

Chapitre 12

Méthodes de protection contre la corrosion

MSE 311
Corrosion

1. Mesures préventives

Forme adaptée des pièces

Choix des matériaux

2. Protection par revêtements

Métalliques

Inorganiques non métalliques

Organiques

3. Protection par inhibiteurs

Anodiques

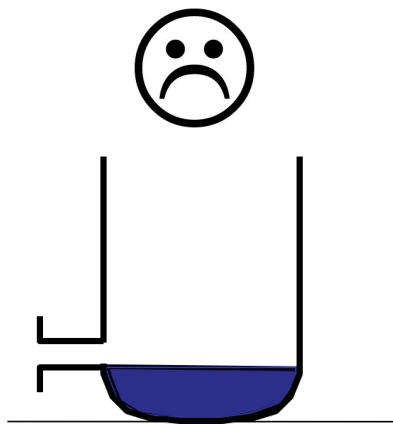
Cathodiques

4. Protection électrochimique

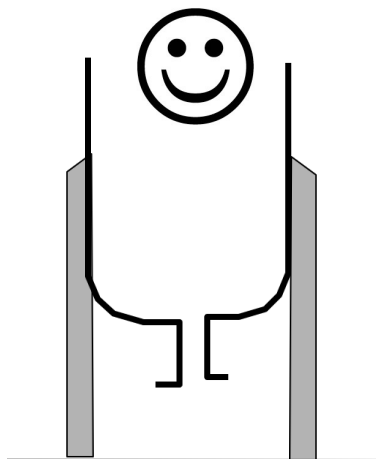
Protection cathodique

Protection anodique

Diminution du risque de corrosion: (I) favoriser la vidange



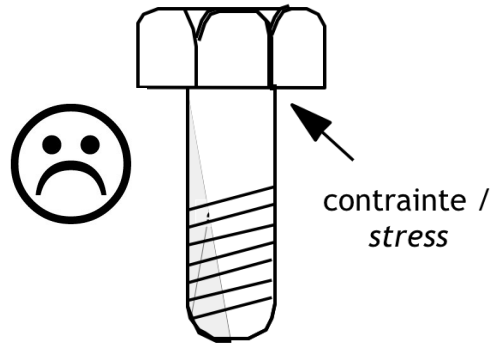
- La corrosion en présence d'eau stagnante peut être très sévère (accumulation d'ions agressifs, activité microbiologique, ...).



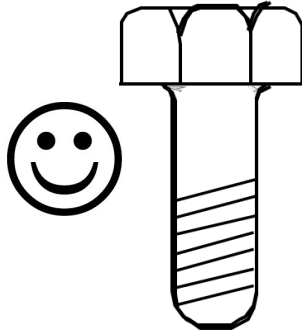
- En prévoyant un bon drainage, on évite l'accumulation d'eau.
- La forme et l'emplacement d'un réacteur chimique peuvent faciliter une **vidange complète**.

Fig. 12.1

Diminution du risque de corrosion sous contrainte d'un boulon



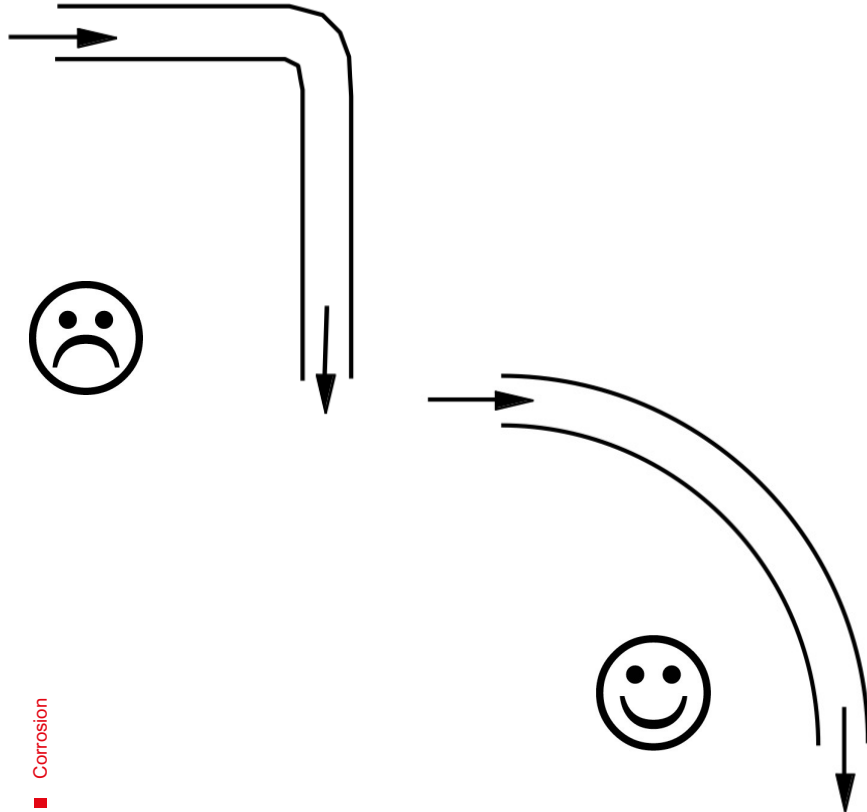
(a)



(b)

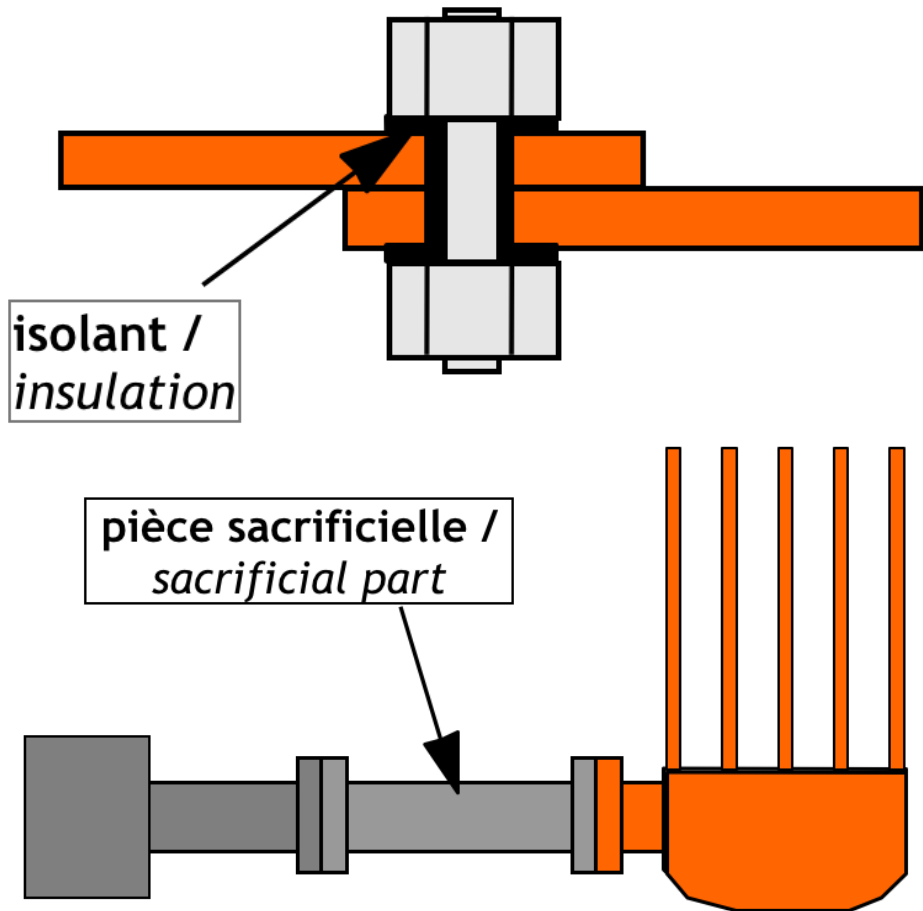
- La distribution des contraintes dans une pièce influence sa sensibilité à la corrosion sous contraintes.
- Elle dépend, entre autres, de la géométrie.
- Par une forme arrondie, on évite une concentration de contraintes trop élevée au voisinage d'une tête de boulon.

Fig. 12.2



- Une conception judicieuse de l'écoulement des fluides réduit le risque de corrosion-érosion.
- Il faut éviter les changements brusques de direction qui peuvent créer des impacts ou des turbulences à risque de cavitation.

Fig. 12.3



- Un contact entre différents métaux permettant la formation de piles galvaniques peut causer une corrosion accélérée du métal moins noble.
- En séparant différents métaux par un isolant, on évite ce type de corrosion.
- Dans les installations de taille importante, il n'est pas toujours possible d'isoler électriquement différents métaux. L'emploi de pièces sacrificielles peu coûteuses permet de résoudre le problème.

Fig. 12.4

- Fonction:
 - propriétés mécaniques et/ou physiques
 - résistance à la température
- Faisabilité
 - mise en oeuvre
 - Prix
 - Disponibilité
 - élimination et recyclage
- Corrosion
 - corrosion générale dans le milieu
 - corrosion sous contrainte et endommagement dû à l'hydrogène
 - interactions galvaniques
 - piles d'aération, crevasses et piqûres
 - corrosion intergranulaire
 - corrosion par érosion

Il est important de se rappeler que seule la surface du matériau est en contact direct avec le milieu !

	Fe	Cr	Ni	Cu	Al	Zn	Ti	Ta
Air humide / <i>humid air</i>	-	+	+	+	+	m	+	+
Eau froide naturelle aérée / <i>aerated natural cold water</i>	m	+	+	+	-	+	+	+
Eau de mer / <i>sea water</i>	-	+	+	m	m	-	+	+
Acide non oxydant / <i>non oxidizing acid</i>	-	m	m	+	-	-	+	+
Acide oxydant / <i>oxidizing acid</i>	-	+	m	-	-	-	+	+
Acide + Cl ⁻ / <i>acid + Cl⁻</i>	-	+	m	-	-	-	m	+
base + O ₂ / <i>base + O₂</i>	+	+	+	+	-	-	+	m
Oxydation à haute température / <i>high temperature oxidation</i>	m	+	+	-	-	-	m	-

+ = bonne résistance / *good resistance*
 m = résistance moyenne / *medium*
 - = faible résistance / *poor*

- Ce tableau indique la résistance intrinsèque à la corrosion de quelques métaux purs dans différents milieux.
- Selon le milieu, l'un ou l'autre des métaux résiste mieux à la corrosion.
- **La résistance à la corrosion est une propriété du système métal-milieu et non du métal seul.**

DECHEMA

Corrosion Handbook

Volume 1



- Exemple de livre de référence

A 25 Molybdenum and molybdenum alloys

Molybdenum goes into solution in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ potassium hydroxide solution as MoO_4^{2-} or HMoO_4^- ion; at about -0.36 V (SHE) a violet to dark blue oxide film is formed which consists of $\gamma\text{-MoO}_2$, $\delta\text{-MoO}_2$ or of $\beta\text{-MoO}_2$, $\delta\text{-MoO}_2$ [121].

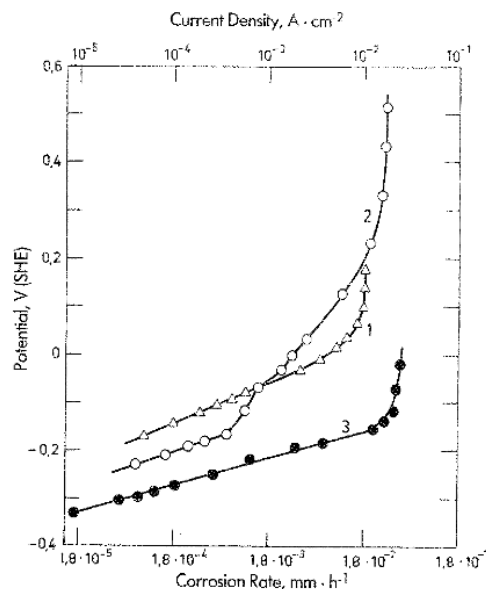


Figure 18: Polarization curves for the anodic dissolution of molybdenum in potassium hydroxide solution at various pH values at 298 K [121]

1: pH = 11.5, 2: pH = 12.7, 3: pH = 13.6 ($1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \triangleq 1.181 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$)

Figure 18 shows some polarization curves for the anodic dissolution of molybdenum in potassium hydroxide solution (298 K, pH 10 to 14). The polarization curves reveal an

active dissolution range with an adjacent trans-passive range. Under these conditions no passivity occurs. The dissolution of molybdenum apparently takes place predominantly with the formation of an oxide film. In additional galvanometric experiments using higher current densities than in Figure 18 the gradual growth of the oxide film, which is accompanied by a rise in potential (up to 90 V), can be detected [121]. At this potential the oxide film generally cracks and is spalled, the potential abruptly falling to 0 to 0.1 V. Addition of chloride ions does not affect the oxidation.

As Table 13a shows, with anodic polarization of molybdenum is dissolved rapidly in potassium hydroxide when anodically polarized. The same applies also to the alloy Mo20W [122 – 127, 143].

