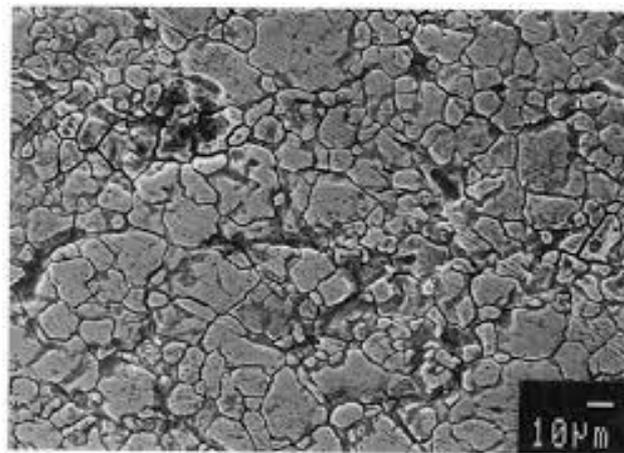
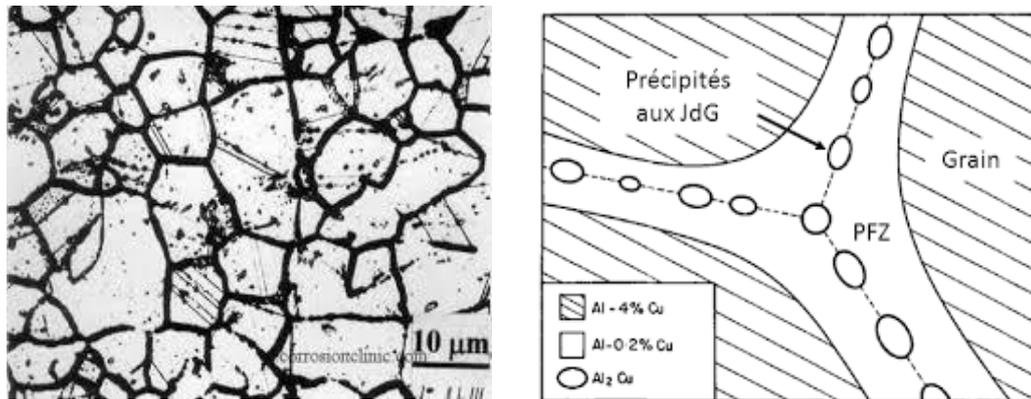
La corrosion intergranulaire se situe surtout aux joints des grains. C'est dangereux car elle s'accompagne d'une fatigue et peut altérer les propriétés mécaniques.

Dans certains métaux ou alliages il existe des régions qui se distinguent par leur composition chimique. Par exemple les zones contiguës aux joints de grains peuvent s'enrichir ou s'appauvrir en éléments d'addition de l'alliage ou présenter naturellement un taux élevé en impuretés.

C'est le cas des aciers inoxydables austénitiques (Z6 CN 18-9 par exemple) et des alliages légers Al-Cu qui donneront respectivement naissance à une

précipitation de carbure  $Cr_{23}C_6$  et de composés intermétalliques  $Al_2Cu$ . Ces précipités se forment préférentiellement dans les joints de grains qui constituent des centres de germination favorables.

#### VI-2-3-1 Schéma de la corrosion intergranulaire :



#### VI-2-3-2 Causes de la corrosion intergranulaire :

La corrosion intergranulaire est due à la précipitation de carbures dans les joints de grains au cours de chauffage entre 700 et 900 °C, causé par exemple par le soudage.

La sensibilité à ce type de corrosion est d'autant plus marquée que la teneur en carbone est forte, que la teneur en chrome est plus faible. Cette sensibilité dépend aussi de la structure de l'acier : la structure ferritique est plus sensible que la structure austénitique.

#### VI-2-4 Corrosion sous contraintes fissurante

La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique de tension et d'un milieu corrosif généralement aqueux. On ne connaît pas de métaux ou d'alliages commerciaux qui soient insensible à la CSC. Des matériaux comme le verre, les matières plastiques, le caoutchouc sont aussi sujets, dans certaines conditions, à cette forme de corrosion.

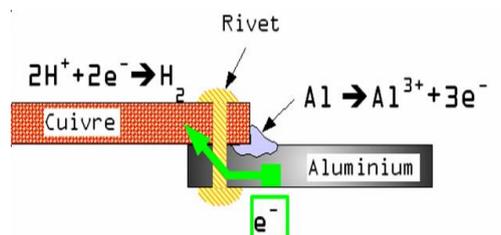
Il touche essentiellement les aciers inoxydables austénitiques, les alliages de Ni peu les ferritiques...