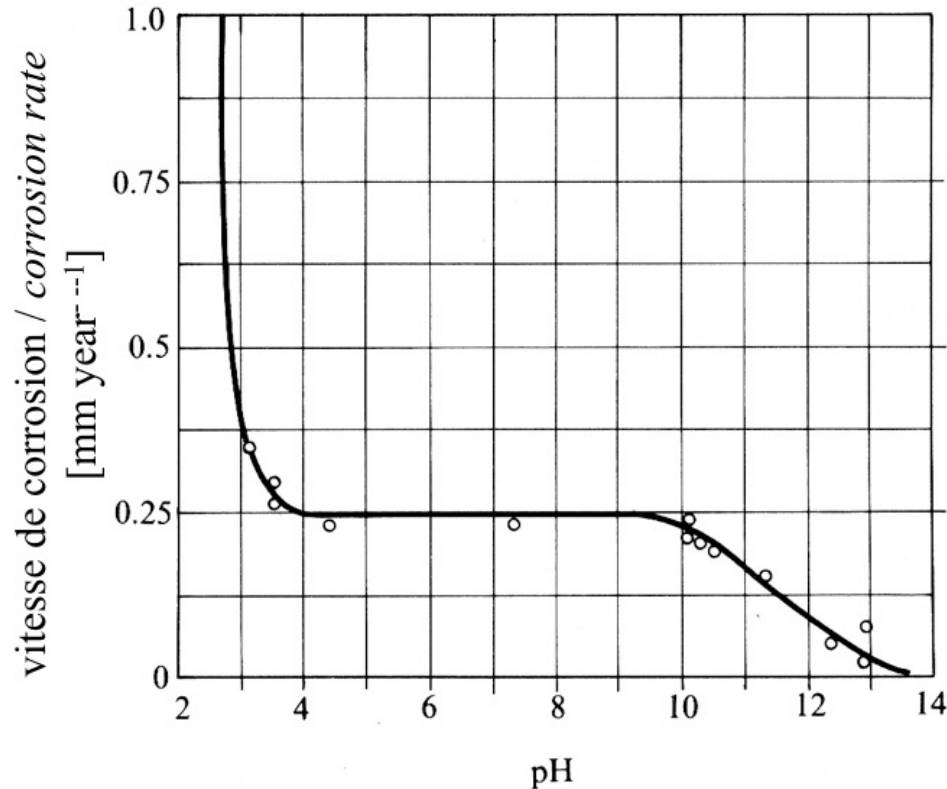
To improve the corrosion resistance of molybdenum in potassium hydroxide, 60 to 70 μm thick diffusion layers of Mo_2B_3 were produced by boriding. In this case, boron is first selectively dissolved, but a protective layer of unknown composition, which is resistant to potassium hydroxide solution is soon formed [113].

Table 13a: Rate of corrosion of molybdenum in potassium hydroxide solution (298 K, $0.7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 11 to 12 V) [143]

Dissolution	KOH, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$					
Rate	186	144	112	95	59	29
$\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	18000	14700	11800	9200	5700	3000

Molybdenum should therefore not be used in contact with potassium hydroxide.

Variation de la vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau en fonction du pH



- La corrosion des aciers au carbone en milieux aqueux dépend du pH, elle est d'autant plus élevée que le milieu est acide (réduction des protons, corrosion active).
- En milieu neutre, le transport d'oxygène contrôle la cinétique de corrosion qui ne varie pas en fonction du pH.
- En milieu basique, il y a une passivation spontanée engendrant une forte réduction de la vitesse de corrosion.

Fig. 12.6

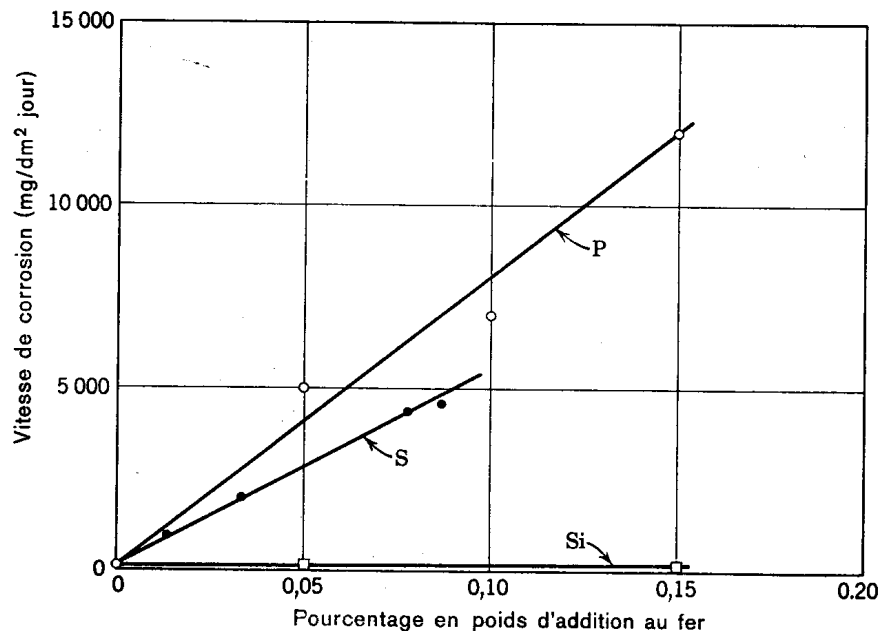
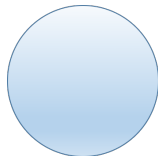


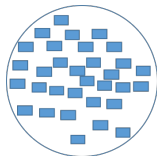
FIG. 6. 15. — Influence du phosphore, du soufre et du silicium contenus dans le fer sur la corrosion dans HCl 0,1 N désaéré. Échantillons recuits, 25 °C (Fouillis).

- En milieu acide, la corrosion d'un acier au carbone dépend fortement de la teneur en impuretés ou en éléments d'alliages mineurs, qui peuvent influencer de façon déterminante les cinétiques cathodique et/ou anodique.

C en solution solide



Carbures fins



Coalescence des carbures

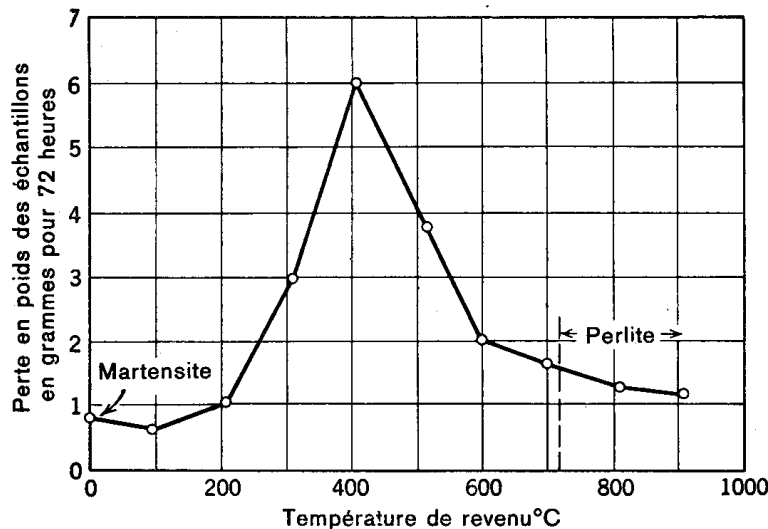


FIG. 6. 16. — Influence du traitement thermique sur la corrosion d'un acier à 0,95 % C dans H_2SO_4 à 1 %. Échantillons polis $2,5 \times 2,5 \times 0,6$ cm. Temps probable du revenu 2 heures (Heyn et Bauer).

- Lors d'une corrosion en milieu acide, la microstructure d'un acier au carbone joue également un rôle.
- La présence de phases carbure et métallique peut provoquer des couplages galvaniques.

Vitesses de corrosion de différents aciers contrôlées par la diffusion de l'oxygène

C %	Traitement	Milieu	Temp. de l'essai	Vitesse de corrosion (mm/an)
<i>Influence du traitement thermique</i>				
0,39	Étiré à froid recuit 500 °C	Eau distillée	65 °C	0,091
0,39	Normalisé 20 mn à 900 °C	Eau distillée	65 °C	0,086
	Trempé depuis 850 °C			
0,39	Différents échantillons revenus entre 300 et 800 °C	Eau distillée	65 °C	0,084
<i>Influence du carbone</i>				
0,05	Non établi	NaCl 3 %	ambiante	0,036
0,11	—	—	—	0,038
0,32	—	—	—	0,038
<i>Influence des éléments d'alliages</i>				
0,13	Non établi	Eau de mer		0,1
0,10-0,34 % Cu	—	—		0,125
0,06-2,2 % Ni	—	—		0,125
Fer forgé	—	—		0,125

Tiré de : *Corrosion, causes et préventions*, F. N. Speller, McGraw-Hill, 1951 et *Corrosion Handbook*, sous la direction de H. H. Uhlig, John Wiley and Sons, 1948.

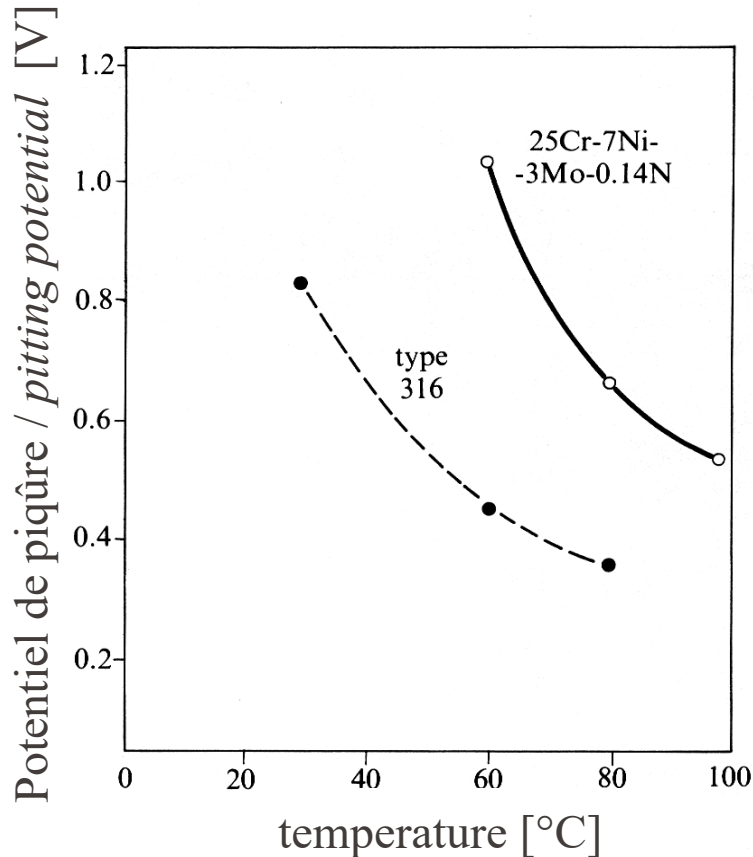
- Contrairement au milieu acide, la corrosion de l'acier au carbone en milieu neutre oxygéné est peu influencée par sa composition ou sa structure.
- La vitesse de corrosion est déterminée par la diffusion de l'oxydant (oxygène) et non pas par des facteurs métallurgiques.
- Le degré de protection offerte par les produits de corrosion (rouille) peut dépendre de la composition de l'acier (exemple de l'acier CorTen)

Type	Stru. crist.	Cr	Ni	Mo	C	S	N
martensitique / <i>martensitic</i>	tetrag.	12-18	0-2	>0,75	0,2	<0,03	-
ferritique / <i>ferritic</i>	cc	12-24	0-2	0-0.75	0,1	<0,03	-
austénitique / <i>austenitic</i>	cfc	18-20	8-14	0-3	<0,08	<0,03	-
super-ferritique / <i>super-ferrites</i>	cc	26-29	0,3-4	3-4	<0,02	<0,01	0,02
super-austénitique / <i>super-austenites</i>	cfc	20	18-25	6-6,5	0,02	<0,002	0,2
duplex	cfc + cc	22-26	6-7	4-4	0,02-0,04	0,001-0,03	0,2

Fig. 12.7

- On classe les aciers inoxydables en six familles qui se distinguent selon leur résistance à la corrosion et leurs propriétés mécaniques.
- Généralement, leur résistance à la corrosion augmente avec la teneur en chrome, qui stabilise le film passif.
- Le molybdène et l'azote améliorent la résistance à la corrosion par piqûres en milieu chlorure, à l'inverse du soufre.
- Les aciers ferritiques sont sensibles à la fragilisation par l'hydrogène, les austénitiques à la corrosion sous contrainte en milieu chlorure. Les aciers duplex ne sont sensibles (ou peu) ni à l'une ni à l'autre.

Potentiel de piquêre de deux aciers inoxydables dans de l'eau de mer désaérée



- Le potentiel de piquêre des aciers inoxydables dépend de la température, mais également de la teneur en Chrome, en Molybdène et en Azote.

316: 18%Cr, 9% Ni, 1.5%Mo

Fig. 12.8

Composition des alliages de Ni

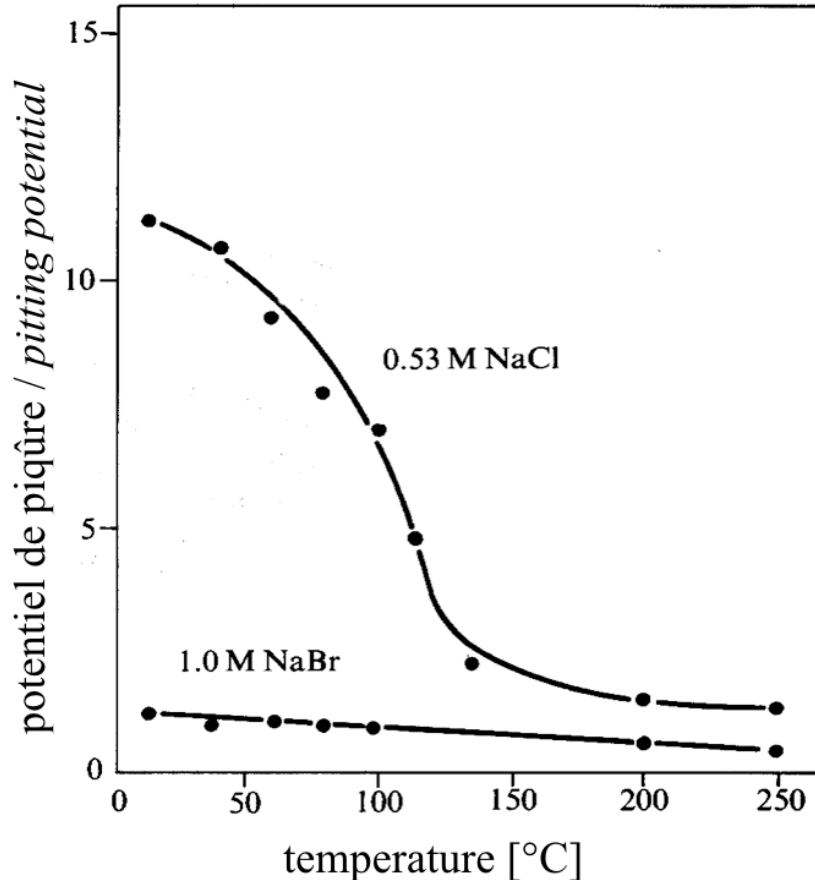
Type	Designation	Ni	Cr	Fe	Mo	W	Cu	Autres / Other
Ni	200	99.2		< 0.4				
Ni-Cu	400	ca. 67		1.25			31.5	1 Si
Ni-Mo	B		< 1	5	28			
Ni-Cr-Fe	600	ca 75	16	8			< 0.5	1.35Al
	800	32.5	21	44			< 0.75	1 Si
Ni-Cr-Fe-Mo	825	42	21.5	29	3	< 1	2	1 Ti
	G	43	22	19.5	6.5	< 1	2	2 Nb
Ni-Cr-Mo-W	C-276	57	15.5	5.5	16	4		
	C-22	56	22	< 3	13	3		

Fig. 12.9

- Le nickel ne résiste pas bien aux acides oxydants.
- Les alliages de nickel à base de cuivre, de chrome ou de fer, possèdent une résistance à la corrosion élevée.
- En raison d'un prix élevé, on limite l'emploi de ces matériaux aux applications requérant une résistance à la corrosion supérieure à celle des aciers inoxydables.

Famille <i>Family</i>	Composé / <i>Main elements</i>	Exemples	Nom / <i>Name</i>
Laiton / <i>brass</i>	Cu-Zn	Cu-30Zn Cu-30Zn-1Sn Cu-40Zn 0.75Sn	laiton jaune / <i>yellow brass</i> laiton d'amirauté / <i>admiralty brass</i> laiton naval / <i>naval brass</i>
bronze	Cu-Sn	Cu-Sn-P Cu-Al-Ni-Fe-Si-Sn Cu-Si-Sn	bronzes au phosphore / <i>phosphorous bronze</i> bronzes- aluminium / <i>aluminum bronze</i> bronzes au silicium / <i>silicon bronze</i>
cuivre-nickel / <i>Cu-Ni alloys</i>	Cu-Ni	Cu-30Ni-2Fe 65Cu-18Ni-17Zn	monel cuivre-nickel-zinc / <i>copper-nickel-zinc alloy</i>

- Dans les alliages de cuivre, une corrosion sélective du zinc peut apparaître. Pour diminuer la sensibilité à ce type d'attaque, on ajoute des éléments Sn, As Sb ou P en faible quantité.
- En milieu amine, les laitons sont sensibles à la corrosion sous contrainte.
- Les bronzes contenant de l'aluminium résistent mieux à la corrosion-érosion, car il y a incorporation d'oxyde Al_2O_3 dans les films superficiels.
- Les alliages cuivre-nickel sont moins sensibles à la corrosion sous contrainte



- Le titane (et ses alliages) résiste bien à la corrosion par piqure en milieu chlorure, ce jusqu'à des températures élevées.
- Contrairement aux aciers inox et à l'aluminium, sa résistance est moindre en milieu bromure.

Fig. 12.12

1. Mesures préventives

Forme adaptée des pièces

Choix des matériaux

2. Protection par revêtements

Métalliques

Inorganiques non métalliques

Organiques

3. Protection par inhibiteurs

Anodiques

Cathodiques

4. Protection électrochimique

Protection cathodique

Protection anodique

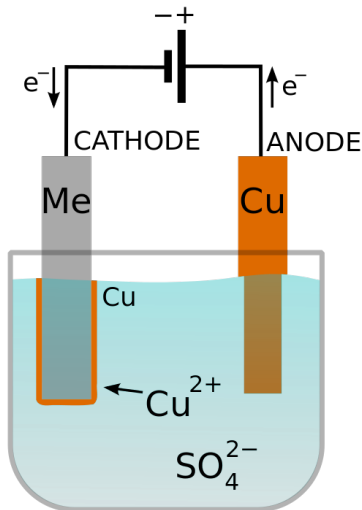
Procédés de fabrication

- électrodéposition
- déposition chimique
- immersion dans du métal liquide
- déposition par phase gazeuse (PVD, CVD)
- déposition par projection au pistolet
- ...

Principe :

Cathode:
 $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Anode:
 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$



Exemples :



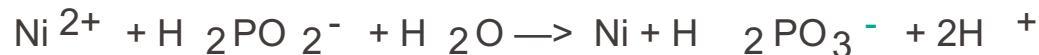
- Il y a possibilité de revêtir avec des métaux purs ou avec des alliages.
- Les couches sont compactes, avec une épaisseur typique comprise entre 10 et 50 μm .
- Il peut y avoir un dégagement d'hydrogène qui fragilise les substrats en acier.



Déposition chimique du Nickel (Electroless nickel) par oxydation de l'acide hypophosphoreux en acide phosphoreux


 Ni^{2+}
 H_2PO_2^-

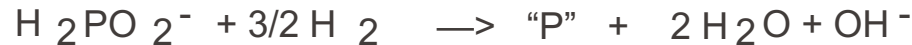
Réaction globale:



Réactions partielles:



Réactions parallèles de déposition de P (alliage Ni-P):



Par rapport à la galvanoplastie, la déposition chimique offre les caractéristiques suivantes :

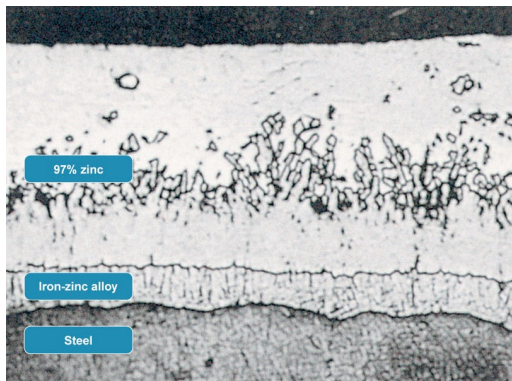
- déposition sur des matériaux non conducteurs (céramiques, polymères);
- déposition uniforme et indépendante de la géométrie de la pièce;
- contrôle des bains délicat;
- déposition plus lente.

Déposition de Zinc par immersion dans le métal liquide (zingage à chaud)

Procédé :

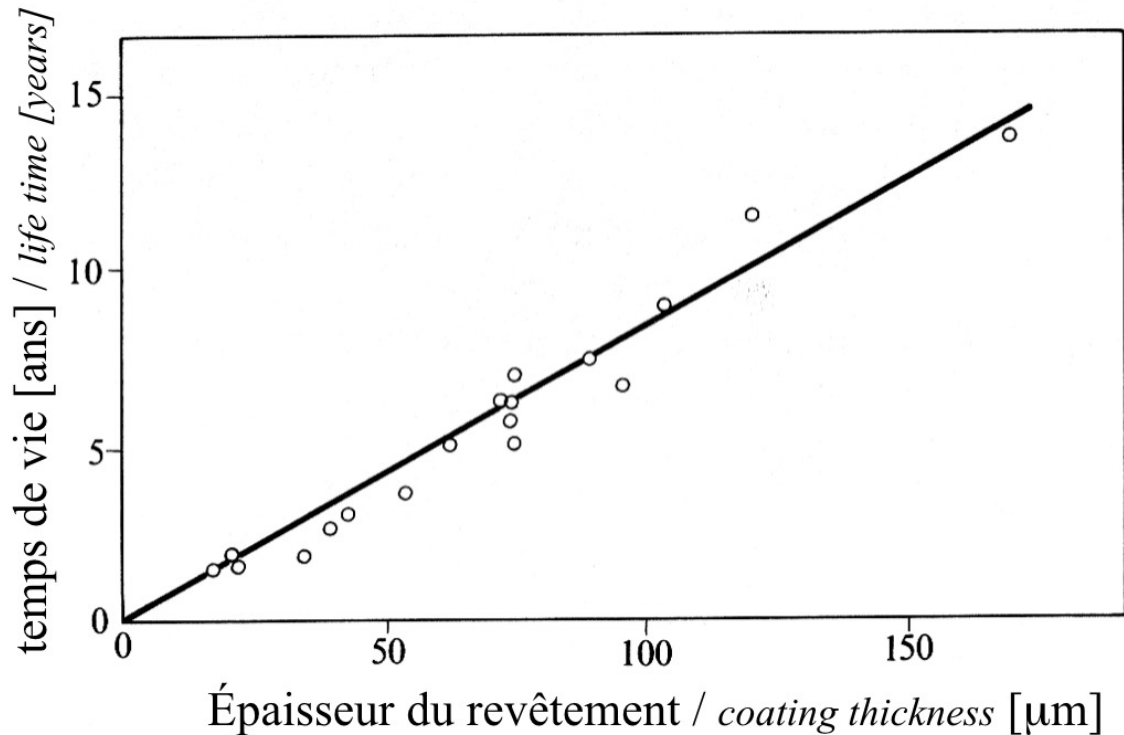


Structure de la couche :



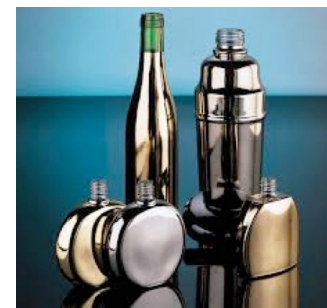
- Ce procédé est adapté aux larges pièces.
- Les épaisseurs typiques sont comprises entre 20 et 200 micromètres.
- L'épaisseur dépend de la durée d'immersion.
- Certaines phases comme Fe-Zn favorisent l'adhérence, tandis que d'autres peuvent fragiliser l'interface. Le contrôle thermique durant le zingage est donc critique.
- La présence de certains éléments d'alliage comme le silicium peuvent réduire l'adhérence.

Durée de vie des revêtements de zinc sur acier, exposé à une atmosphère polluée



- L'épaisseur du revêtement est déterminante pour la durée de vie des revêtements (et donc durée de protection de la pièce).