#### VI-2-5 Corrosion Galvanique (ou encore bimétal)

La corrosion galvanique fait intervenir deux métaux électrochimiquement très différents dans un milieu conducteur. On est en présence d'une pile c'est-à-dire que deux surfaces, constituées de métaux différents, au contact d'un électrolyte, l'ensemble forme un circuit électrique fermé.

Le métal, dont le potentiel est le moins élevé, constitue l'anode, il s'attaque, il se dissout dans l'électrolyte. Le métal noble joue le rôle de cathode.

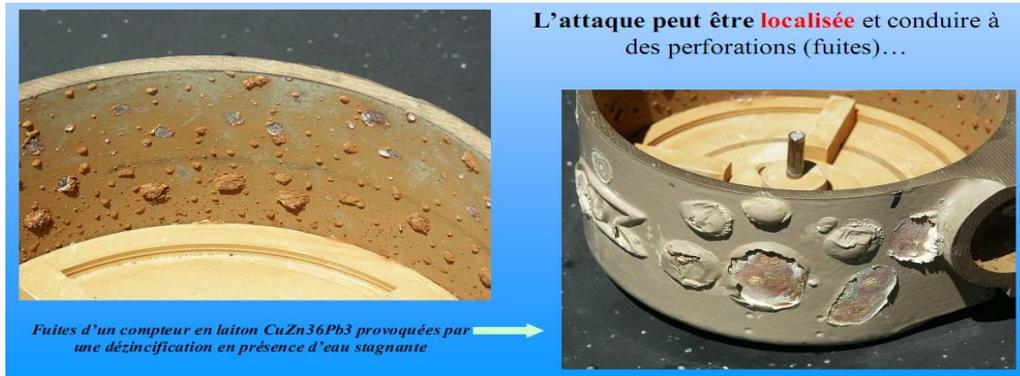


#### VI-2-6 Corrosion sélective

Ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective (ou préférentielle) de l'un des éléments de l'alliage si l'alliage est homogène, ou de l'une

des phases si l'alliage est polyphasé. C'est le cas où l'un des composants d'un alliage se corrode préférentiellement.

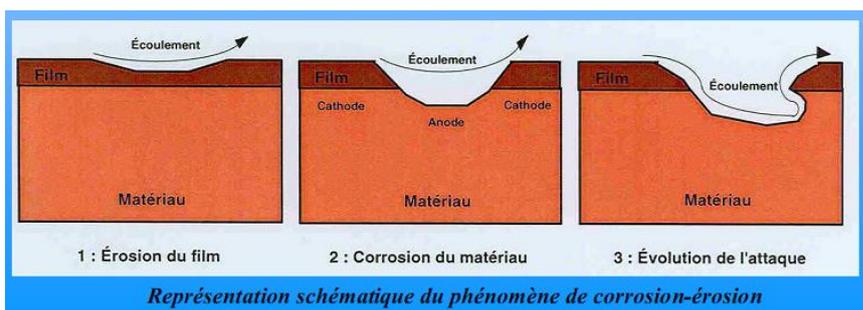
**Exemple** : Dészincification du Laiton : Dissolution préférentielle du zinc contenu dans le laiton.



### VI-2-7 Corrosion érosion

Elle est liée à l'action conjointe d'une corrosion électrochimique et d'une abrasion mécanique du fait de la vitesse d'écoulement d'un fluide.

La corrosion érosion affecte l'ensemble des métaux et alliages et plus particulièrement les métaux passivables (acier inoxydable, aluminium,...) et les métaux de faible dureté (cuivre).



#### VI-2-7-1 Facteurs déterminants de la Corrosion érosion

Parmi les facteurs de la corrosion érosion on site :

- La vitesse de circulation du fluide corrosif
- Les projections de particules en suspension dans le fluide,
- La conception du réseau véhiculant le fluide

## Chapitre III : Méthodes de protection contre la corrosion

### I- Introduction

Pour remédier à ce phénomène de corrosion vu ces conséquences économiques particulièrement à l'échelle industriel, plusieurs méthodes de protection ont été développées. Ces méthodes ont été classifiées selon leurs modes d'action.

#### ✚ Agir sur le matériau lui-même

Dans ce cas, on peut soit à l'avance faire un choix judicieux des matériaux utilisés, ou une forme adaptée des pièces métalliques.