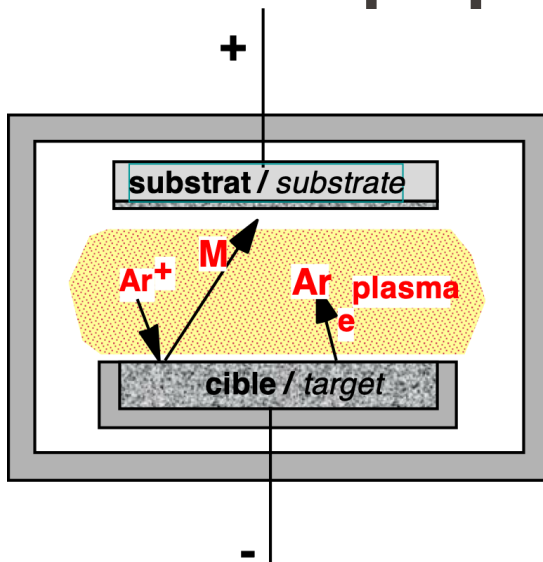
Exemple d'installation sous vide



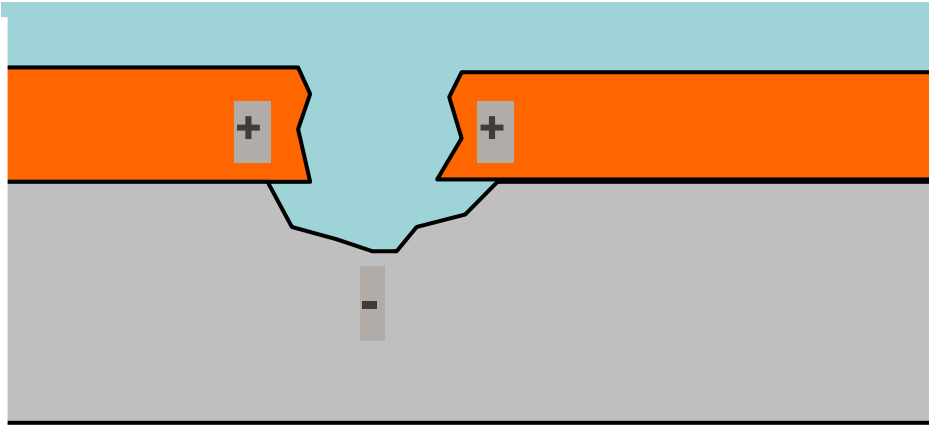
Exemples de produits:



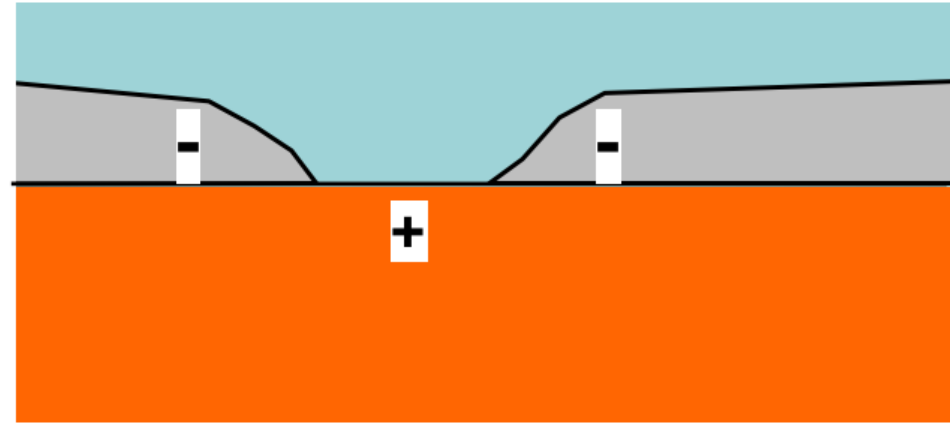
Principe :



- Les épaisseurs typiques sont comprises entre 0.5 et 5 micromètres.
- Le procédé a lieu sous vide.
- Il est tributaire du moindre défaut de surface du substrat.

Fig. 12.11

Revêtement plus noble que le substrat

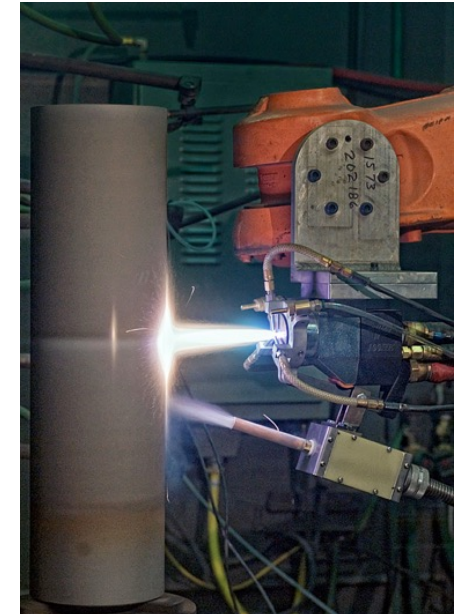
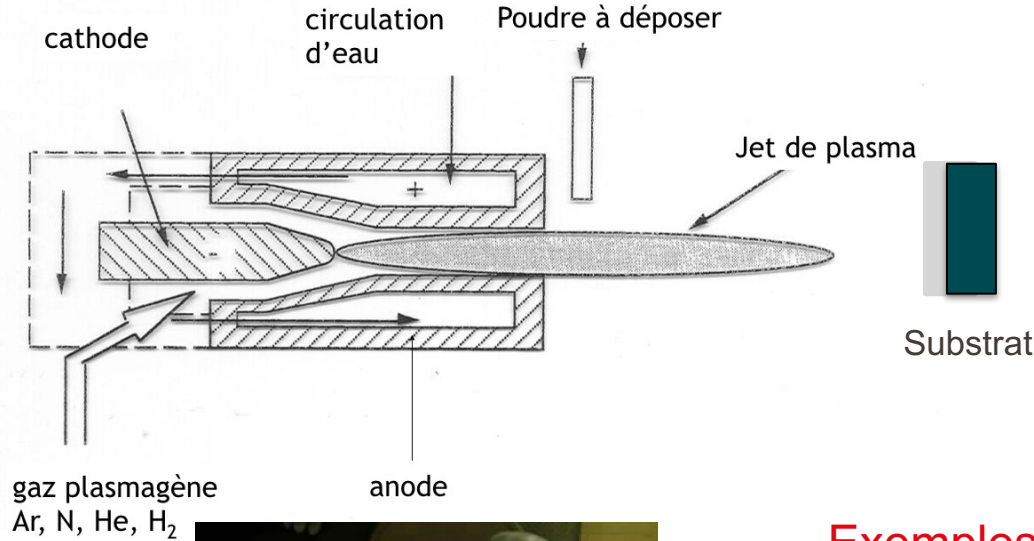


Revêtement moins noble que le substrat

- En présence de défauts de surface (porosité, rayure), une pile électrochimique peut s'établir entre le revêtement et le substrat.
- Ceci donne lieu à une pile de corrosion (corrosion galvanique). On distingue deux situations: si le revêtement est plus noble que le substrat, celui-ci va corroder localement à grande vitesse; et si le revêtement est moins noble que le substrat, celui-ci ne corrodera pas de façon significative. A proximité du défaut, le revêtement corrodera légèrement plus vite.

Déposition par projection thermique

Principe d'une torche à plasma d'arc :

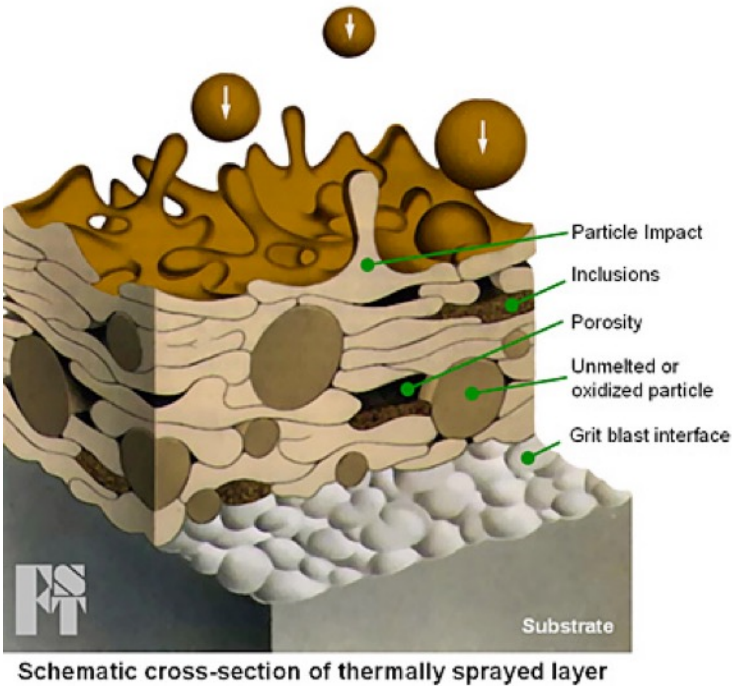


Exemples de
déposition:

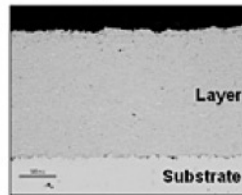
- manuelle
- robotisée



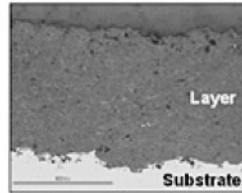
Déposition par projection thermique: structure des revêtements



Microscopic cross-section



HVOF Sprayed Carbide



APS Sprayed Ceramic



ARC Sprayed Metal

- Les particules projetées sur le substrat sont seulement partiellement fondues.
- Le dépôt peut donc contenir plusieurs défauts en fonction de la qualité du procédé mis en place: pores, particules oxydées, inclusions de particules de contamination.
- La cohésion entre les particules peut être affaiblie par l'oxydation ou par une fusion insuffisante des particules dans le plasma.
- La qualité de dépôts dépend de la qualité du procédé

1. Mesures préventives

Forme adaptée des pièces

Choix des matériaux

2. Protection par revêtements

Métalliques

Inorganiques non métalliques

Organiques

3. Protection par inhibiteurs

Anodiques

Cathodiques

4. Protection électrochimique

Protection cathodique

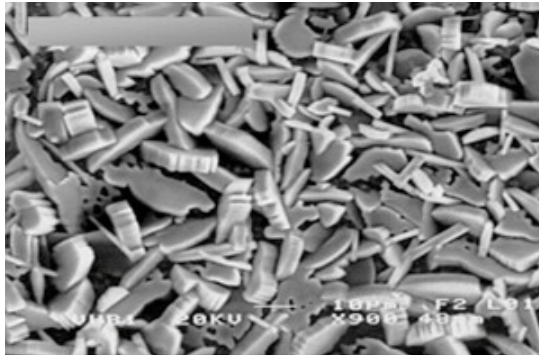
Protection anodique

Revêtements inorganiques non métalliques

- Couches de conversion (formées par réaction du métal) :
- Couches étrangères au métal :

Couches de conversion (formées par réaction du métal)

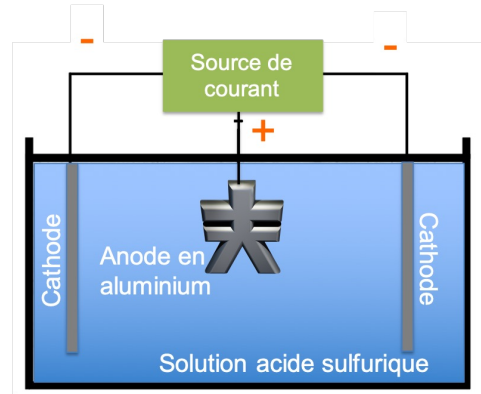
- Phosphatation du Fe et Al:
Immersion d'acier en milieu acide phosphorique
 $3\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}^+$
- Chromatation du Zn et de l'Al:
Immersion du zingue (ou acier zingué) dans un bain de chromate
 $2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{Zn} + 4\text{H}^+ \rightarrow 3\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
- Anodisation



Couche de
phosphatation sur
de l'aluminium:
structure poreuse à
aiguilles/plaquettes

La chromatation des
caddies augmente la
résistance à l'usure
des revêtements en
zinc.

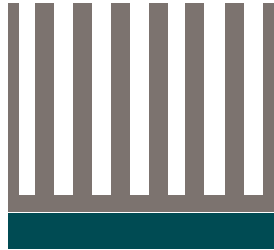


Principe :

Cathode
 $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

Anode
 $2 \text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$

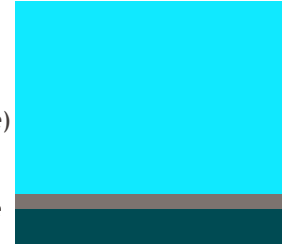
1. Anodisation



Couche Al_2O_3 poreuse

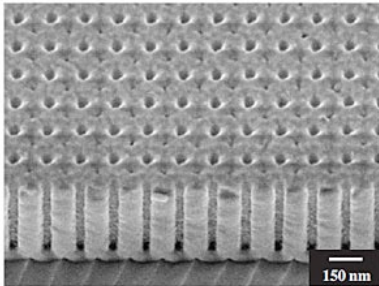
Couche barrière Al_2O_3 compacte
Aluminium

2. Colmatage (dans l'eau bouillante)



Couche Al_2O_3 hydratée
(augmentation de volume)

Couche barrière Al_2O_3 compacte
Aluminium



Structure
d'une
couche
formée par
anodisation

Exemple d'une
composante
automobile en
aluminium anodisée,
chargée en pigments
rouges et colmatée



Nombre de piqûres sur l'Al anodisé en fonction de l'épaisseur d'oxyde, après exposition à une atmosphère pendant 8,5 ans

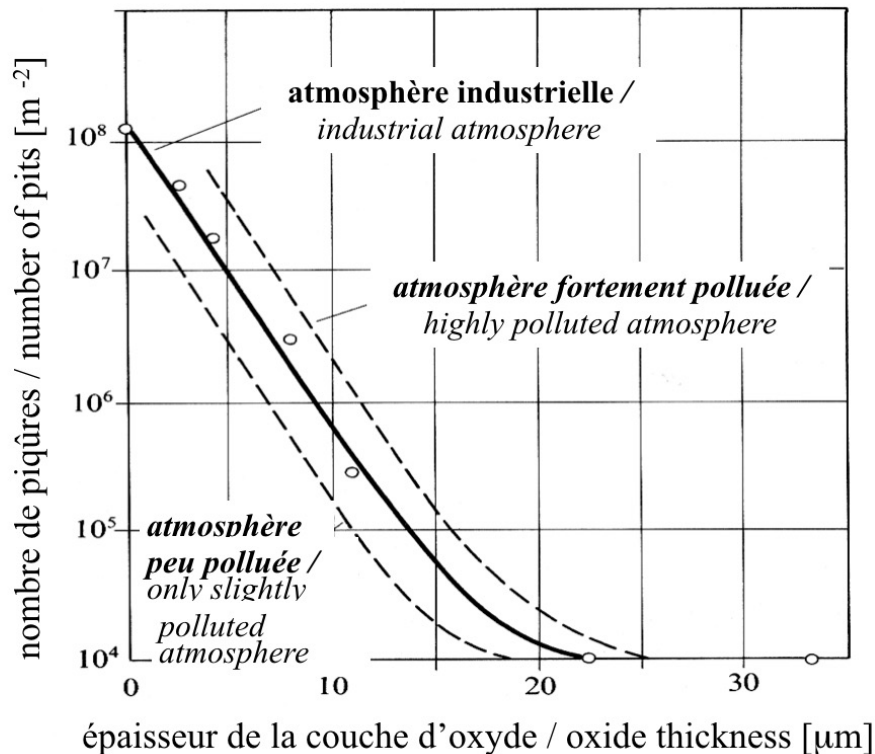


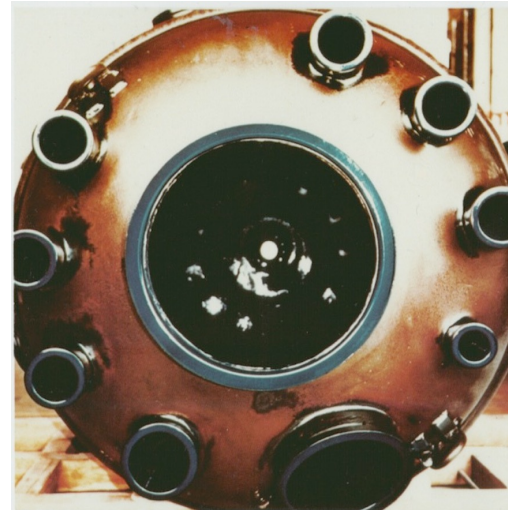
Fig. 12.16

- Le degré de protection offert par une couche d'anodisation dépend fortement de son épaisseur et de l'agressivité du milieu.
- Les polluants dans l'atmosphère favorisent la condensation de fines couches d'eau à la surface, et en augmentent la corrosivité.

Couches étrangères au métal

- Émail (couche de protection vitreuse)
- Ciment
- Céramiques réfractaires (haute température)

Conduites d'eau potable protégées à l'intérieur par une couche de ciment et à l'extérieur par de couches de goudron et polymère.



Couvercle d'un mélangeur protégé par de l'émail.

1. Mesures préventives

Forme adaptée des pièces

Choix des matériaux

2. Protection par revêtements

Métalliques

Inorganiques non métalliques

Organiques

3. Protection par inhibiteurs

Anodiques

Cathodiques

4. Protection électrochimique

Protection cathodique

Protection anodique

- Revêtements en bitume
- Revêtements polymériques
- Peintures et vernis

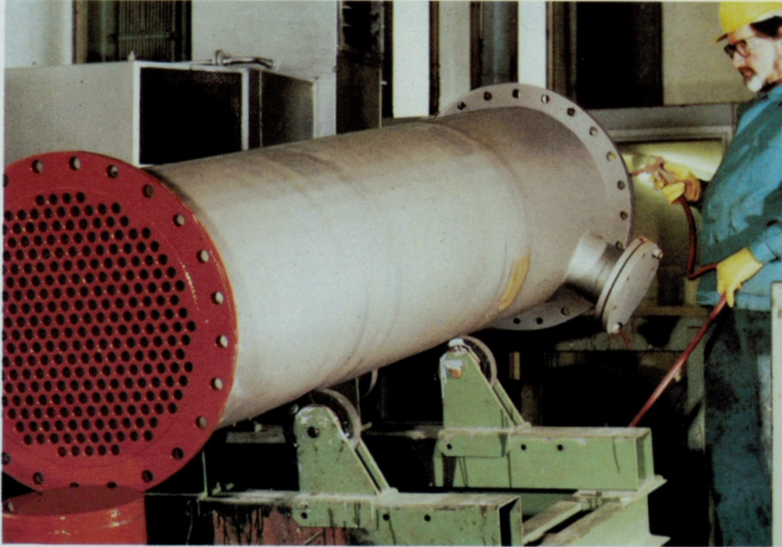
Résistance chimique intrinsèque de quelques thermoplastes

Revêtement / <i>Coating</i>	Température d'utilisation / <i>Utilisation temperature range [°C]</i>	Résistance à la corrosion / <i>Corrosion resistance</i> + = bonne / <i>good</i> , m = médiocre / <i>medium</i> , - = mauvaise / <i>poor</i>			
		acides / <i>acids</i>	acides oxydants / <i>oxidizing acids</i>	bases / <i>bases</i>	solvants / <i>solvents</i>
PE	-70 - 70	+	-	+	m
PTFE	-80 - 250	+	+	+	+
PVC	-35 - 65	+	m	m	-
Polyamide / <i>Polyamid</i>	-50 - 100	-	-	m	+
Polyéther chloré / <i>Chlorinated polyether</i>	-60 - 120	+	m	+	+

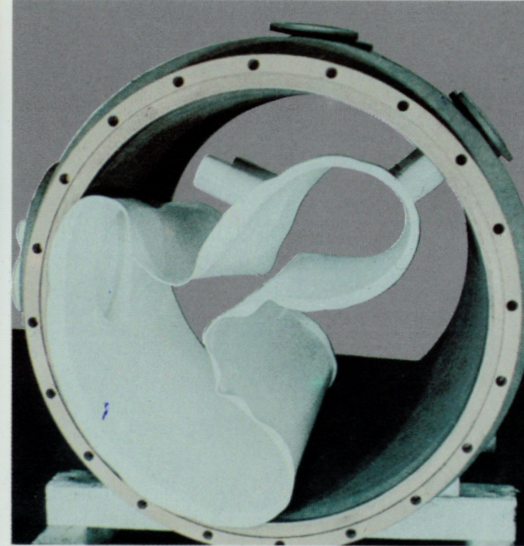
Fig. 12.18

- Comme pour les métaux, la résistance à la corrosion des polymères dépend fortement du milieu auquel ils sont exposés.
- La faible stabilité thermique des polymères en limite l'utilisation.

Korrosionsschutz durch Kunststoffbeschichtung und -auskleidung



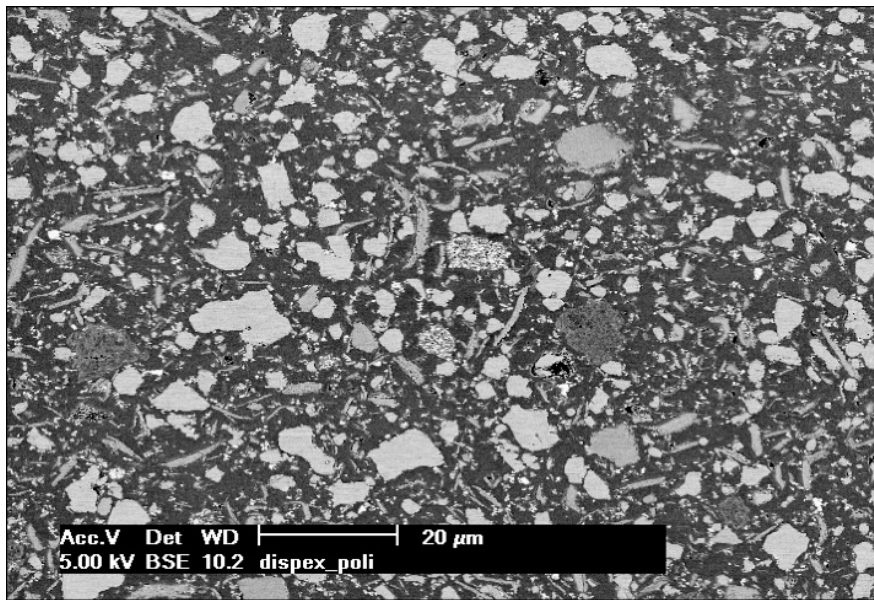
Tauch- bzw. Spritzbeschichtung
mit wärmehärtenden Kunststoffen
(anschließende Einbrennung)
Aushärtung bei 160–200 °C



Auskleiden
mit PTFE-Folie

- **Liant:** polymère assurant la cohésion du film de peinture et son adhérence au substrat.
- **Solvant:** liquide dans lequel les autres constituants sont dispersés.
- **Pigments inhibiteurs de corrosion:** Pb_3O_4 , ZnCrO_4
- **Additifs et charges:** les additifs modifient certaines propriétés de la peinture (viscosité, tension de surface, antioxydant), les charges augmentent la masse et la résistance mécanique de la peinture.

EPFL Image au microscope électronique à balayage (MEB) d'une peinture



- Une peinture contient, en plus du liant (matrice grise) des charges constituées de particules inorganiques (en gris clair).
- Ces particules permettent d'augmenter la résistance mécanique et la résistance au rayage de la peinture.
- Elle permettent également d'abaisser le prix.

Classement des peintures selon leur mode de séchage

Mode de séchage <i>Drying mode</i>	Mécanisme de formation du film <i>Film formation mechanism</i>	Exemples <i>Examples</i>
Séchage physique <i>Physical drying</i>	évaporation du solvant organique <i>evaporation of solvent (organic)</i>	peinture cellulosiques / <i>cellulose paints</i> résines vinylique / <i>vinyl paints</i> résines acryliques / <i>acrylic paints</i>
	évaporation de l'émulsifiant <i>evaporation of emulsifying agent (water)</i>	copolymères vinyliques / <i>vinyl-copolymers</i> copolymères acrylique / <i>acryl copolymers</i>
Séchage chimique <i>Chemical drying</i>	oxydo-polymérisation <i>oxidation polymerization</i>	alkydes autres liants contenant des acides gras / <i>other binder containing fatty acids</i>
	polycondensation	polyesters aminoplastes phénoplastes / <i>phenol resins</i>
	polyaddition	epoxydes Isocyanates
	polymérisation radicalaire <i>radical polymerization</i>	polyesters insaturés / <i>unsaturated polyesters</i>

Fig. 12.19

1. **Effet barrière** (O_2 , H_2O , ions) : flux $N_i = D_i C_{i, \text{sat}} / L$

Avec :

L l'épaisseur

D le coefficient de diffusion

$C_{i, \text{sat}}$ la concentration de saturation

2. **Inhibition** des réaction électrochimiques avec inhibiteurs: au minimum Pb_3O_4 , chromate de zinc
3. **Suppression des piles de corrosion** (résistivité des peintures)
4. Protection par **effet galvanique** avec les peintures au Zinc

EPFL Courants électronique et ionique dans une pile de corrosion en présence d'un revêtement organique

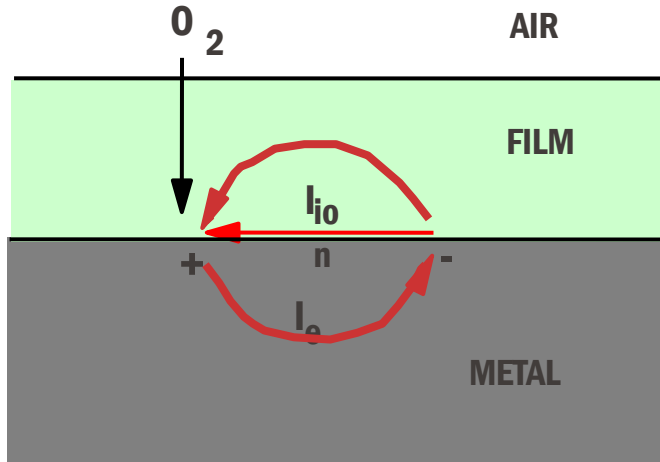
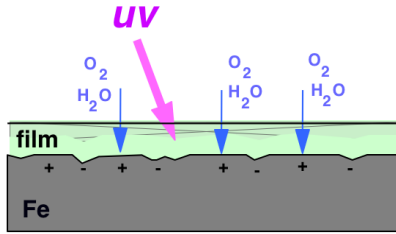
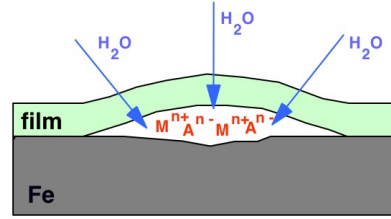


Fig. 12.20

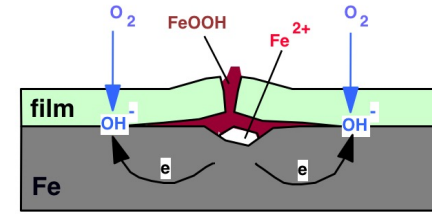
- Des piles de corrosion peuvent se former à l'interface métal-film entre la cathode (zones à diffusion rapide d'oxygène comme des fissures ou des pores) et l'anode (bulles, accumulation d'eau ou de contaminations).
- Une faible conductivité ionique de la peinture minimise l'efficacité des piles de corrosion, car elle force le courant ionique à circuler uniquement dans l'interface film-métal, de haute résistance.