#### ✚ Agir sur la surface métallique

Dans ce cas, l'action sur la surface métallique peut se faire de deux façons différentes :

- ✓ La protection par revêtement (métallique ou non métallique)
- ✓ La protection électrochimique (cathodique et anodique)

#### ✚ Agir sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact

Pour agir sur le milieu corrosif, on ajoute des substances (organiques, minérales, huiles,....) qui tendent à retarder le phénomène de corrosion via adsorption sur la surface métallique. Il s'agit de la protection par les inhibiteurs de corrosion.

### II- Protection électrochimique

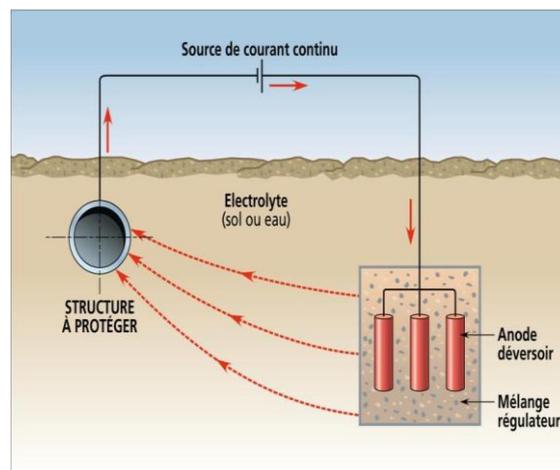
#### II-1 Protection cathodique

Il s'agit d'un système de prévention électrochimique basé sur la diminution du potentiel de corrosion jusqu'à un niveau où la vitesse de corrosion du métal est réduite de manière significative. Le courant de protection cathodique peut être appliqué par l'un des deux systèmes suivants :

- Protection par courant imposé
- Protection par anode galvanique (anode sacrificielle)

### II-1-1 Protection par courant imposé

La protection par courant imposé se réalise expérimentalement en utilisant un générateur de courant continu branché entre l'ouvrage à protéger (cathode) et une ou des anodes auxiliaires (appelées déversoirs de courant) utilisant tout matériau conducteur d'électricité (de préférence inattaquable).



**Exemple** : Protection des conduites souterraines



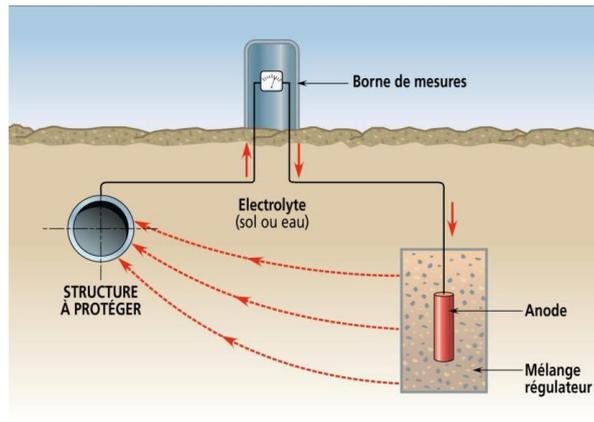
**Remarque** : Il faut faire attention à plusieurs problèmes qui peuvent avoir lieu :

- Court circuit
- Coupure de courant

## II-1-2 Protection par anode sacrificielle

Le métal à protéger est relié électriquement à un métal de potentiel inférieur, ce qui conduit à faire décroître sa vitesse de corrosion. Les anodes sacrificielles forment une pile électrochimique avec le métal à protéger.

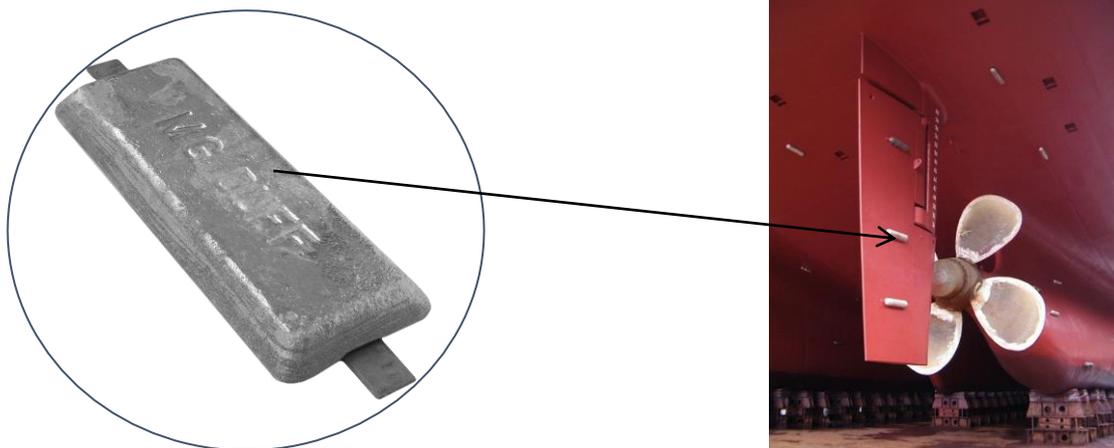
**Exemple** : Zn, Mg, ...



### Remarque :

- Installer un système de contrôle
- Renouvellement des anodes pour ne pas attaquer le métal à protéger

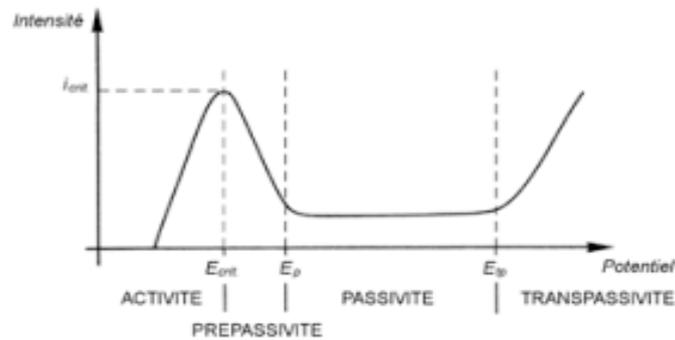
**Exemple** : Protection d'un bateau contre la corrosion de l'eau de mer



## II-2 Protection anodique

Cette méthode n'est applicable qu'aux métaux passivables. A l'aide d'un générateur de courant, on provoque dans un premier temps la

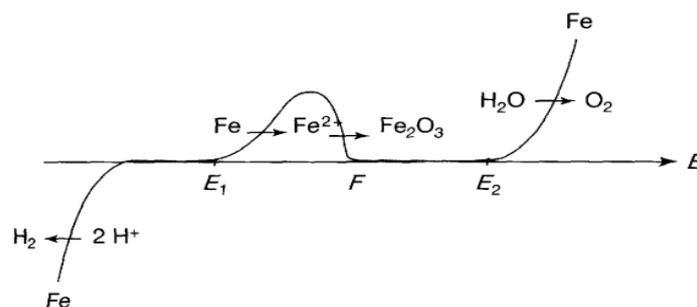
passivation du métal par un courant relativement intense (environ  $5A/m^2$ ), puis on entretient cette passivation par un courant plus faible ( $<1A/m^2$ ). Cette méthode n'est employée que pour les milieux très corrosifs, pour lesquels la protection cathodique nécessite des intensités trop élevées.



**Remarque :**

Dans le cas de la protection anodique réservée aux matériaux passivables, il est indispensable de tenir compte du problème de piquuration. Ce phénomène peut être mis en évidence par la détermination du potentiel de germination des piqures en traçant la courbes retour.

**Exemple :** Protection anodique d'un acier ordinaire dans  $H_2SO_4$ .

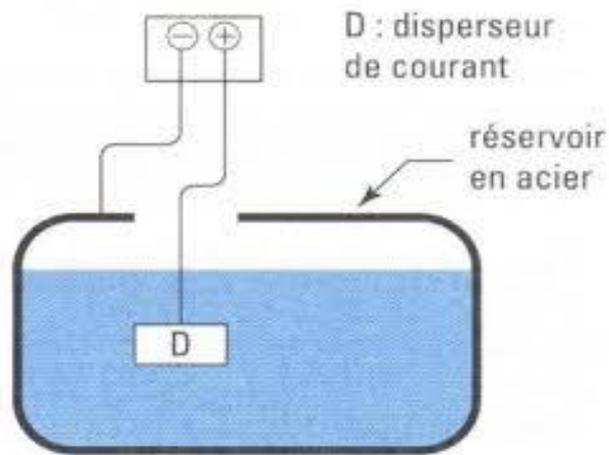


- Pour  $E < E_1$  : immunité du fer
- Pour  $E_1 < E < F$  : Corrosion du fer
- Pour  $F < E < E_2$  : Passivation du fer

Le potentiel  $F$  où le courant s'annule est dit potentiel de Flade. Il correspond à la surface du fer totalement recouverte par un film d'oxyde  $Fe_2O_3$ .