Radiation
ultraviolette / *uv*
radiation

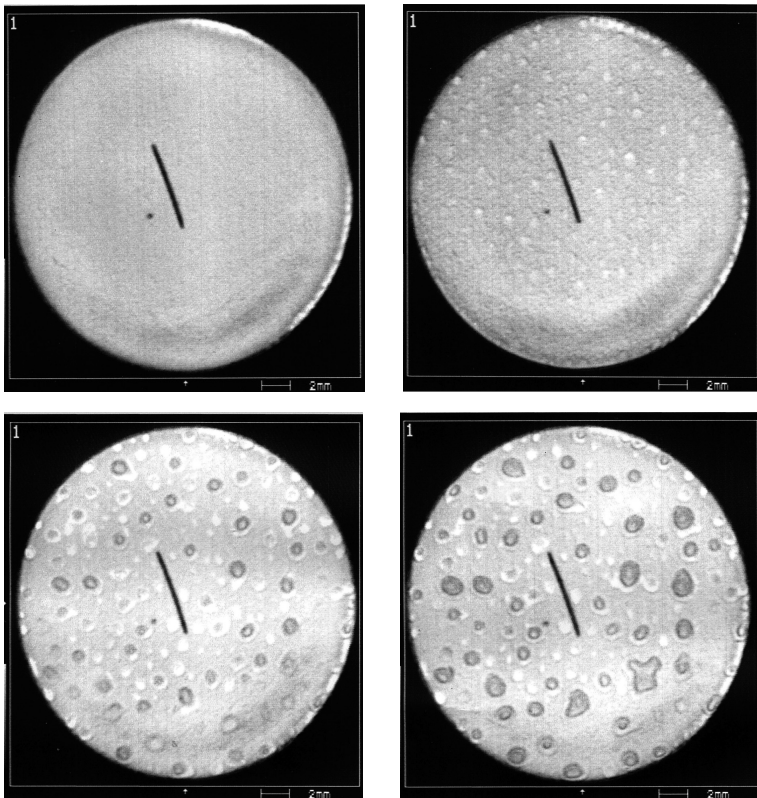


Formation de bulles
par osmose /
blistering



Décollement cathodique
dû à la formation de
piles de corrosion /
cathodic delamination

- La radiation ultraviolette dégrade le film organique et crée des pores ou des fissures facilitant la diffusion de l'eau, de l'oxygène et de contaminations
- La présence de contaminations à l'interface provoque l'infiltration d'eau par osmose, ce qui génère de la corrosion.



- La microscope à ultrasons permet d'analyser de façon non invasive l'interface entre la peinture et le substrat.
- La formation progressive de bulles génère des échos révélés par le microscope à ultrasons.

1. Mesures préventives

Forme adaptée des pièces

Choix des matériaux

2. Protection par revêtements

Métalliques

Inorganiques non métalliques

Organiques

3. Protection par inhibiteurs

Anodiques

Cathodiques

4. Protection électrochimique

Protection cathodique

Protection anodique

Classement des inhibiteurs de corrosion

par réaction partielle

anodique / *anodic*
cathodique / *cathodic*
mixte / *mixed*

par domaine d'application

milieu acide / *pickling*
milieu neutre / *cooling waters*
peintures / *paints*
phases gazeuses / *gaz phase*

Fig. 12.22

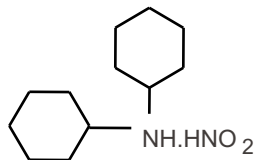


par mécanisme réactionnel / *reaction mechanism*

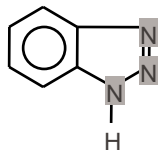
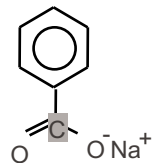
adsorption
passivation
precipitation
élimination de l'agent corrosif / *oxygen scavengers*

- Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique que l'on rajoute au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion.
- On peut les classer par domaine d'application, par réaction partielle ou par mécanisme réactionnel.

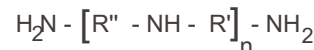
Fig. 12.23



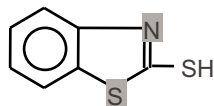
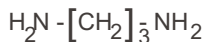
nitrite de dicyclohexylamine

benzotriazole
(BTA)

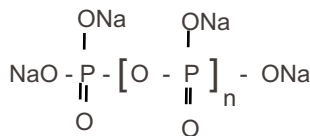
benzoate de sodium



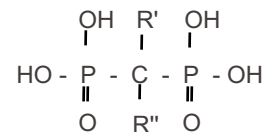
polyamine

2-mercaptobenzothiazole
(MBT)

triméthylène-diamine



polyphosphate

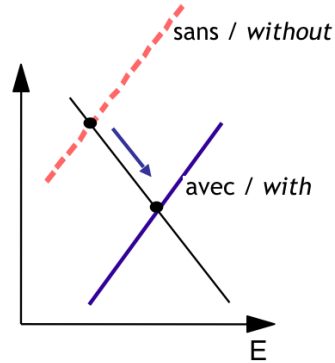


organo-phosphate

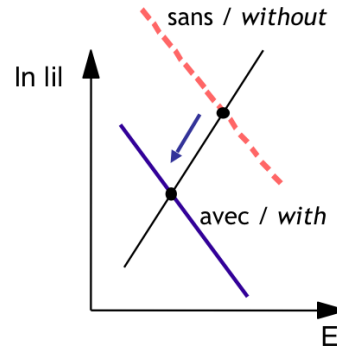
- Les molécules d'inhibiteurs de corrosion comportent un groupe polaire qui facilite l'adsorption sur les surface métalliques.
- Le nitrite de dicyclohexylamine, utilisé pour préserver l'acier, est un exemple d'inhibiteur pour phases gazeuses. Il s'adsorbe sur la surface métallique et la protège contre la corrosion atmosphérique.

Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à présence d'inhibiteurs

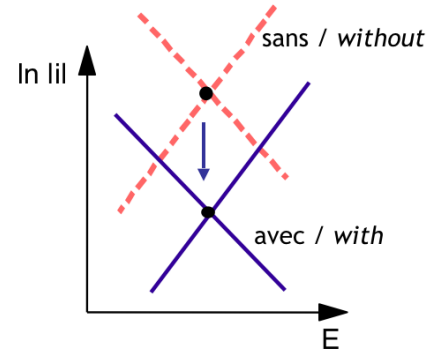
Fig. 12.24



inhibiteur anodique /
anodic inhibitor



inhibiteur cathodique /
cathodic inhibitor



inhibiteur mixte /
mixed inhibitor

- Un **inhibiteur anodique** diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif.
- Un **inhibiteur cathodique**, au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

EPFL Courbes de polarisation du fer en présence de différentes quantités de triméthylène-diamine

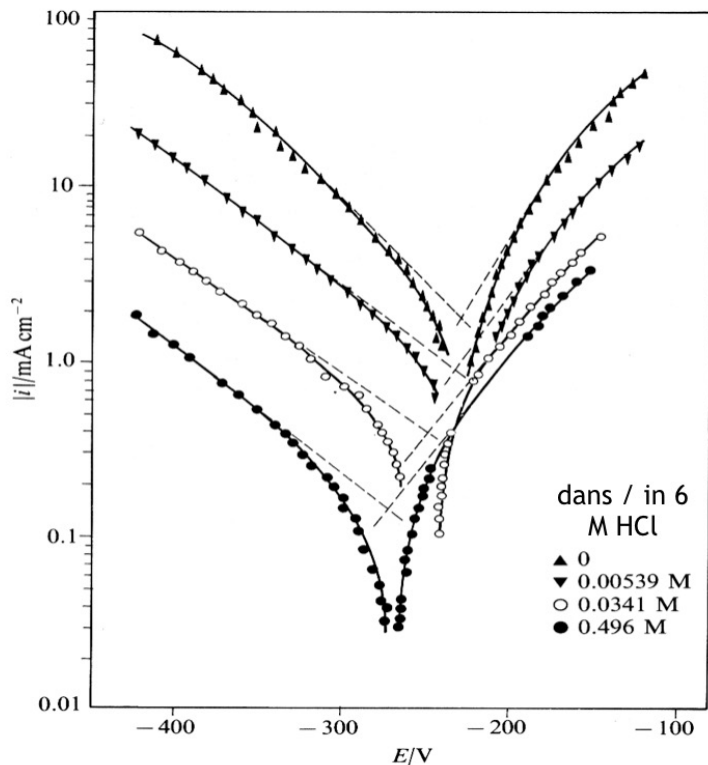


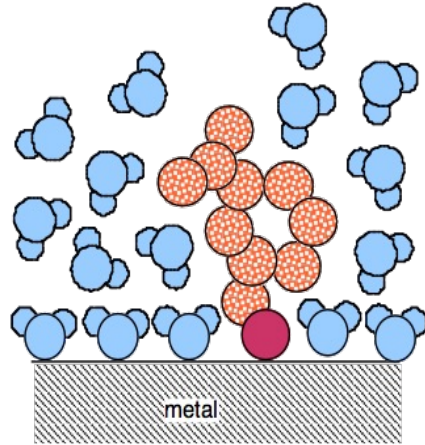
Fig. 12.25

- Ce composé diminue davantage la densité d'un courant partiel cathodique que celle d'un courant partiel anodique, abaissant ainsi le potentiel de corrosion.
- Les pentes des droites de Tafel ne sont pas affectées par l'inhibiteur, le mécanisme des réactions d'électrode n'est pas modifié.
- La diminution des courants partiels s'explique par un blocage de sites actifs de la surface.

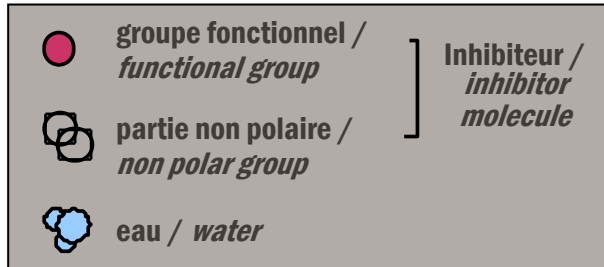
1. Adsorption
2. Précipitation
3. Passivation
4. Elimination de l'agent oxydant

EPFL Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux

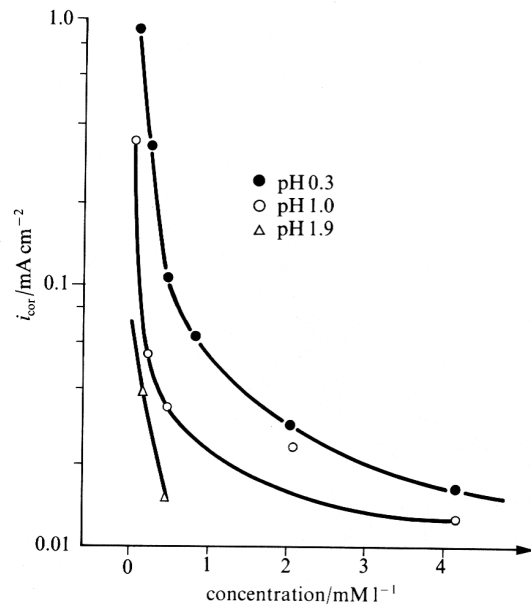
Fig. 12.26



- Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou de plusieurs groupes fonctionnels.
- La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active.



EPFL Influence de la concentration en benzotriazole sur la vitesse de corrosion du fer dans des solutions sulfates de différents pH



$$\theta = \frac{b_L c_{inh}}{1 + b_L c_{inh}}$$

$$i_{cor} = (1 - \theta) i_{cor, \theta=0} + \theta i_{cor, \theta=1}$$

Avec:

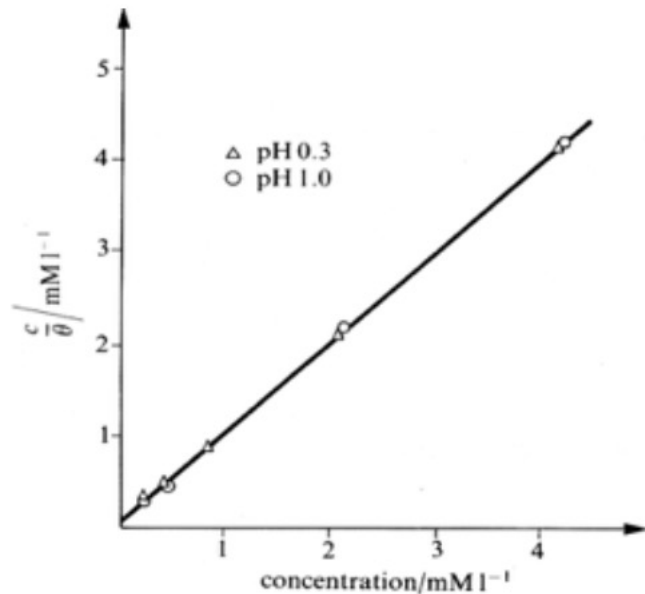
θ taux de recouvrement

b_L coefficient d'adsorption

C_{inh} concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte

- Le graphe représente la densité de courant de corrosion du fer en fonction de la concentration de benzotriazole ajoutée à des solutions sulfates de différents pH.
- L'isotherme d'adsorption de Langmuir décrit la variation du recouvrement de la surface par un inhibiteur q'en fonction de sa concentration dans le milieu.