### Exemple :

Dans cet exemple, on va utiliser l'exemple su-dessus pour protéger une citerne en acier contenant l'acide sulfurique.



### III- Protection par revêtements

#### III-1- Revêtement non métallique

C'est une protection physique, elle dure aussi longtemps que dure le film protecteur (peinture, vernis, ...). Les revêtements non métalliques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu.

### Exemple :



### Remarque

S'il y a une fissure, il y'aura de la corrosion sous le revêtement, qui va donc commencer à se décoller de proche en proche.

### III-2- Revêtement métallique

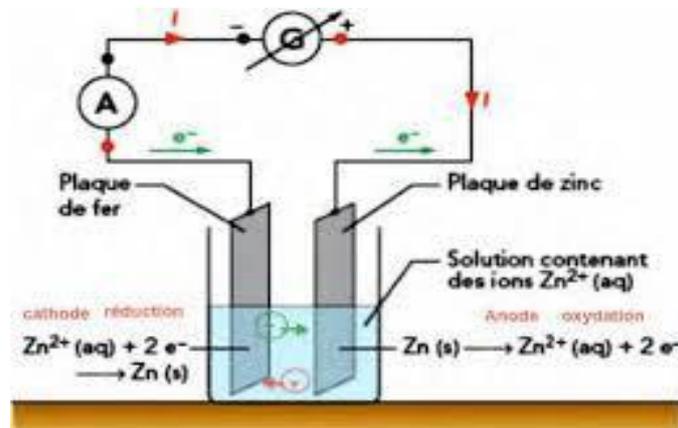
C'est une protection physique, elle dure aussi longtemps que dure le film protecteur (peinture, vernis, ...). Les revêtements non métalliques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu.

On distingue deux types de revêtement métalliques anodiques et cathodiques.

#### III-2-1 Revêtement anodique

Un revêtement anodique est le dépôt d'un métal plus réducteur, ce dernier peut être réalisé expérimentalement de deux façons différentes :

- ✓ Par électrolyse (déposition électrolytique de zinc).



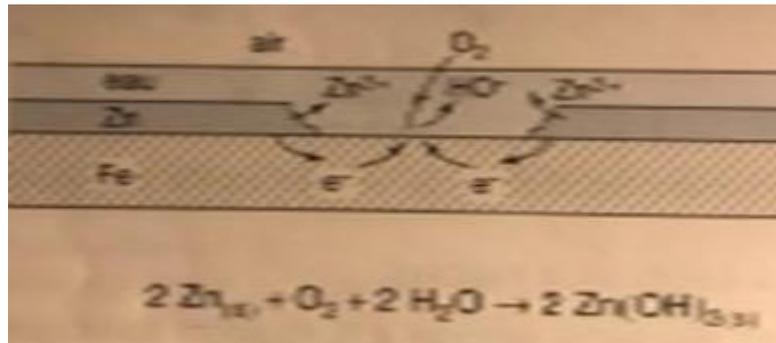
- ✓ En le plongeant dans le métal fondu

Dans cette technique, on utilise souvent le zinc (galvanisation) ou l'étain (étamage).



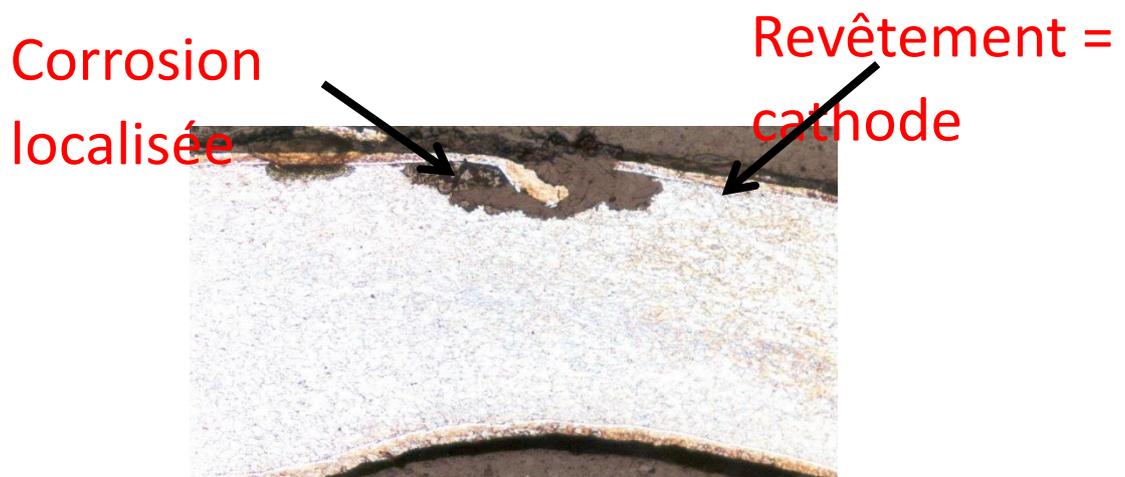
### Remarque :

Comme le zinc (ou l'étain) est plus réducteur que le fer, le zinc servira d'anode et le fer de cathode : ainsi, En cas de fissure, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente.



### III-2-2 Revêtements cathodiques

C'est le dépôt d'un métal moins réducteur que le fer : chrome, nickel (chromage, nickelage). Ils ne seront quasiment pas corrodés. S'il y a rupture de la couche, ils vont servir de la cathode et la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base.



## **IV- Protection par les inhibiteurs de corrosion**

### **IV-1 Définition**

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif".

### **IV-2 Propriétés d'un inhibiteur**

Un inhibiteur de corrosion doit remplir les conditions suivantes :

- Réduire la vitesse de corrosion
- Être stable à la température d'utilisation
- Compatible avec le milieu d'utilisation
- Efficace à de faibles concentrations
- Non toxique
- Peu onéreux

### **IV-3 Conditions d'utilisation d'un inhibiteur de corrosion**

Un inhibiteur peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- ✚ Soit comme protection permanente. Dans ce cas, une surveillance de l'installation s'impose.
- ✚ Soit comme protection temporaire pendant la période de stockage, de décapage ou de nettoyage).

Un inhibiteur peut être combiné à un autre moyen de protection : addition d'inhibiteur à un revêtement de surface tel que peinture, huile, ...

#### **IV-4 Classement des inhibiteurs de corrosion**

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières : Domaine d'application, Nature du produit ou Mode d'action.

##### **IV-4-1- Classification des inhibiteurs de corrosion par domaine d'application**

Les inhibiteurs utilisés en milieu aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : ils sont utilisés lors des opérations de décapage et de détartrage dans des bains acides afin d'éviter l'attaque chimique du métal. En milieu neutre ou alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement.

Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les cires, les peintures, dans les lubrifiants pour moteur ou encore dans l'essence.

Les composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont utilisés comme inhibiteurs en phase gazeuse pour la protection des objets métalliques lors de leur transport et stockage.

##### **IV-4-2 Classification des inhibiteurs de corrosion selon la nature du produit**

Dans ce cas on distingue les inhibiteurs minéraux et les inhibiteurs organiques.

###### **IV-4-2-1 Les inhibiteurs minéraux**

Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés à cause de leur toxicité. Généralement ce sont leurs produits de dissociation qui sont utilisés en tant qu'inhibiteur (anions ou cations) : les chromates, les phosphates, les nitrates, les molybdates.

###### **IV-4-2-2 Les inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs organiques offrent un large domaine d'application, ils sont généralement utilisés en milieu acide, ils comportent une partie polaire, hydrophile,

constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine (-NH<sub>2</sub>), hydroxyle (-OH), carboxyle (-COOH), mercapto (-SH), .....

#### **IV-4-2-3 Les inhibiteurs verts**

La composition des huiles et des extraits des plantes est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique, telle que les phénols, les alcaloïdes, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc.....

Le développement de la recherche en matière de synthèse d'inhibiteurs de corrosion a permis la préparation d'inhibiteurs de corrosion de structure similaire aux extraits de plantes.

#### **IV-4-3 Classification des inhibiteurs de corrosion selon le mécanisme d'action**

Généralement le mécanisme d'action des inhibiteurs de corrosion se scinde en trois mécanismes différents :

##### **IV-4-3-1 Inhibiteurs anodiques :**

Les inhibiteurs anodiques forment une couche barrière sur la surface métallique ce qui bloque les sites anodiques (siège d'oxydation du métal)