Application du modèle de Langmuir sur la corrosion du fer dans des solutions sulfates en présence de benzotirazole



$$\frac{c_{inh}}{\theta} = \frac{1}{b_L} + c_{inh}$$

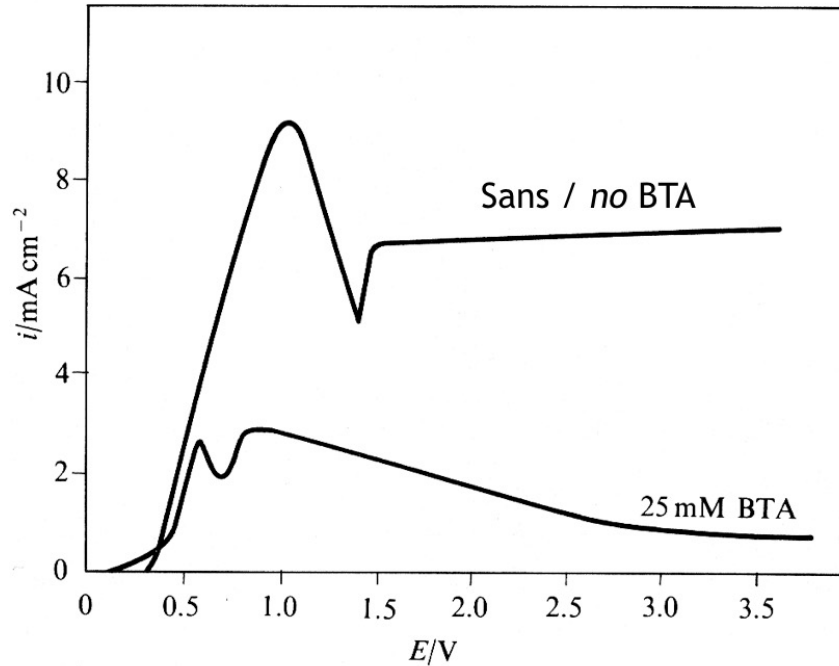
Avec:

θ taux de recouvrement

b_L coefficient d'adsorption

C_{inh} concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte

EPFL Courbes de polarisation anodiques du cuivre dans 0.5M H_2SO_4 en absence et en présence de BTA



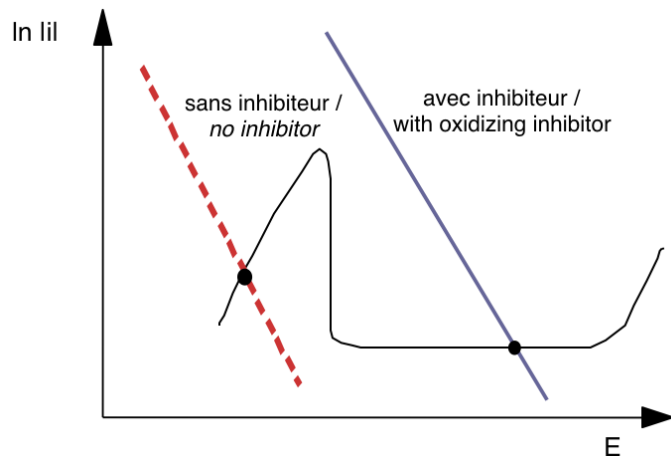
- Il y a parfois inhibition par formation de couches de précipitations, l'inhibiteur formant des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution.

- Tartre: Couche de carbonate de calcium se déposant à la surface de l'acier

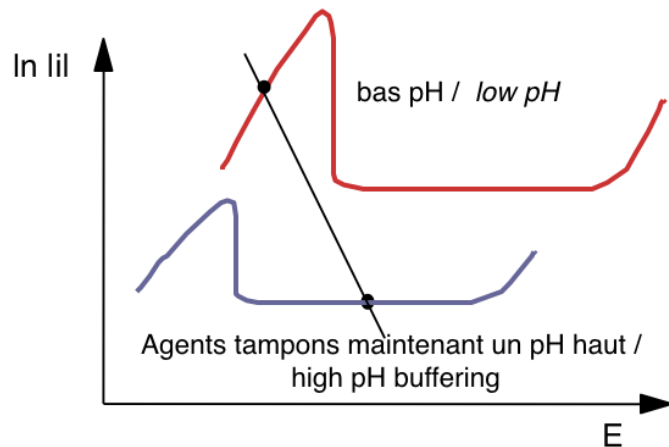


Formation d'une
couche de calcaire
dans une conduite
d'eau sanitaire.





inhibiteur oxydant



inhibition par des agents tampons

Les inhibiteurs passivants peuvent opérer par deux mécanismes:

- augmenter le pouvoir oxydant de la solution (par utilisation de nitrates, de nitrites, de chromates ou de molybdates);
- faciliter la passivation du métal (diminution de E_p et de i_p par utilisation d'agents augmentant le pH).

Exemple:

Elimination de l'oxygène dissout dans l'eau par:

- échauffement suivi d'un refroidissement en milieu fermé
- ajout de sulfite: $\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$
- ajout d'hydrazine: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

	acier <i>steel</i>	fonte <i>cast iron</i>	Zn et alliages de Zn <i>Zn and Zn- alloys</i>	Cu et alliages Cu <i>Cu and Cu- alloys</i>	Al et alliages Al <i>Al and Al- alloys</i>	Soud- ures en Pb-Sn <i>Sn-Pb solders</i>
chromates	++	++	++	++	m	m
nitrites	++	++	o	+ -	m	-
benzoates	++	-	+ -	m	m	++
borates	++	+ -	++	++	+o	
phosphates	++	++	m	+ -	+o	
silicates	m	m	++	m	m	m
tannins	m	m	m	m	m	m

+ = bonne protection / *good protection*, m = protection moyenne / *limited protection*,
 o = sans protection / *no protection*, - = augmente la vitesse de corrosion / *increase in
corrosion rate*, + - = effet positif ou négatif, selon les conditions / *effect depends on conditions*

- Les différents inhibiteurs sont plus ou moins efficaces suivant le matériau à protéger.
- En cas d'assemblage de différents métaux, on utilise des mélanges d'inhibiteurs.

1. Mesures préventives

Forme adaptée des pièces

Choix des matériaux

2. Protection par revêtements

Métalliques

Inorganiques non métalliques

Organiques

3. Protection par inhibiteurs

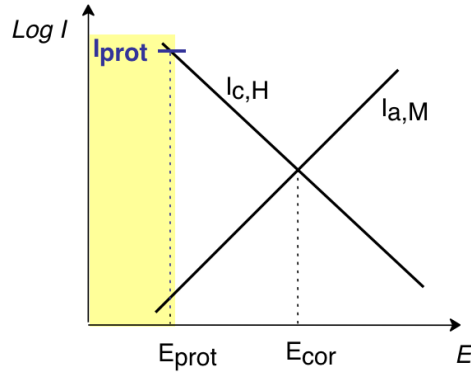
Anodiques

Cathodiques

4. Protection électrochimique

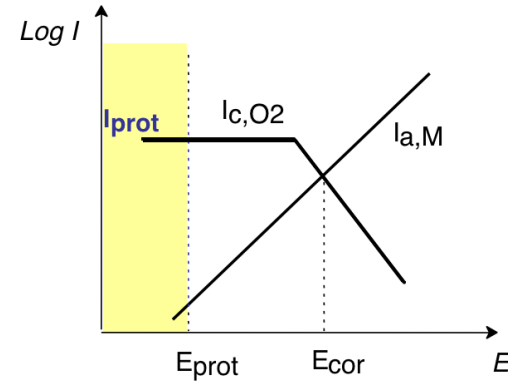
Protection cathodique

Protection anodique



$$E < E_{prot} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln 10^{-6}$$

$$I_{prot} = I_{cor} \exp\left(-\frac{E_{prot} E_{cor}}{\beta_{C,H}}\right)$$



$$I_{prot} = I_{L,O2}$$

- La protection cathodique consiste à imposer à la structure à protéger un potentiel suffisamment bas afin réduire la vitesse de corrosion et de la ramener à des valeurs acceptables.
- En dessous du potentiel de protection E_{prot} , la vitesse de corrosion devient négligeable.
- Le courant I_{prot} permet de déplacer le potentiel à la valeur E_{prot} .
- I_{prot} dépend de la cinétique de la réaction cathodique.

Potentiel de protection à 25°C

- Acier: $-0.62 \text{ V}_{\text{ESH}}$
- Plomb: $-0.30 \text{ V}_{\text{ESH}}$
- Cuivre: $-0.16 \text{ V}_{\text{ESH}}$

EPFL Courant nécessaire pour la protection cathodique d'une surface géométrique de 1 m²

Structure	Milieu / Environment	Courant de protection / Protection current [mA]
acier non revêtu <i>bare steel</i>	sol / <i>soil</i> eau de mer / <i>sea water</i>	10 - 50 20 - 150
Acier avec un revêtement PE de 2 mm d'épaisseur / <i>steel coated with 2 mm PE</i>	sol / <i>soil</i>	~ 5 x 10 ⁻⁴

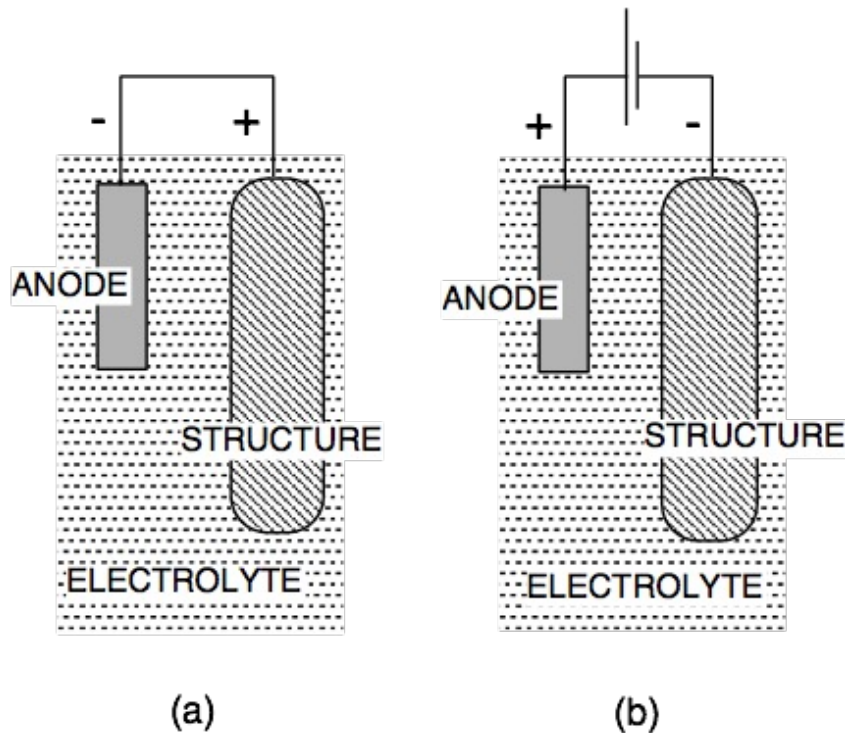
- Des courants de protection élevés peuvent amener à un dégagement d'hydrogène et donc à la fragilisation.
- Un revêtement en polymères permet de réduire le courant de protection, car la protection se limite aux défauts du revêtement (pores, rayures).



Mise en place manuelle d'un revêtement polymérique anti-corrosion.

EPFL Protection cathodique: par anode sacrificielle ou en utilisant un redresseur

Fig. 12.35



Deux méthodes peuvent être utilisées pour la protection cathodique:

- avec anode sacrificielle (formation d'une pile de corrosion);
- avec source de courant (polarisation par courant externe).

Conduite enterrée

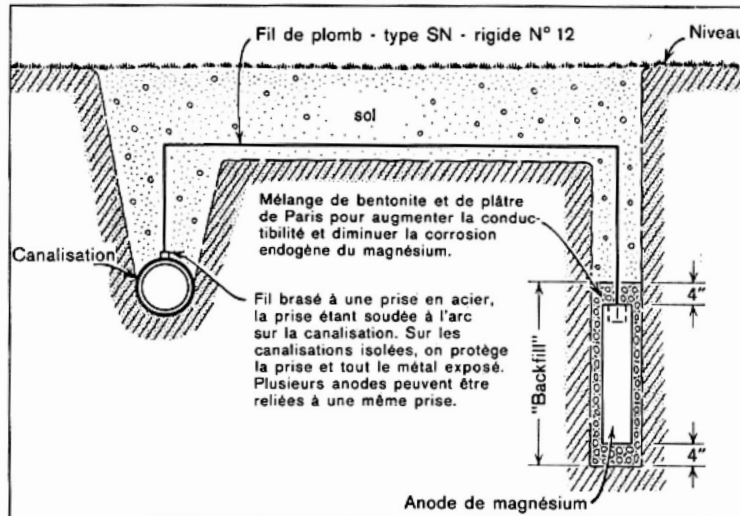


FIG. 12. 2. — Canalisation protégée cathodiquement au moyen d'une anode consommable.

Coque de navire



H.H. Uhlig, *Corrosion et protection*, Dunod 1970

Protection cathodique sous contrôle ohmique

Fig. 12.36

	magnesium	aluminum	zinc
E° [V]	-1.5	-1.28	-0.76
$E_{\text{cor,anode}}$ dans le sol / <i>in soil</i> [V]	-1.1 to -1.3	-0.6 to -0.9	-0.6 to -0.8
$E_{\text{cor,anode}} - E_{\text{cor,acier}} / \text{steel}$ [V]	-0.6	-0.3	-0.2
capacité théorique / <i>theor.capacity</i> [Ah/dm ³]	3840	8050	5840
rendement / <i>efficiency</i> [%]			
Masse pouvant fournir 0,1 A pendant 10 ans [kg] /	50	80	90
mass for 0.1A during 10 years [kg]	8	3.7	12

Différents facteurs influencent l'efficacité d'une anode sacrificielle:

- Plus la différence entre les potentiels de corrosion est grande, meilleure sera la protection;
- La capacité théorique dépend de la densité du matériau, de sa valence d'oxydation, et de son poids atomique (loi de Faraday);
- Si la dissolution n'est pas uniforme (par exemple aux joints de grains), des morceaux de métal peuvent se détacher et réduire le rendement;
- La masse est un facteur critique pour des structures chargées ou pour le transport.

Anodes sacrificielles pour la protection de l'acier

$$I = \frac{E_{\text{cor, II}} - E_{\text{cor, I}}}{R_{\text{int}} + R_{\text{ext}} + R_{\text{p, I}} + R_{\text{p, II}}}$$

Pour des milieux peu conducteurs on peut négliger R_{ext} et R_{p} . Seule la résistance interne (résistance de l'électrolyte R_{Ω}) est déterminante.

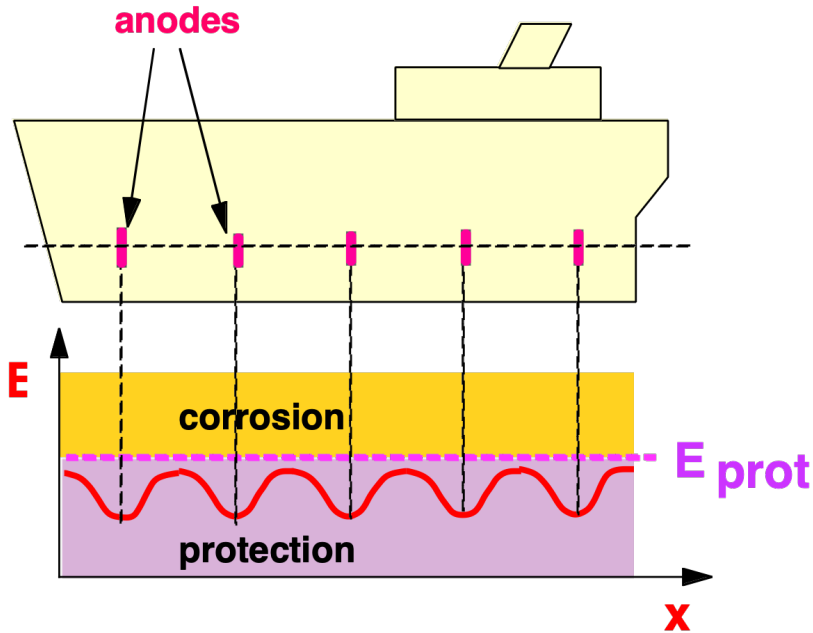
$$I = \Delta E_{\text{cor}} / R_{\Omega}$$

Protection par anode sacrificielle

- La protection cathodique par anode sacrificielle correspond à une pile de corrosion.
- Ces équations permettent d'identifier les facteurs critiques et de maximiser degré de protection.

EPFL Variation du potentiel en fonction de la position des anodes lors de la protection cathodique d'un navire

Fig. 12.46bis



- L'équation précédente permet de juger de la distance nécessaire entre les anodes sacrificielles afin d'assurer une protection intégrale de la structure.

Protection cathodique par courant imposé

Conduite enterrée (schéma)

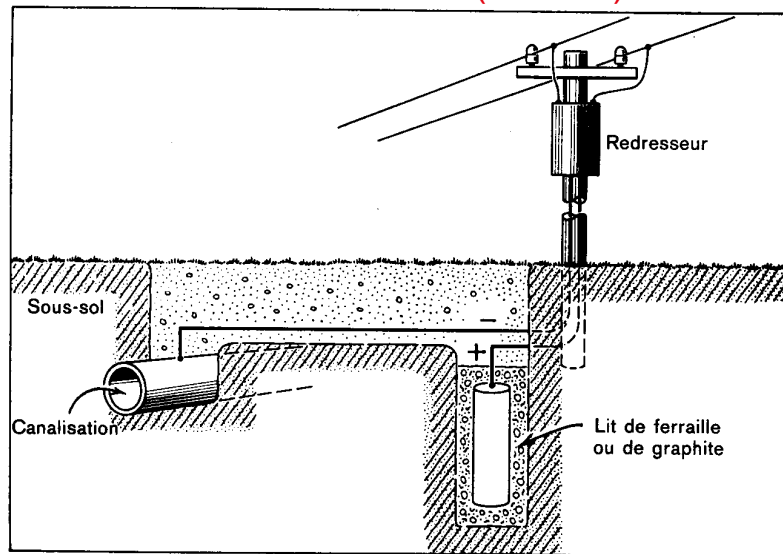


FIG. 12. 1. — Schéma d'une canalisation protégée cathodiquement à l'aide d'une anode auxiliaire et d'un redresseur.

H.H. Uhlig, Corrosion et protection, Dunod 1970

Conduite enterrée (photo)



Anodes permanentes

Contacts électriques

Conduite en acier protégée par un revêtement

- La connexion au réseau électrique peut être remplacée par des panneaux solaires.

1. Mesures préventives

Forme adaptée des pièces

Choix des matériaux

2. Protection par revêtements

Métalliques

Inorganiques non métalliques

Organiques

3. Protection par inhibiteurs

Anodiques

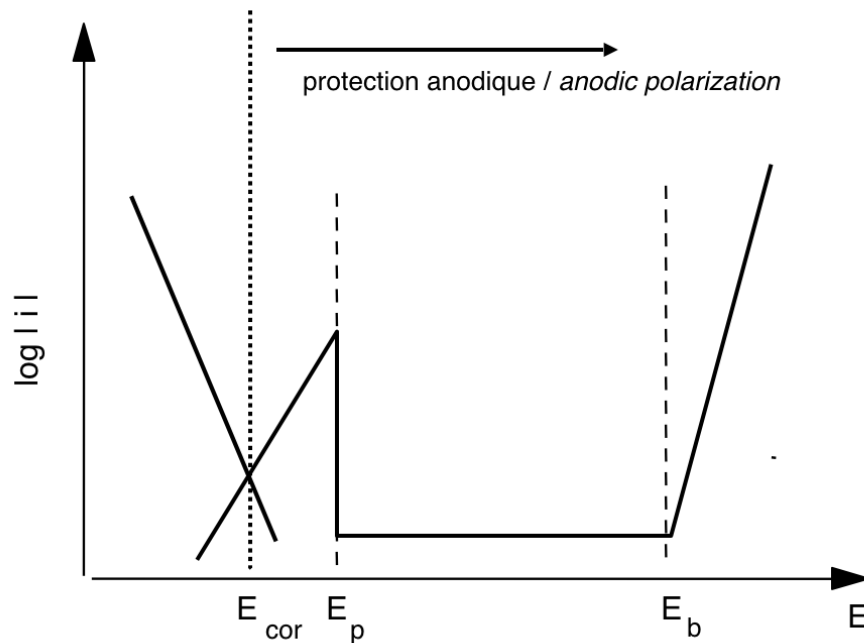
Cathodiques

4. Protection électrochimique

Protection cathodique

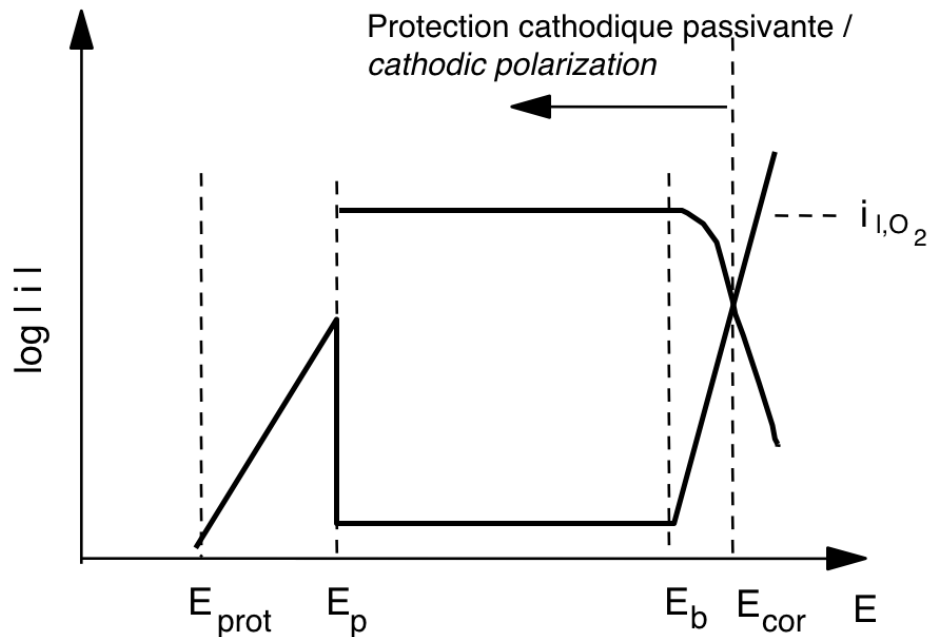
Protection anodique

Fig. 12.39



- La protection anodique consiste à déplacer le potentiel d'une structure vers des valeurs plus élevées dans le domaine passif, où la corrosion est négligeable.

Fig. 12.40



- Ici, le cas d'un métal passivant corrodant avec un potentiel de corrosion situé dans le domaine transpassif.
- La vitesse de corrosion peut être réduite en polarisant cathodiquement le métal, ce afin de déplacer son potentiel dans le domaine passif.

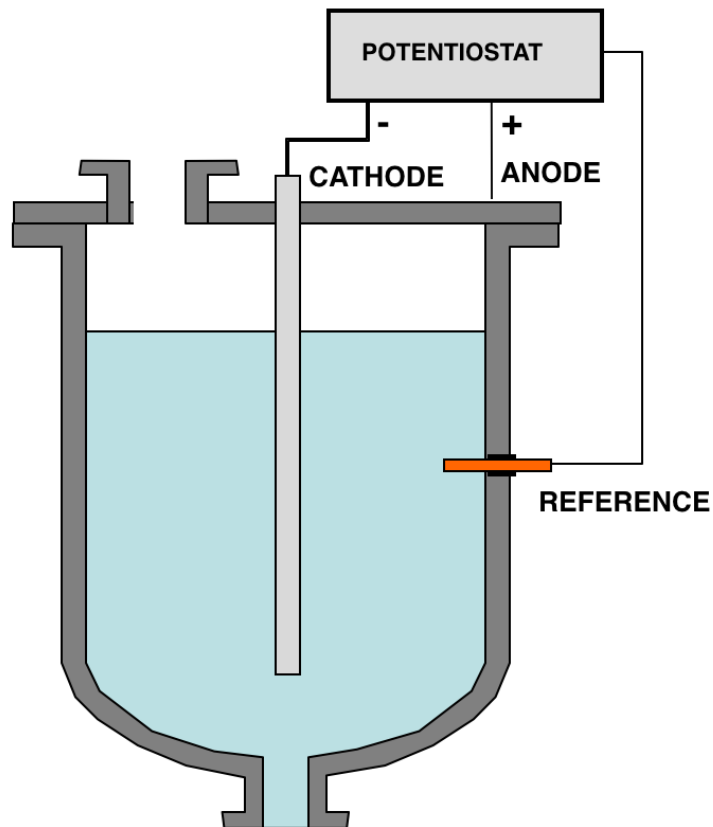


Fig. 12.41

- La protection anodique et la protection cathodique passivante exigent l'utilisation de potentiostats, ce afin d'assurer un contrôle précis du potentiel.
- Les potentiostats sont plus chers que de simples redresseurs ou autres sources de courant utilisées dans la protection cathodique.