##### **IV-4-3-2 Inhibiteurs cathodiques :**

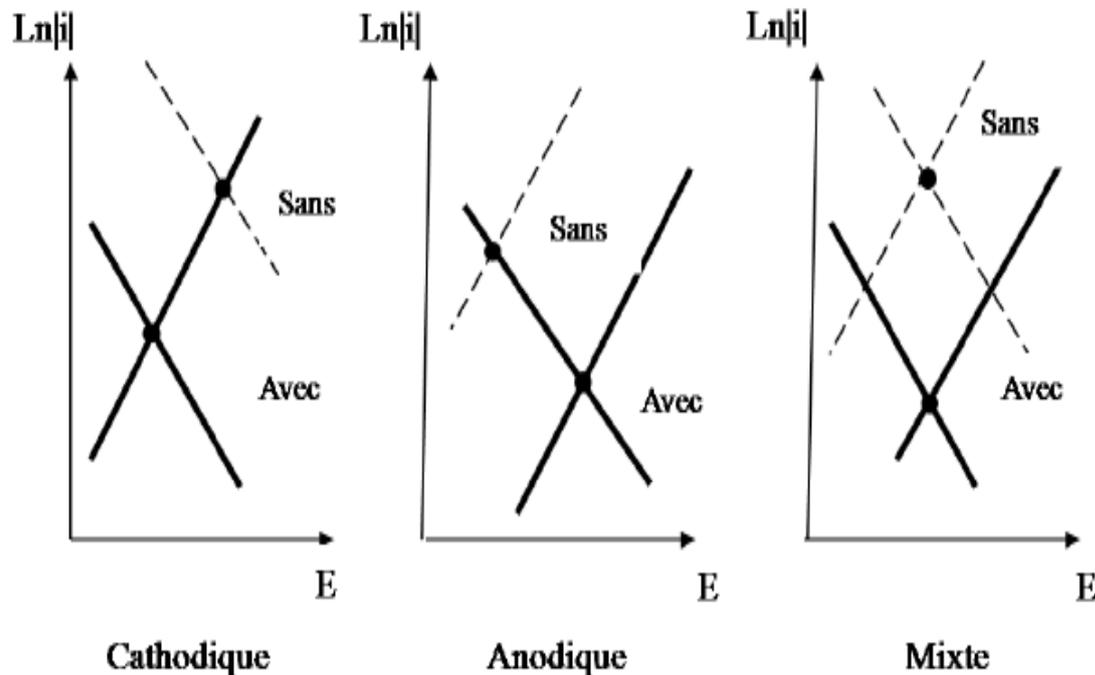
Ces inhibiteurs bloquent les sites cathodiques siège de réduction du proton H<sup>+</sup> en milieu acide, ou siège de réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré.

##### **IV-4-3-3 Inhibiteurs mixte :**

Les Inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les réactions anodiques et cathodiques.

La figure suivante est le diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique cathodique ou mixte. Ce diagramme traduit l'influence de ces trois types d'inhibiteurs, dans un

système ou la cinétique des réactions partielles suivent l'équation de Butler-Vollmer.



### V- Isotherme d'adsorption

Pour expliquer comment l'inhibiteur s'adsorbe sur la surface métallique, plusieurs mécanismes ont été envisagés pour mettre en évidence la relation entre l'adsorption de l'inhibiteur et le ralentissement du processus de corrosion.

Le taux de recouvrement  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) est alors : 
$$\theta = \frac{\gamma_{inh}}{\gamma_0}$$

Où  $\gamma_{inh}$  représente la surface bloquée par l'inhibiteur, et  $\gamma_0$  la surface totale disponible.

A partir des valeurs de  $\theta$ , il est possible d'accéder aux isothermes d'adsorption de l'espèce inhibitrice sur la surface et de calculer certaines valeurs thermodynamiques caractérisant l'interaction métal-inhibiteur.

Une isotherme d'adsorption exprime la relation entre le taux de recouvrement d'une interface par l'espèce adsorbée et la concentration de

l'espèce en solution. Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption dont trois modèles sont les plus couramment utilisés, Isotherme de Langmuir, Isotherme de Temkin et celle de Frumkin. Nous ferons une description succincte de ces isothermes.

### V-1 Isotherme de Langmuir

Dans ce cas, on suppose que l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption sur la surface recouverte  $\theta$  et que la fraction non recouverte réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur. Ce modèle néglige tout type d'interaction entre les espèces et considère une adsorption par blocage géométrique de sites. L'équation de l'isotherme est de la forme suivante :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{L'équation de Langmuir}$$

Où  $K_{ads}$  est une constante d'équilibre du processus d'adsorption ; C'est la concentration de l'inhibiteur en solution et  $q$  est le taux de recouvrement.

En effet, cette isotherme implique les hypothèses suivantes

- Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode.
- Absence d'hétérogénéité de surface.
- Pour des activités élevées dans la solution, il y a recouvrement à saturation de l'électrode par l'espèce adsorbée.

### V-2 Isotherme de Temkin

Dans ce cas il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées. L'équation de l'isotherme est :

$$e^{-2a\theta} = K_{ads} C_{inh} \quad \text{L'équation de Temkin}$$

L'isotherme de Temkin peut être représentée par la variation de  $\theta$  en fonction de  $\ln C$ . Cette variation doit être linéaire. La valeur de  $a$  caractérise l'attraction ou la répulsion entre les espèces adsorbées.

### V-3 Isotherme de Frumkin

Ce type d'isotherme peut être exprimé par la relation :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-f\theta) = K_{ads} \cdot C_{inh}$$

Où  $K_{ads}$  est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption ;  $C_{inh}$  est la concentration en produit adsorbé et  $f$  est un paramètre relié à la variation de l'énergie libre d'adsorption avec  $\theta$ .

Ce type d'isotherme dépend des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface.

A noter que  $K_{ads}$  (la constante d'équilibre du processus d'adsorption) est reliée à l'enthalpie libre standard d'adsorption  $\Delta G_{ads}$  par la relation :

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right)$$

Où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température absolue. La valeur de 55.5 correspond à la concentration de l'eau en solution en mole par litre.

### VI- Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion:

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et dans la mesure où elles sont correctement interprétées sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où elle est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer mesures gravimétriques (perte de poids), mesure du

potentiel de corrosion, Tracé des courbes de polarisation intensité-potentiel et la Spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS).

### VI-1 Mesures gravimétriques :

La gravimétrie est l'une des plus anciennes méthodes utilisées pour déterminer la vitesse moyenne de la corrosion et l'efficacité d'un inhibiteur. Les méthodes gravimétriques ont été réalisées sur des échantillons rectangulaires plongés pendant un temps donné dans des solutions en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur. Il présente l'avantage de mise en œuvre facile au laboratoire. Les principales méthodes gravimétriques sont :

#### a) Méthode de perte de poids

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps d'immersion  $t$  dans une solution corrosive maintenue à température constante.

La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$W_{corr} = \frac{(m_i - m_f)}{s \times t} = \frac{\Delta m}{s \times t}$$

Avec :

- $\Delta m$  : La perte de masse en mg.
- $S$  : La surface exposée en  $\text{cm}^2$ .
- $t$  : Le temps d'exposition dans la solution en heure.
- $W_{corr}$  exprimée en  $(\text{mg}/\text{cm}^2 \text{h}^{-1})$ .

L'efficacité inhibitrice ( $E\%$ ) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E\% = \frac{W_{corr} - W_{inhi}}{W_{corr}} \times 100$$

Où  $W_{corr}$  et  $W_{inhi}$  représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

### **b) Dosage du fer passé en solution (dosage par absorption atomique)**

La spectrométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs.

Le dispositif expérimental utilisé est le spectromètre d'adsorption atomique. Il se compose d'une source de lumière (la lampe), d'un brûleur et d'un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

### **VI-2 Méthodes électrochimiques :**

Les méthodes électrochimiques sont basées sur des réactions d'oxydoréductions qui sont le siège d'un échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur. On distingue la technique électrochimique stationnaire (tracée des courbes courant-tension) et la méthode transitoire basée sur les mesures d'impédance électrochimique.

#### **VI-2-1 Mesure du potentiel de corrosion**

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

#### **VI-2-2 Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel**

Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode de travail prend par rapport à la solution un potentiel appelé potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), une courbe de polarisation en mode potentiodynamiques et obtenu en appliquant, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et en mesurant

le courant résultant dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre électrode.

La densité de courant mesurée en fonction du potentiel donne une courbe de polarisation  $I=f(E)$ , qui renseigne sur la cinétique globale des réactions d'électrode mise en jeu (transfert de charges, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode ...).

La partie linéaire des transformées semi-logarithmiques  $E = f(\lg i)$ , permet d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel).

L'efficacité inhibitrice des inhibiteurs étudiés est déterminée par la formule suivante :

$$E(\%) = \frac{(I - I')}{I} \times 100$$

Avec :  $I$  : l'intensité de courant de corrosion sans inhibiteur

$I'$  : intensité de courant de corrosion avec inhibiteur

$E$  : efficacité de l'inhibiteur testé.

### **VI-2-3- Spectroscopie d'impédance électrochimique**

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique qui permet de caractériser plus finement les différentes réactions électrochimiques à l'interface métal/solution.

La méthode peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires  $I = f(E)$  et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (transfert de charge, diffusion, adsorption...) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion.