

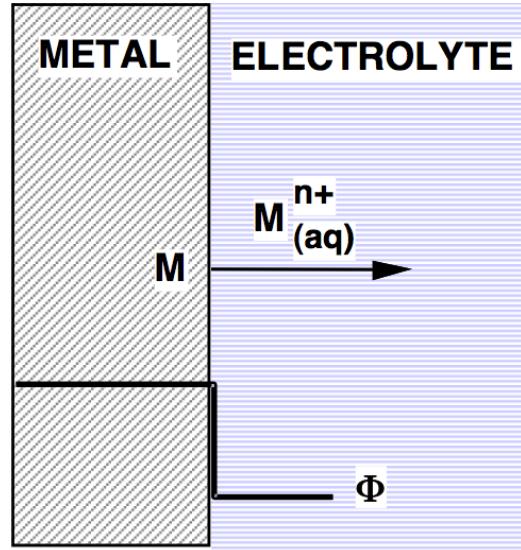
Chapitre 6

Passivité

MSE 311
Corrosion

- 1. Etat passif et actif des métaux**
- 2. Courbes de polarisation des métaux passifs:**
 - Comportement anodique et paramètres critiques
 - Influence de la cinétique cathodique
 - Passivité instable
 - Critères pour la passivité spontanée
- 3. Le potentiel de passivation: facteurs critiques**
- 4. Le courant de passivation: facteurs critiques**
- 5. Dépassivation anodique**
 - Dissolution uniforme par oxydation du film passif
 - Dissolution locale par piqûration en présence de ions agressifs

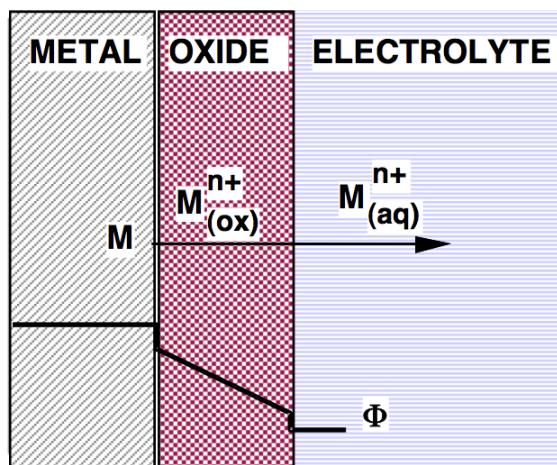
Dissolution active et passive d'un métal



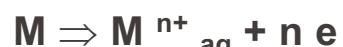
Active



- Les métaux actifs sont en contact direct avec la solution.



Passive



- Les métaux passifs possèdent en surface une couche mince d'oxyde, le film passif, qui sépare le métal de l'électrolyte.

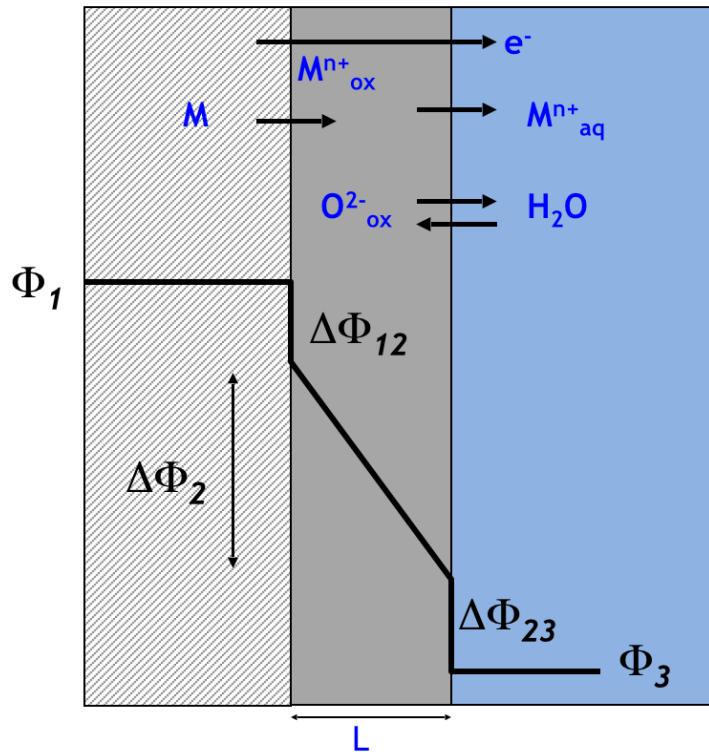
- Lorsqu'un métal passif se dissout, les cations formés à l'interface métal-film migrent à travers le film passif jusqu'à l'interface film-électrolyte. Ils se dissolvent alors sous forme hydratée dans la solution.

Espèces ioniques formées lors de la dissolution de certains métaux en milieu acide

Métal <i>Metal</i>	Dissolution active <i>Active dissolution</i>	Dissolution passive <i>Passive dissolution</i>
Fe	Fe^{2+}	Fe^{3+}
Ni	Ni^{2+}	Ni^{2+}
Cr	Cr^{2+}	Cr^{3+}

- Si l'équation stoechiométrique globale est identique pour les dissolutions active et passive, le nombre de charges ne peut différer

Phénomènes de transport sur une électrode passive



Réactions globales:



- La croissance et la dissolution des films passifs impliquent des réactions de transferts d'ions aux interfaces métal-film et film-électrolyte.
- L'interface métal-film produit des ions métalliques qui occupent des sites cationiques dans l'oxyde.
- A l'interface film-électrolyte, deux réactions de transfert de charges sont possibles : le passage en solution des ions métalliques et la déposition d'ions oxygène.

Equations afin d'établir le diagramme de Pourbaix de l'aluminium et déterminer quand il peut passiver

No	Réaction	Equation
1	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	$E_{\text{rev}} = -1.676 + \frac{0.059}{3} \log a_{\text{Al}^{3+}}$ $a_{\text{Al}}^{3+} = 10^{-6} \rightarrow E = -1.794 \text{ V}$
2	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ + 3e = \text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O}$	$E_{\text{rev}} = -1.563 - 0.059 \text{ pH}$
3	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ = \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 2.44 - \frac{1}{3} \log a_{\text{Al}^{3+}}$ $a_{\text{Al}}^{3+} = 10^{-6} \rightarrow \text{pH} = 4.44$
4	$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$	$\text{pH} = 16.53 + \log a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}$ $a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} = 10^{-6} \rightarrow \text{pH} = 10.53$
5	$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3e = \text{Al} + 4 \text{OH}^-$	$E_{\text{rev}} = -1.20 + \frac{0.059}{3} \log a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} - 0.079 \text{ pH}$ $a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} = 10^{-6} \rightarrow E = -1.32 - 0.079 \text{ pH}$

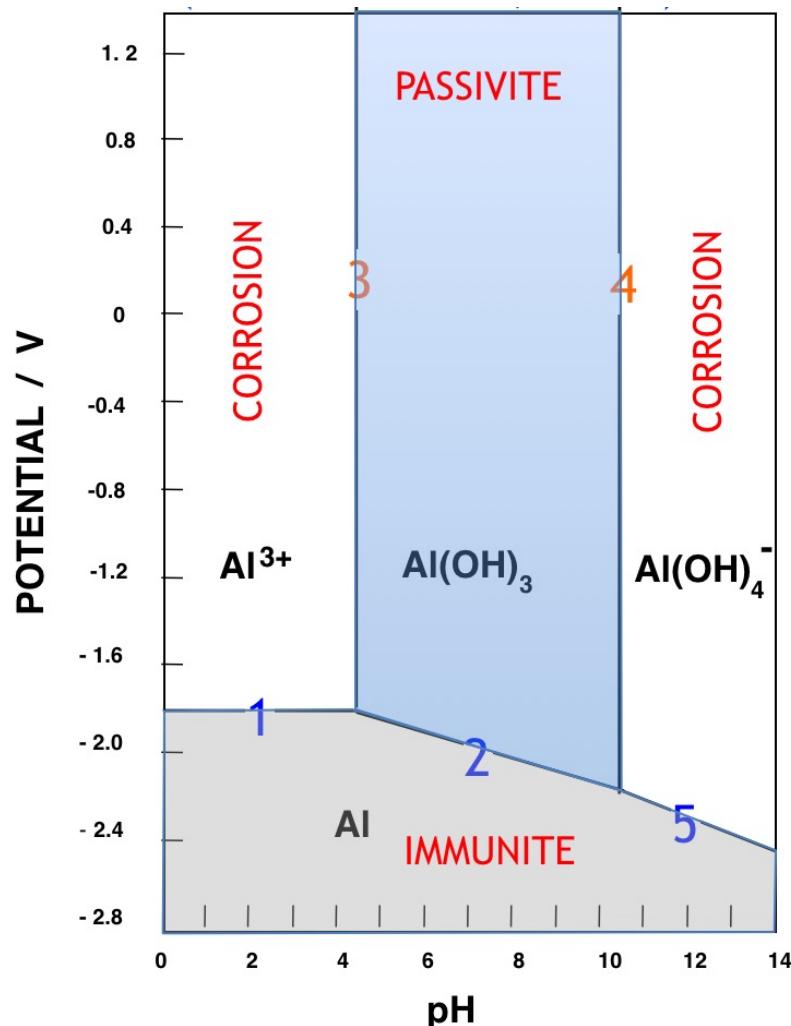
- Equilibres électrochimiques (réactions d'oxydo-réduction)
- Equilibres chimiques (sans changement d'état d'oxydation)

Fig. 2.17

On utilise deux types d'équations pour cette représentation graphique:

- des équilibres électrochimiques (réactions d'oxydo-réduction) qui dépendent du potentiel et du pH.
- des équilibres chimiques (équilibres sans changement d'état d'oxydation) qui dépendent uniquement du pH.

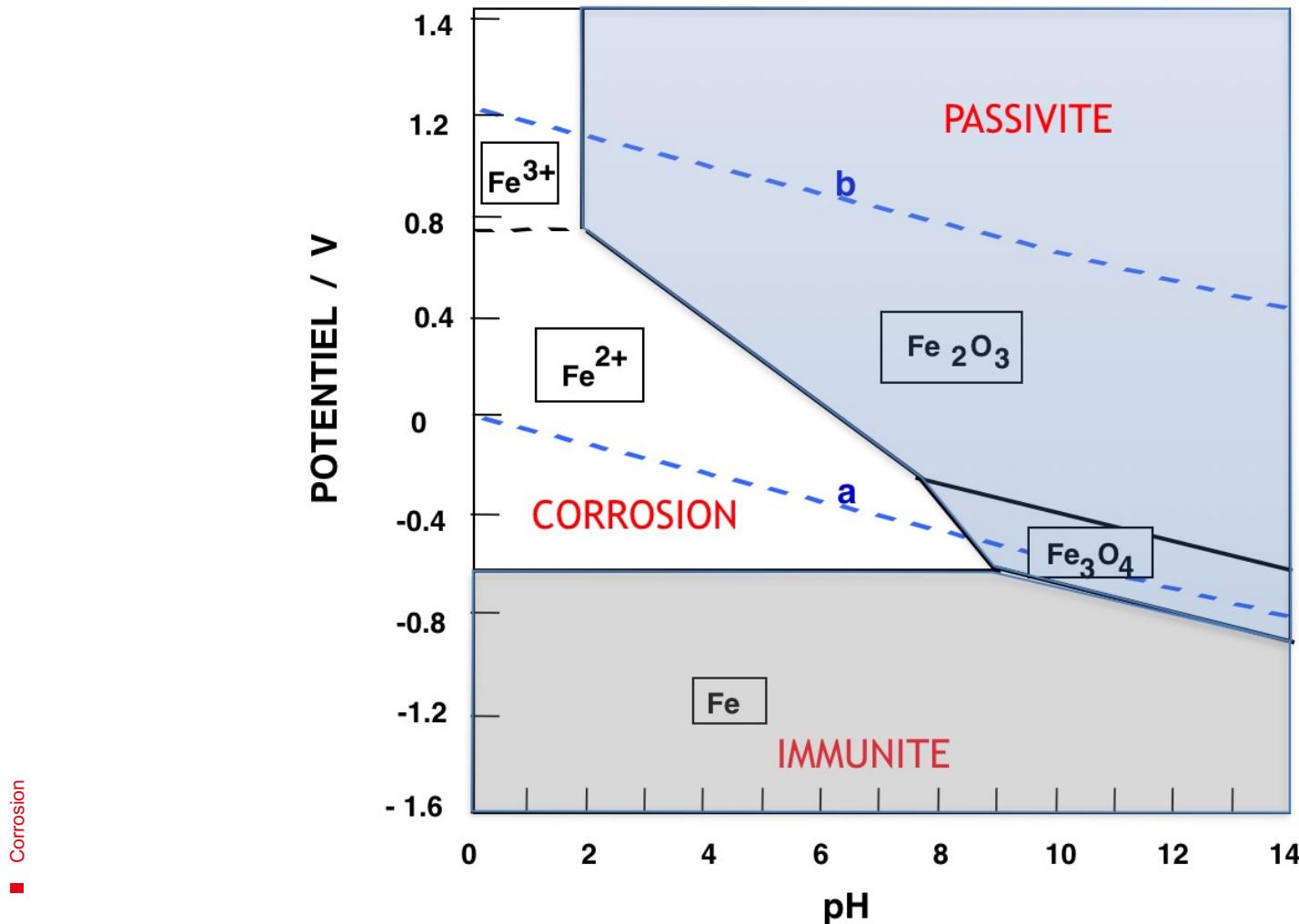
Diagramme potentiel-pH de l'aluminium



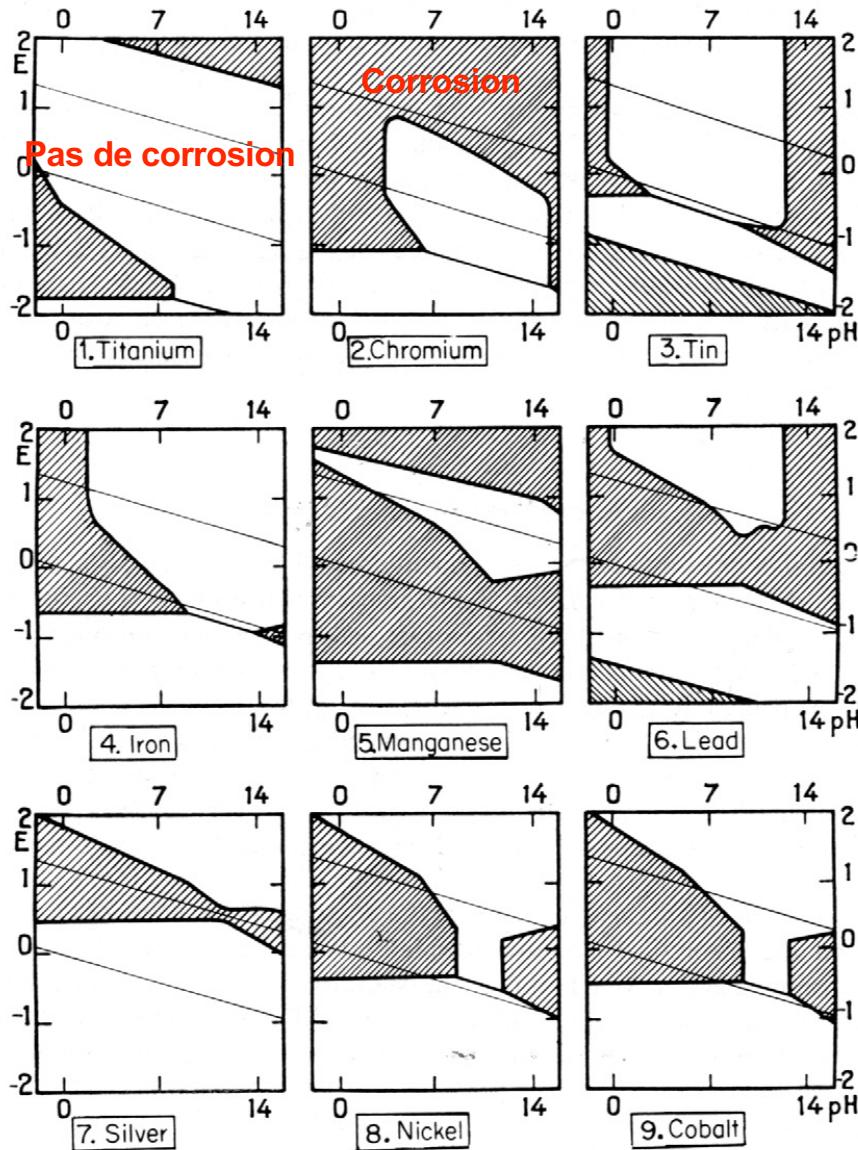
- Sous forme Al (immunité), le métal est insensible à la corrosion.
- Sous forme d'hydroxyde Al(OH)_3 , il y a présence d'un film passif qui protège le métal de la corrosion (domaine passif).
- Sous formes Al^{3+} et Al(OH)_4^- (domaine active), le métal corrode.

On a $c = 10^{-6} \text{ mol/l}$ à 25°C .

Diagramme de Pourbaix du Fer



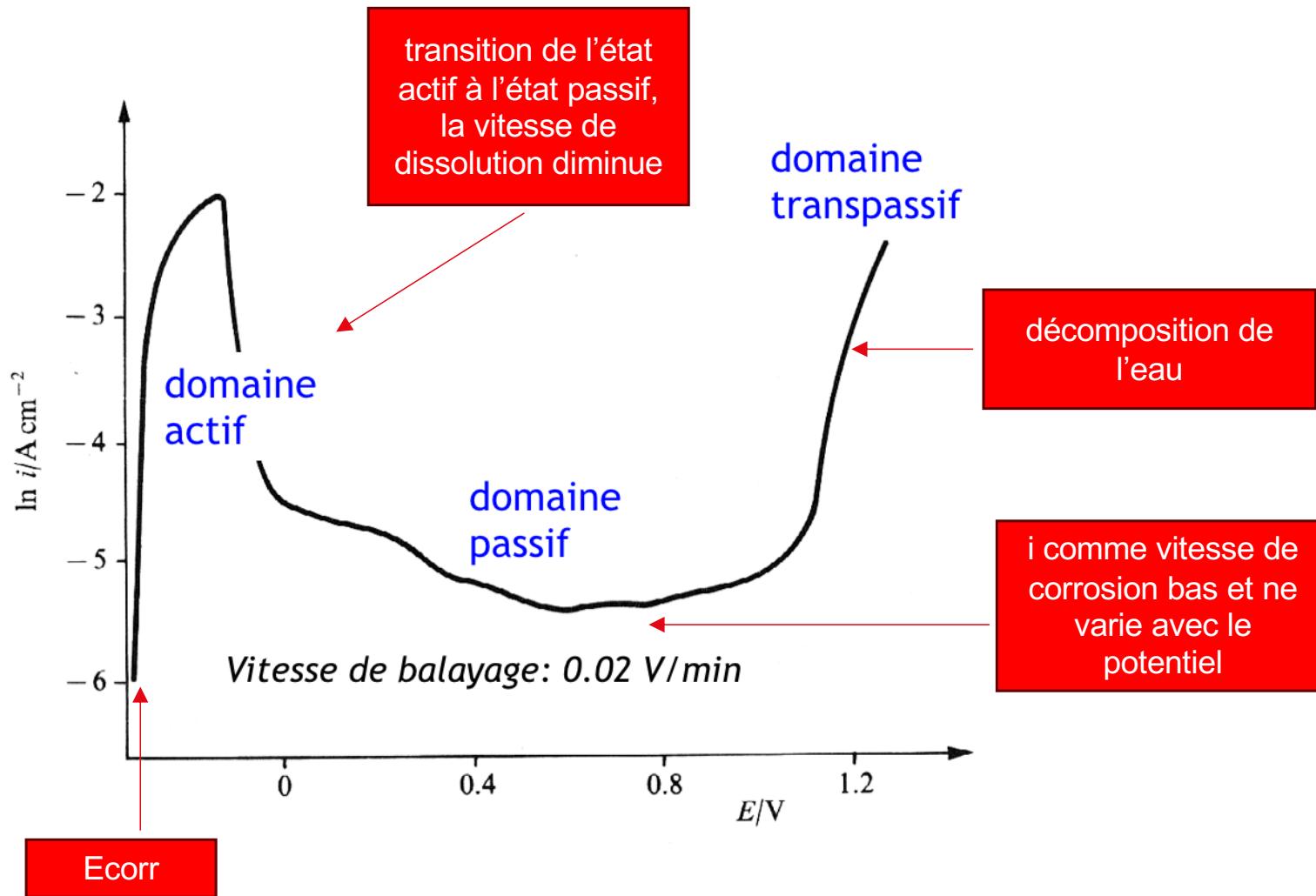
Corrosion



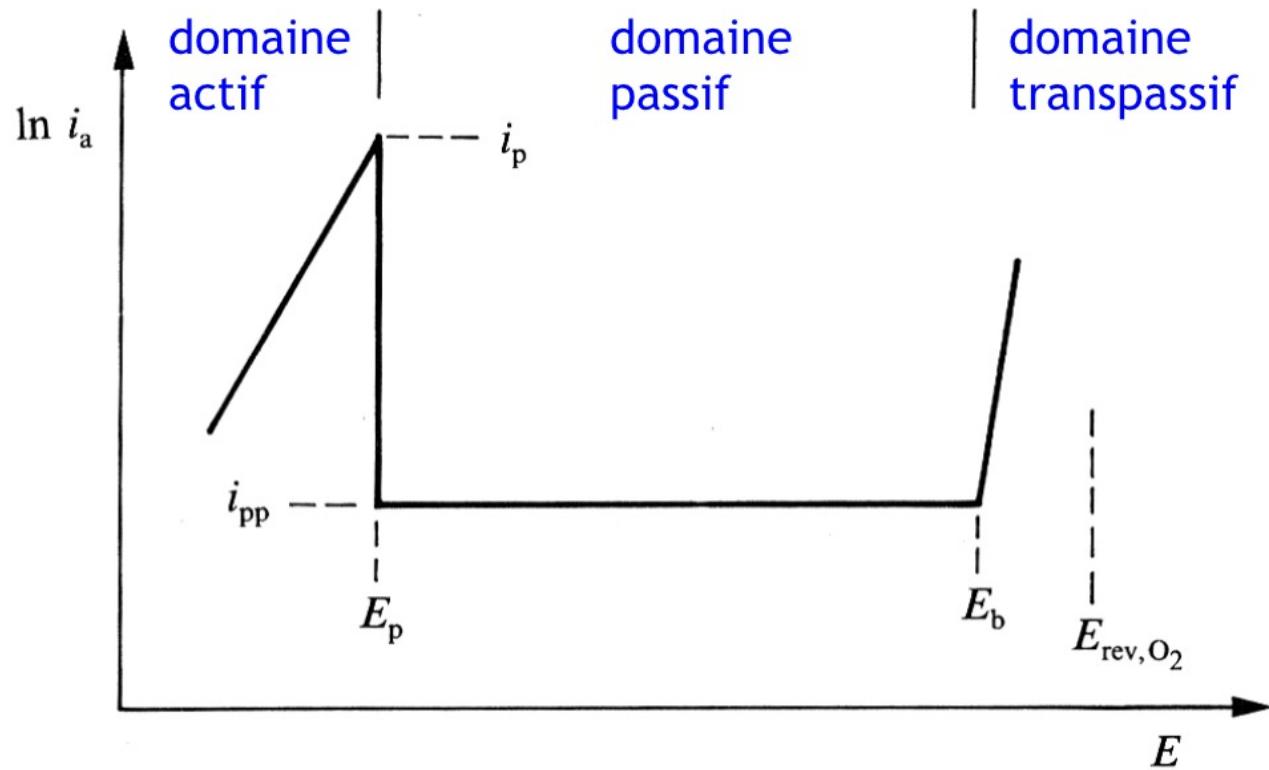
- Diagrammes de Pourbaix avec zones de risque de corrosion pour différents métaux.

1. Etat passif et actif des métaux
2. **Courbes de polarisation des métaux passifs:**
 - Comportement anodique et paramètres critiques
 - Influence de la cinétique cathodique
 - Passivité instable
 - Critères pour la passivité spontanée
3. Le potentiel de passivation: facteurs critiques
4. Le courant de passivation: facteurs critiques
5. Dépassivation anodique
 - Dissolution uniforme par oxydation du film passif
 - Dissolution locale par piqûration en présence de ions agressifs

Courbe de polarisation d'un alliage Fe-17Cr dans 0.5M H_2SO_4



Courbe de polarisation anodique d'un métal passivant



E_p : potentiel de passivation

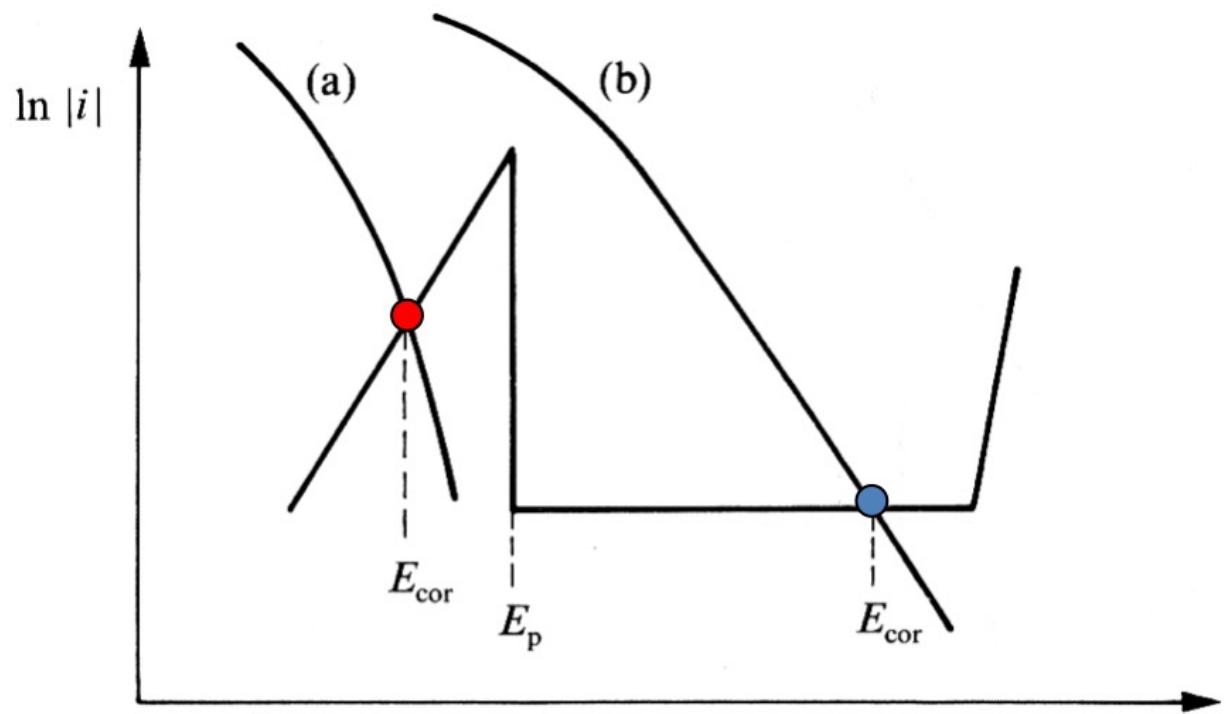
E_b : potentiel de rupture ou transpassif

i_p : densité de courant de passivation

i_{pp} : densité de courant passif

- La densité de courant passif i_{pp} caractérise la vitesse de dissolution du métal passif.
- Au dessus du potentiel de rupture E_b différents phénomènes peuvent intervenir:
 - corrosion par piqûres si présence de ions agressifs tels que chlorures.
 - oxydation du film passif par formation de ions solubles (ex Cr^{3+} insoluble, Cr^{6+} soluble)
 - Oxydation de l'eau

EPFL Influence de la réaction partielle cathodique sur le potentiel de corrosion

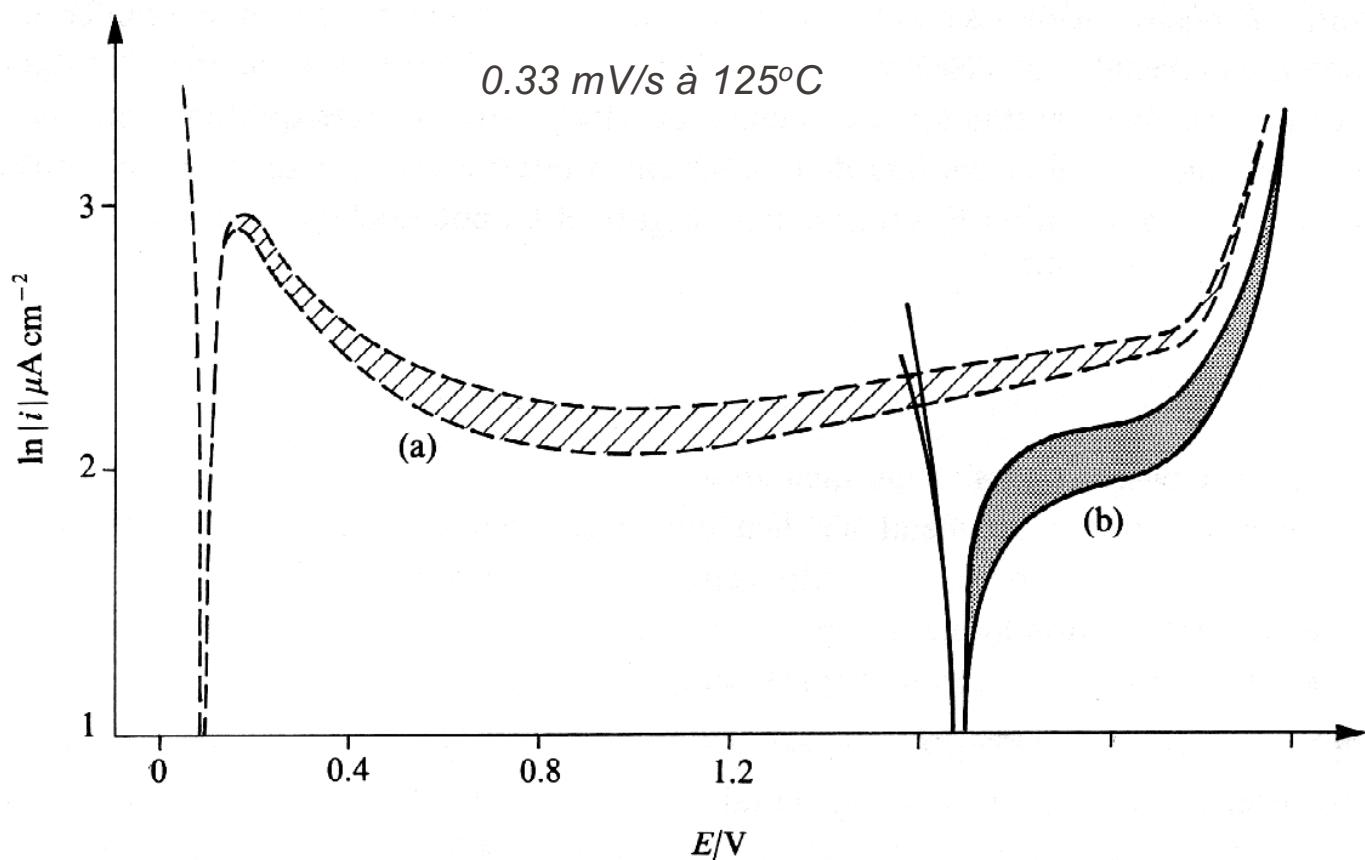


- Dans un milieu peu oxydant (a), le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif. Pour passer le métal, il faut lui imposer un potentiel anodique supérieur à E_p en le branchant comme anode dans une cellule électrochimique (**passivation imposée/anodique**).
- Dans un milieu oxydant (b), l'oxydant provoque une **passivation spontanée/chimique** du métal dès qu'il est immergé dans l'électrolyte.

a) ● Faible pouvoir oxydant: le métal est actif et corrode.

b) ● Fort pouvoir oxydant: le métal est passif.

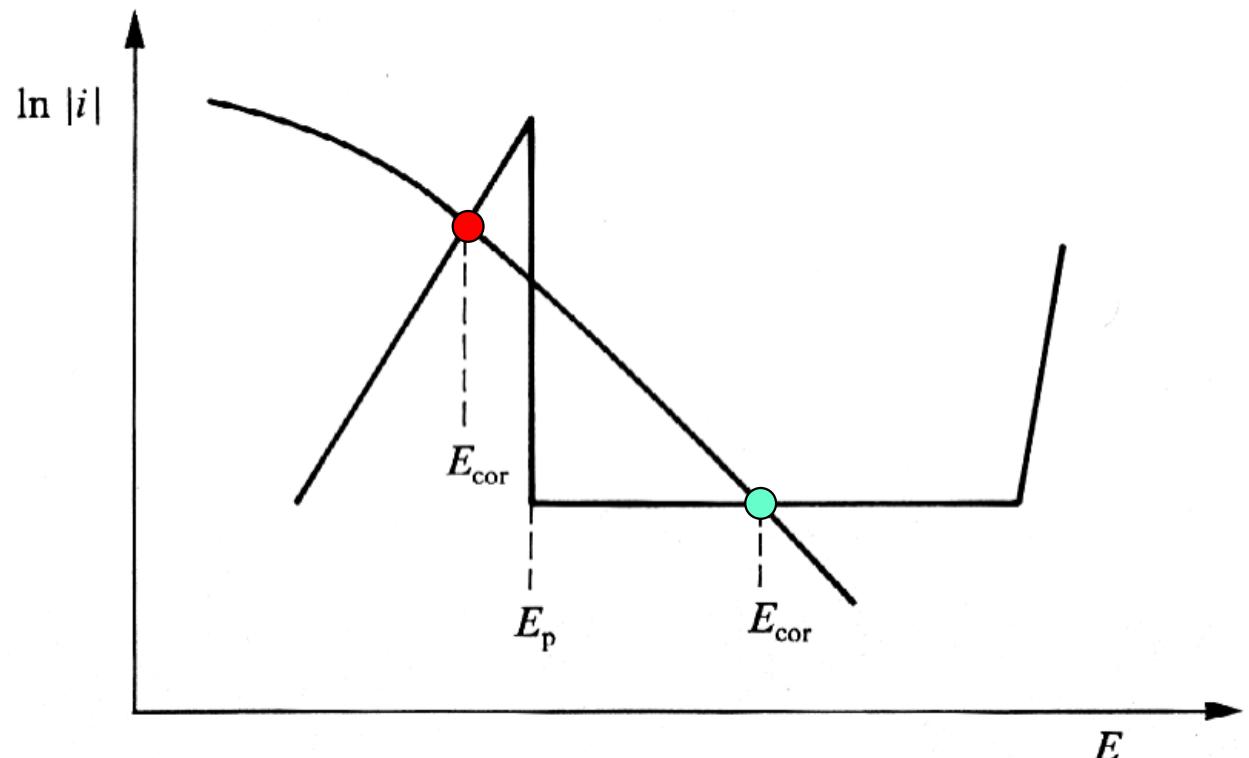
EPFL Courbe de polarisation anodique d'un alliage Fe-66Ni-16Mo dans 50% de H_2SO_4 en absence (a) et en présence (b) de 42g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$



- En l'absence d'oxydant Fe^{3+} , le potentiel de corrosion se trouve dans le domaine actif, alors qu'en sa présence, il se trouve dans le domaine passif.

La présence de l'oxydant Fe^{3+} déplace le potentiel de corrosion du domaine actif au domaine passif.

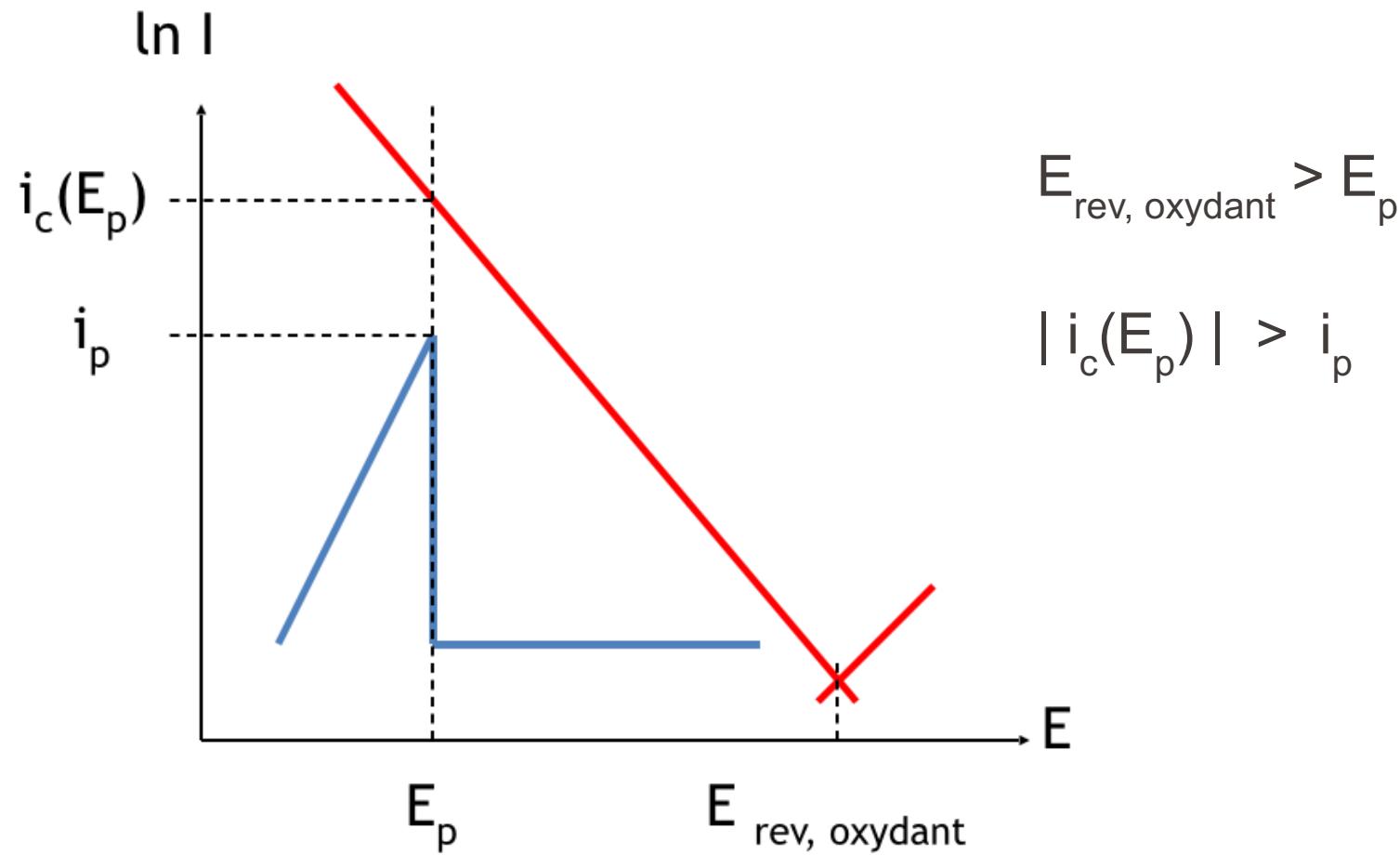
Passivité instable



Corr

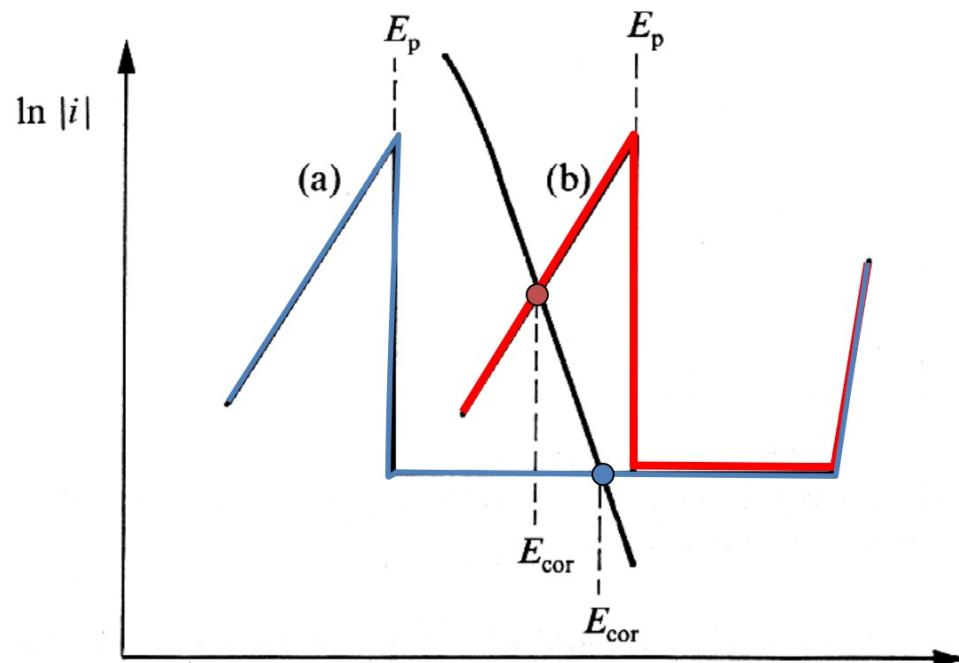
- Sous certaines conditions, les courbes de courants partiels anodique et cathodique s'intersectent en deux endroits, le potentiel de corrosion peut alors se situer dans le domaine passif ou le domaine actif, selon le pré-traitement de la surface.
- Une surface préalablement activée restera active.
- Une surface préalablement passivée conservera sa passivité pour un temps indéterminé (un simple rayure peut faire basculer l'état en actif) . Ce cas correspond à une **passivité instable**

Critères pour passivité spontanée stable



1. Etat passif et actif des métaux
2. Courbes de polarisation des métaux passifs:
 - Comportement anodique et paramètres critiques
 - Influence de la cinétique cathodique
 - Passivité instable
 - Critères pour la passivité spontanée
- 3. Le potentiel de passivation: facteurs critiques**
4. Le courant de passivation: facteurs critiques
5. Dépassivation anodique
 - Dissolution uniforme par oxydation du film passif
 - Dissolution locale par piqûration en présence de ions agressifs

Influence de la valeur du potentiel de passivation sur le potentiel de corrosion



- Un faible potentiel de passivation facilite la passivation chimique dans un milieu faiblement oxydant.
- Le métal a) possède un potentiel de passivation inférieur à celui du métal b).
- Le potentiel de corrosion du métal a) se situe dans le domaine passif, il résiste donc mieux à la corrosion que le métal b), dont le potentiel de corrosion est dans le domaine actif.

Influence de la valeur du potentiel de passivation sur le potentiel de corrosion

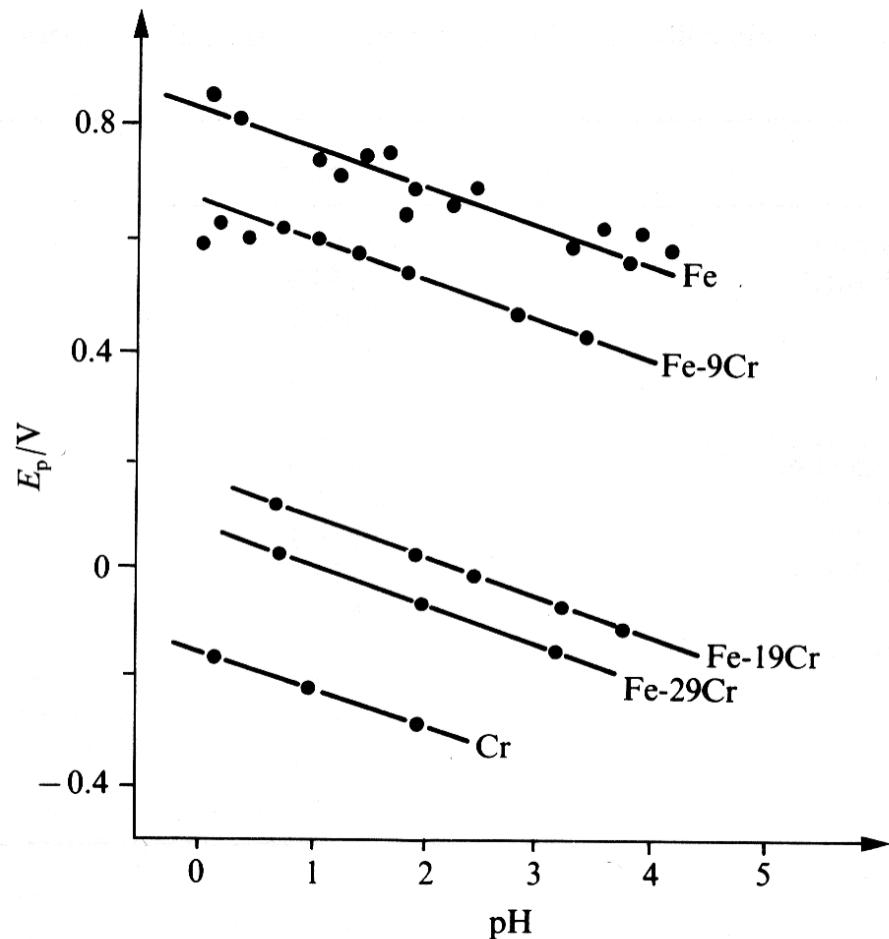
Exemple:



Oxyde	$\Delta G^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	E°/V
Ti ₂ O ₃ (hydraté)	−1388	−1.169
Al ₂ O ₃ (gibbsite)	−1154.9	−0.766
Ta ₂ O ₅	−1912.1	−0.753
Cr ₂ O ₃	−1058	−0.599
ZnO	−318.3	−0.420
MoO ₂	−533	−0.152
Fe ₃ O ₄ (magnétite)	−1016.5	−0.087
Fe ₂ O ₃ (hématite)	−742.2	−0.053
FeO (wustite)	−246.14	−0.041
NiO (anhydre)	−216	0.110
MoO ₃	−688	0.075
PbO (hydraté,hexagonal)	−183.7	0.277
CrO ₃	−510	0.348
Pb ₃ O ₄	−616.2	0.431
Cu ₂ O	−148.1	0.462
CuO	−134	0.535

- Les oxydes des métaux peu nobles possèdent un potentiel standard de formation bas et se passivent spontanément en présence d'eau.

Influence du pH sur la valeur du potentiel de passivation d'alliages Fe-Cr



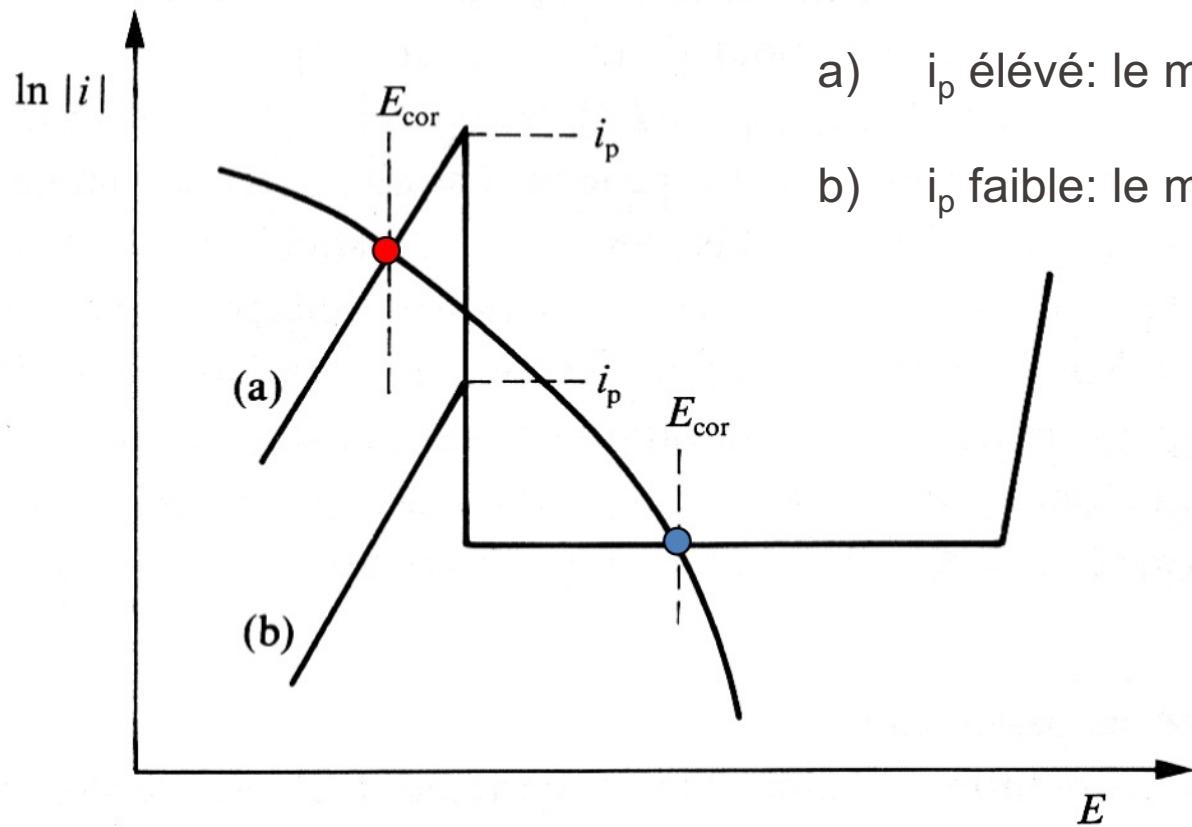
$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln (c_{H^+})^n$$

$$E_{rev,25^\circ C} = E^0 - 0.059 \text{ pH}$$

- L'équation de Nernst décrit bien la dépendance de E_p du pH.
- Cependant, les potentiels de passivation réels sont plus élevés que les valeurs thermodynamiques

1. Etat passif et actif des métaux
2. Courbes de polarisation des métaux passifs:
 - Comportement anodique et paramètres critiques
 - Influence de la cinétique cathodique
 - Passivité instable
 - Critères pour la passivité spontanée
3. Le potentiel de passivation: facteurs critiques
- 4. Le courant de passivation: facteurs critiques**
5. Dépassivation anodique
 - Dissolution uniforme par oxydation du film passif
 - Dissolution locale par piqûration en présence de ions agressifs

Influence de la densité de courant de passivation sur la valeur du potentiel de corrosion



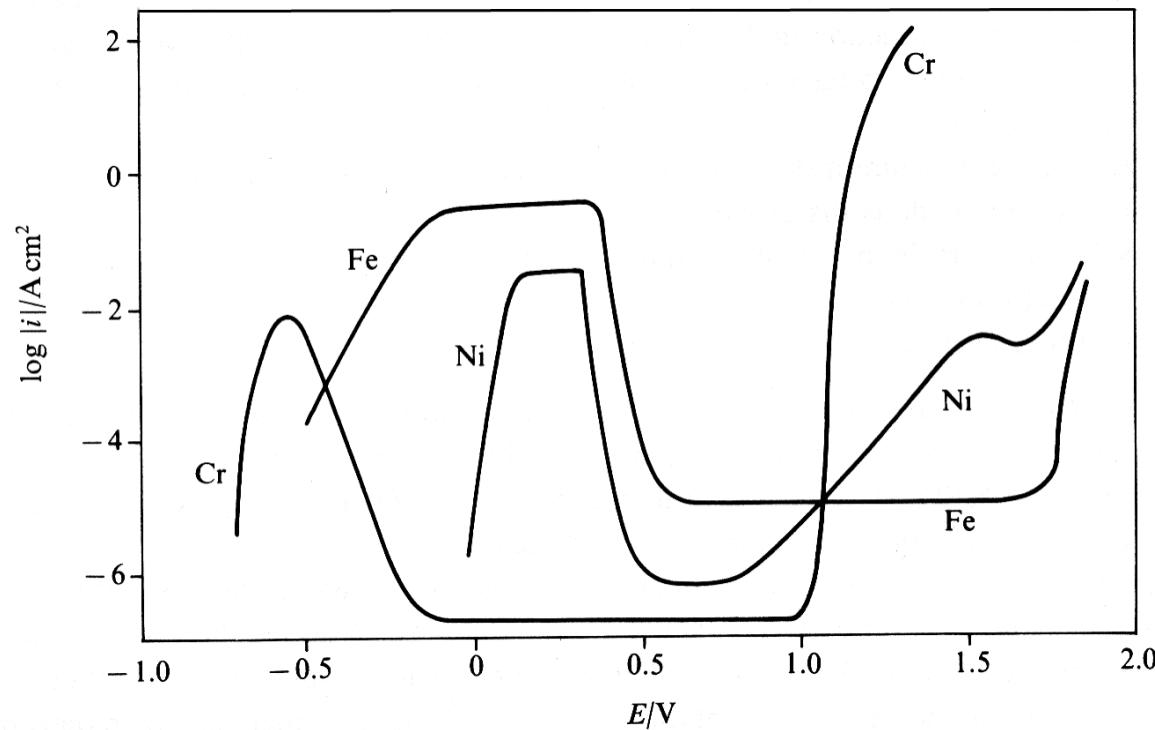
a) i_p élevé: le métal est spontanément actif et corrode.

b) i_p faible: le métal est spontanément passif.

- Pour une i_p élevée, le potentiel de corrosion peut se situer dans les domaines actif ou passif et la passivité est instable.

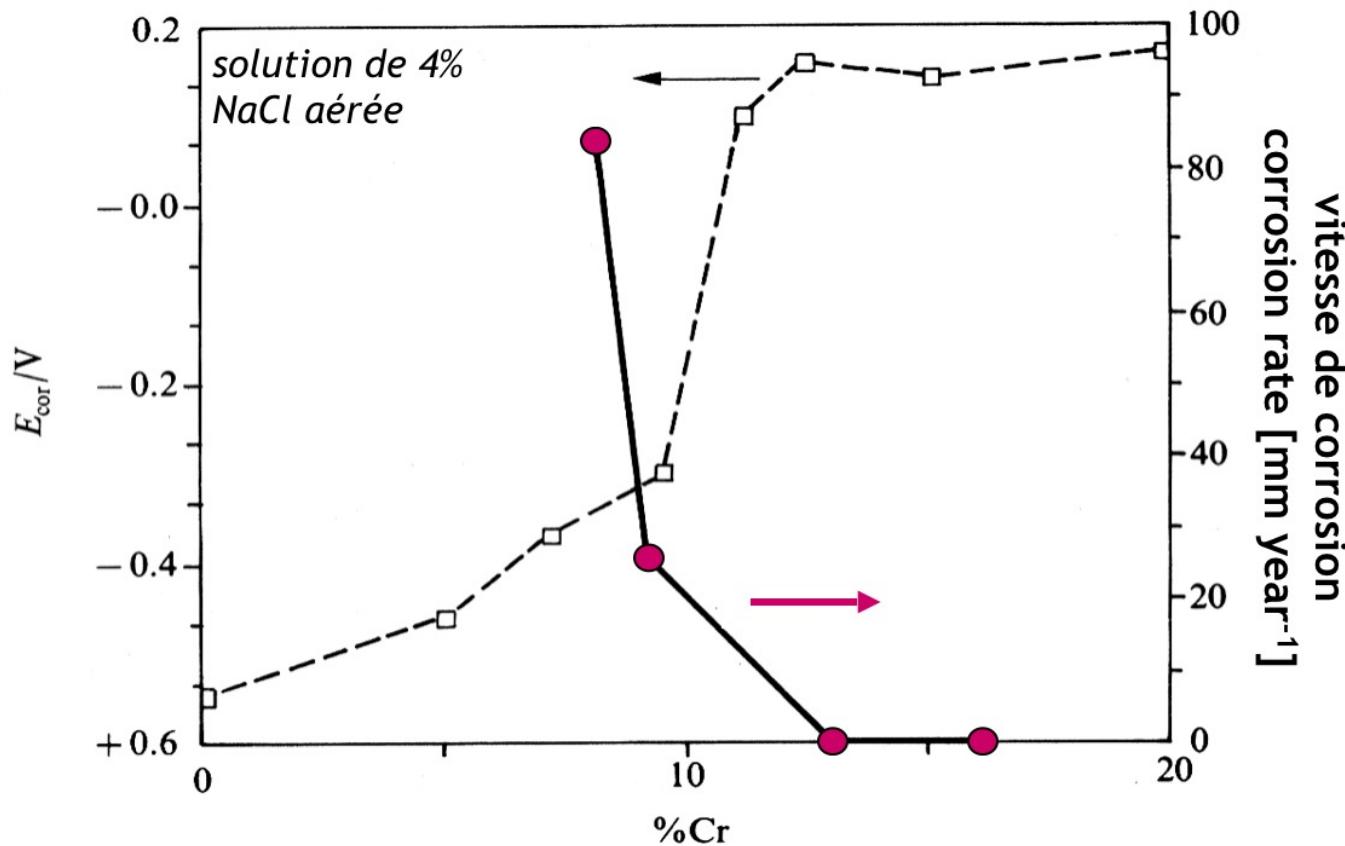
- Pour une i_p faible, la passivité est stable et la vitesse de corrosion est faible

Courbes de polarisation anodiques du fer, du nickel et du chrome dans 0.5M de H_2SO_4



- Le chrome est plus facilement passivé que le fer, donc en ajoutant du chrome au fer, on diminue la densité de courant de passivation, de même que le potentiel de passivation.
- Si on ajoute plus de 12-13% de chrome, l'acier devient « inoxydable » c'est à dire qu'il passive spontanément au contact de l'eau aérée et ne rouille pas.

Potentiel et vitesse de corrosion de différents alliages Fe-Cr en fonction de la teneur en chrome

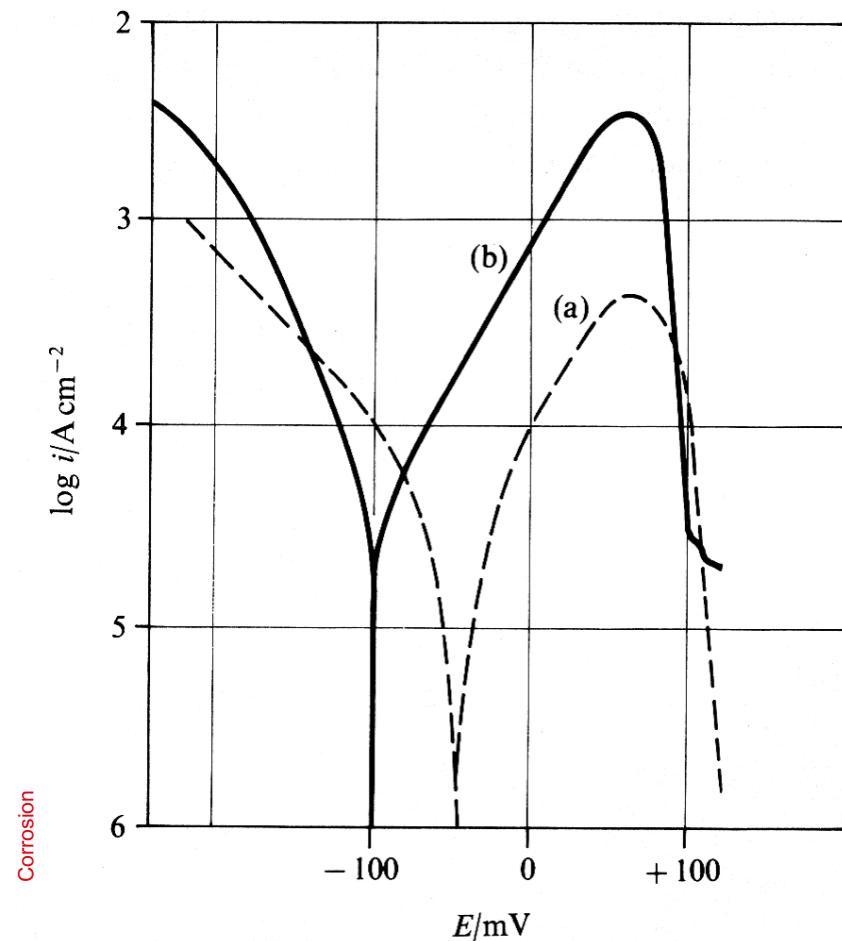


- Dès 8-10% en Cr le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus élevées (passivation) et la vitesse de corrosion diminue.

Facteurs qui déterminent la densité de courant de passivation

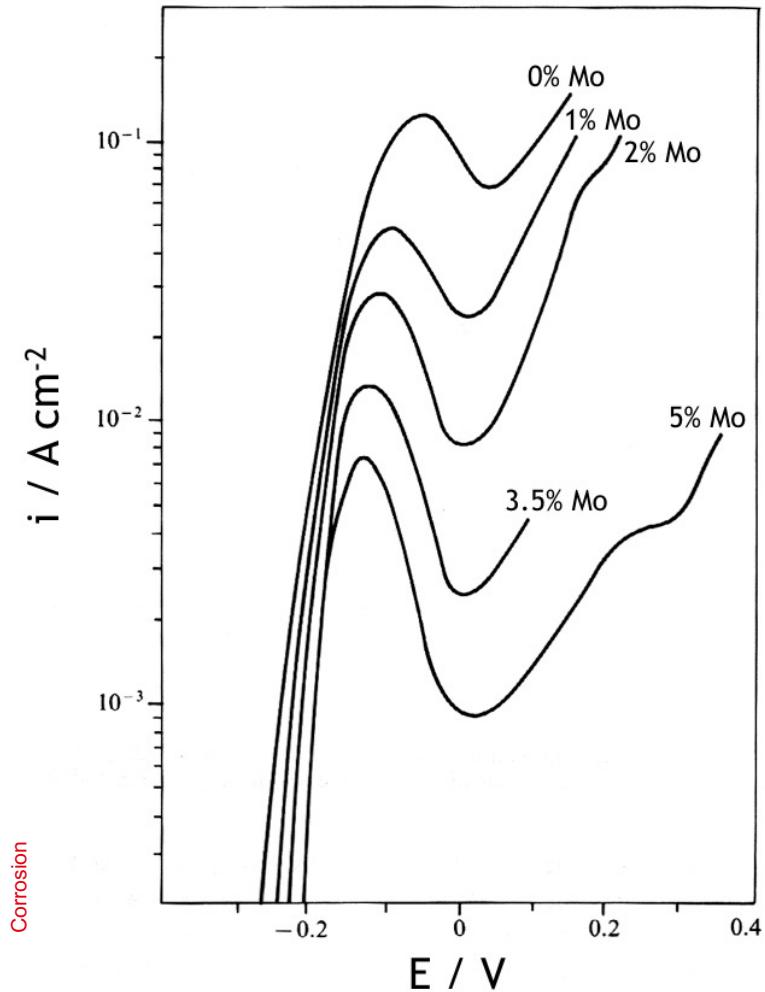
- la cinétique de la dissolution active
- le transport de masse des produits de dissolution
- le pH du milieu
- la teneur en eau du milieu

Courbes de polarisation d'un alliage nickel (Inconel 690) en milieu acide en absence (a) et présence (b) de H_2S



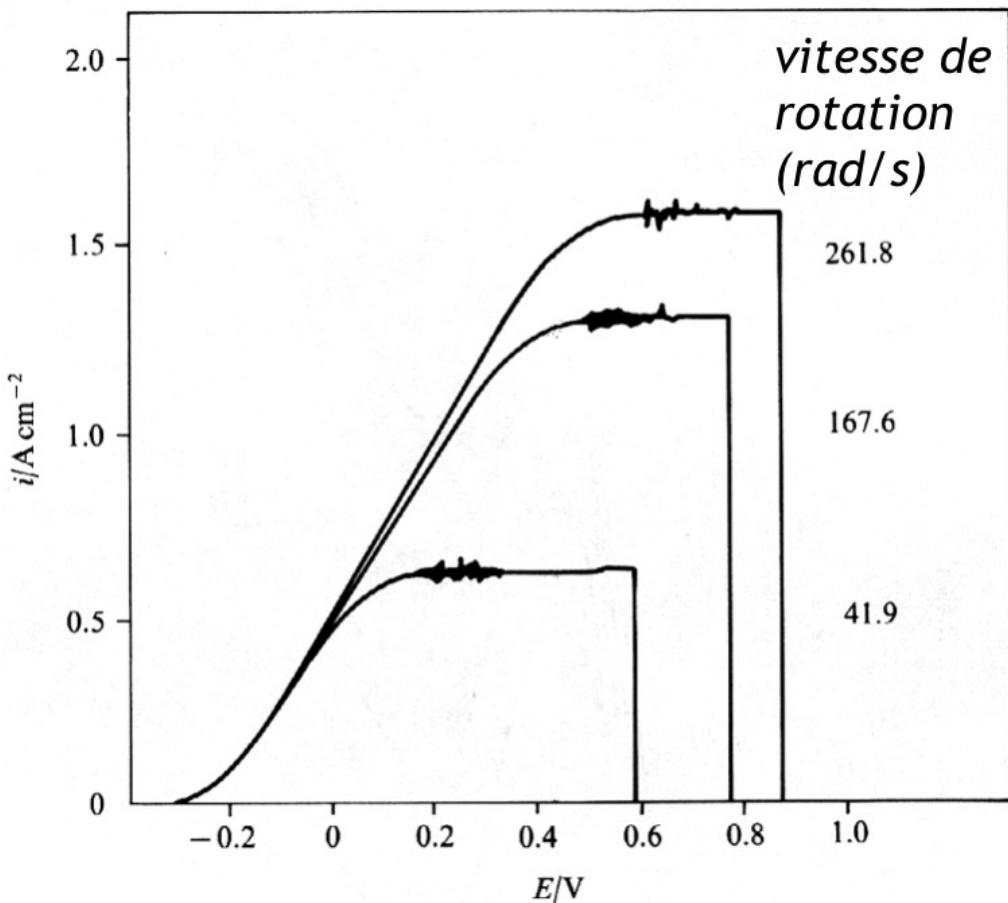
- Les ions HS^- et S^{2-} -(b) favorisent la dissolution du Nickel, déplacent la droite de Tafel anodique vers des valeurs de i plus élevées et augmentent donc la densité de courant de passivation, qui est alors plus difficile à atteindre.

Courbes de polarisation anodiques d'alliages Fe-13Cr-xMo dans 1M de HCl



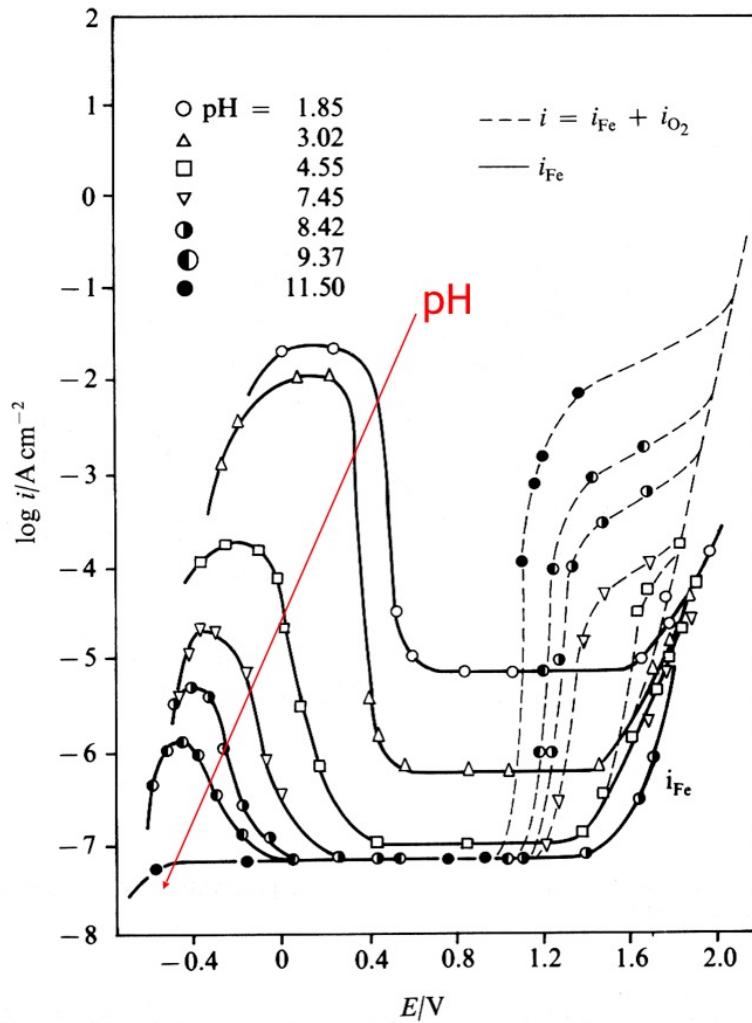
- L'ajout de faibles quantités d'éléments d'alliages comme le Molybdène dans les aciers inoxydables inhibent la dissolution anodique. Cet ajout diminue la densité de courant de passivation des alliages de Fe-Cr et facilite la passivation.

Courbes de polarisation anodiques du fer dans 1M H_2SO_4 , mesurées avec une électrode à disque tournant



- Une forte présence d'ions Fe^{2+} entraîne la précipitation d'un film de sulfate de fer à la surface de l'électrode. A ce stade, la dissolution est limitée par la vitesse de dissolution du film de sel (plateau de courant).
- La vitesse de dissolution du film de sel est elle-même limitée par le transport de masse, et augmente avec la vitesse de rotation

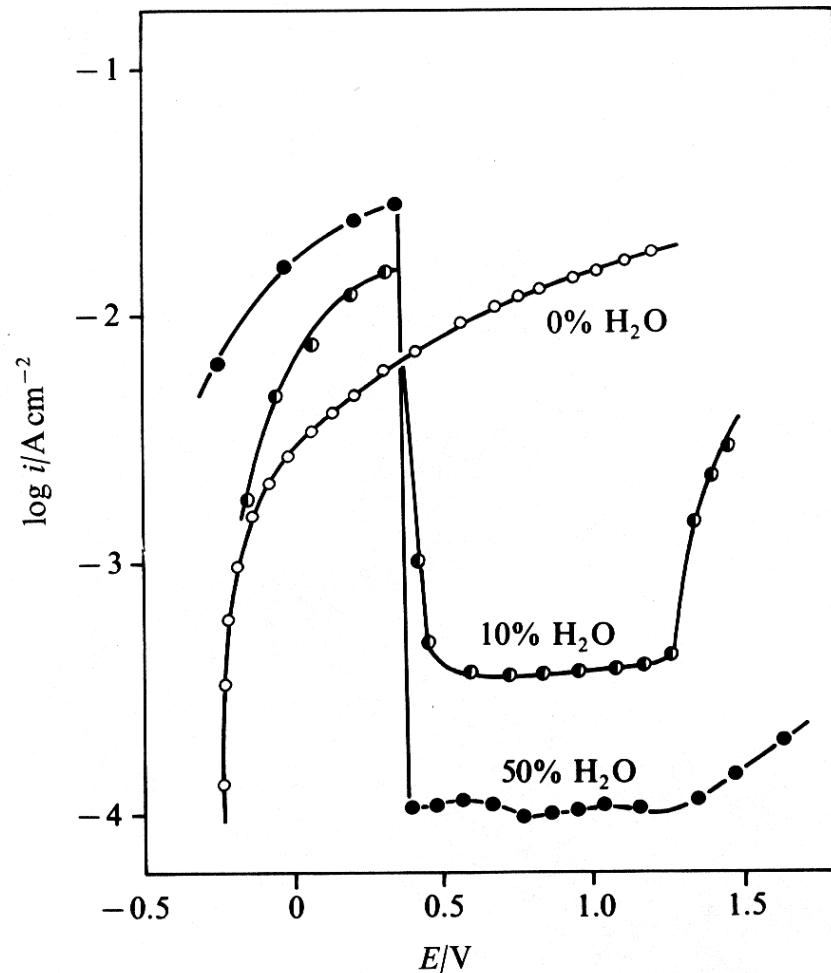
Influence du pH sur le comportement à la passivation du Fe



Densité de courant anodique partielle de la dissolution du fer, mesurée dans des solutions phosphates 0.15M de différents pH

- Les courbes continues correspondent à la dissolution du Fe.
- L'augmentation du pH facilite la passivation du fer, ce en diminuant le potentiel et le courant de passivation.

Influence de la teneur en eau de l'électrolyte sur la passivation du fer dans un mélange acide acétique-acétate de sodium

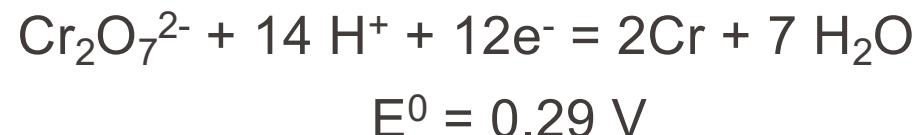
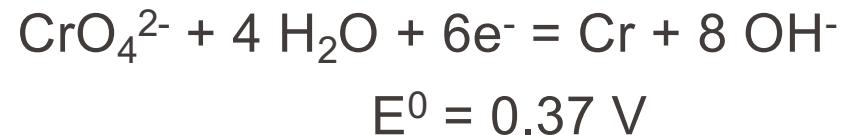


- La passivation n'apparaît qu'en présence d'eau, composé nécessaire à la formation de l'oxyde constituant le film passif.

1. Etat passif et actif des métaux
2. Courbes de polarisation des métaux passifs:
 - Comportement anodique et paramètres critiques
 - Influence de la cinétique cathodique
 - Passivité instable
 - Critères pour la passivité spontanée
3. Le potentiel de passivation: facteurs critiques
4. Le courant de passivation: facteurs critiques
- 5. Dépassivation anodique**
 - Dissolution uniforme par oxydation du film passif
 - Dissolution locale par piqûration en présence de ions agressifs

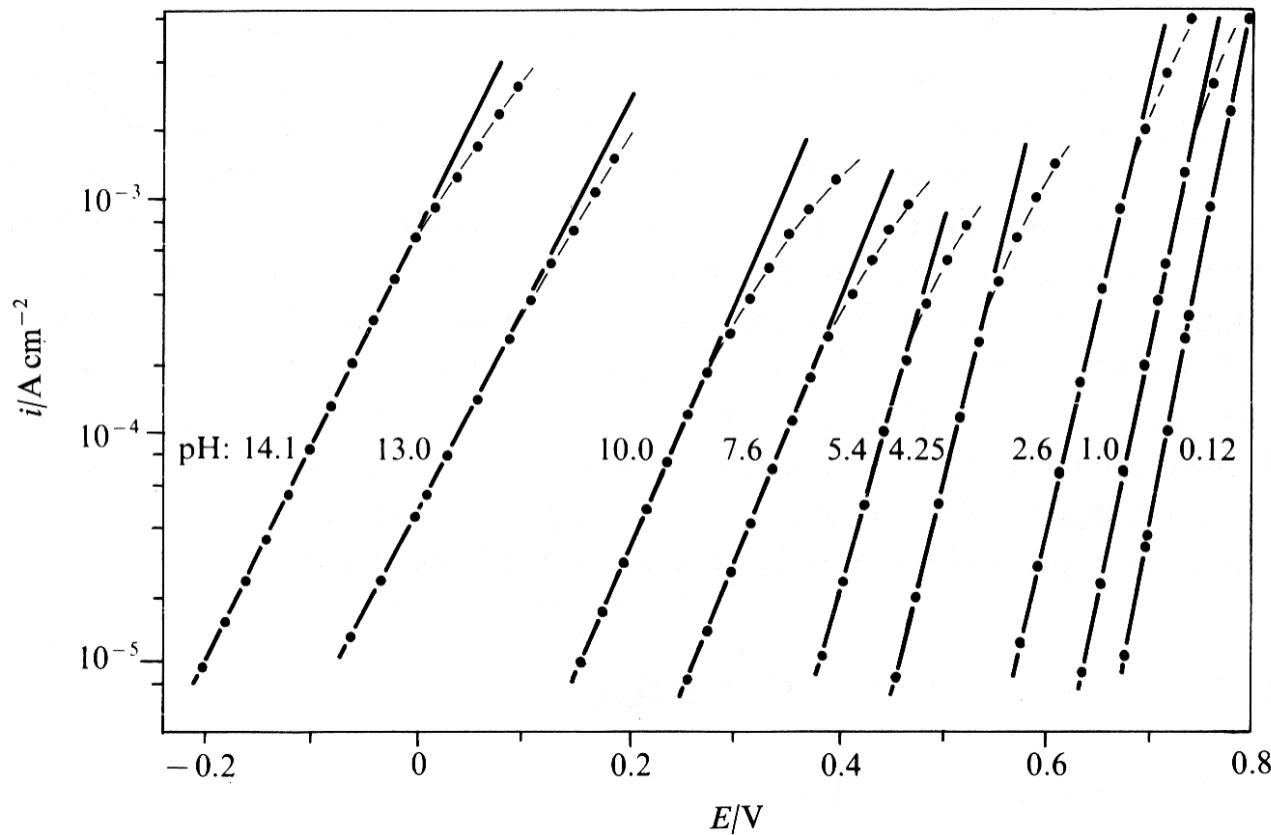
Dissolution uniforme par oxydation du film passif

- Exemple: Le Chrome Cr (Mo,W)



- Parfois, l'état d'oxydation varie avec le potentiel.
- Pour des potentiels élevés, le chrome ne forme plus de l'oxyde de chrome Cr^{3+} (insoluble, passivant) mais de l'oxyde de chrome Cr^{6+} soluble et non passivant.

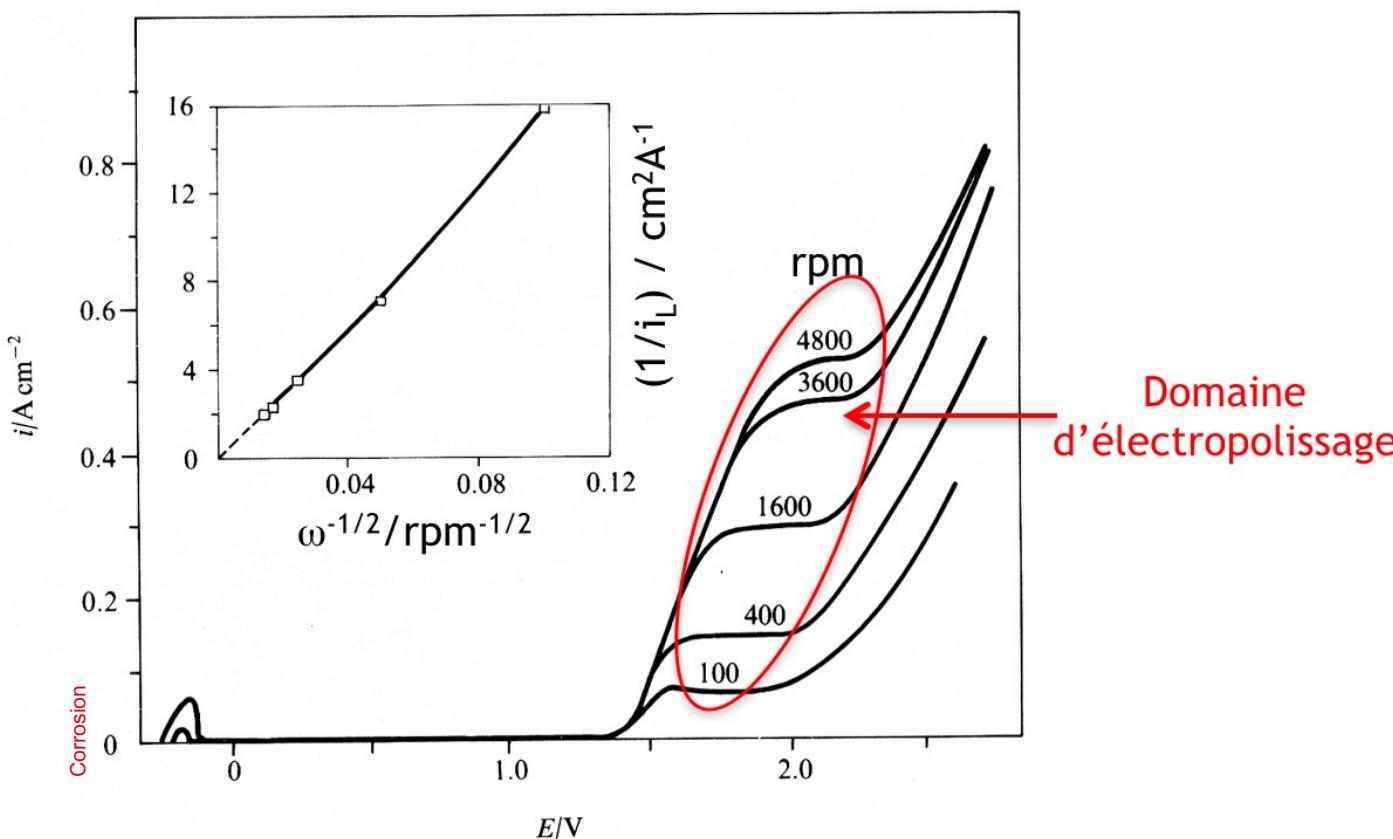
Courbes de polarisation du Cr dans le domaine transpassif pour différents pH



- Le début de la transpassivité (fin de la passivité) du chrome (et donc des aciers inoxydables) dépend fortement du pH, car le potentiel réversible dépend du pH.

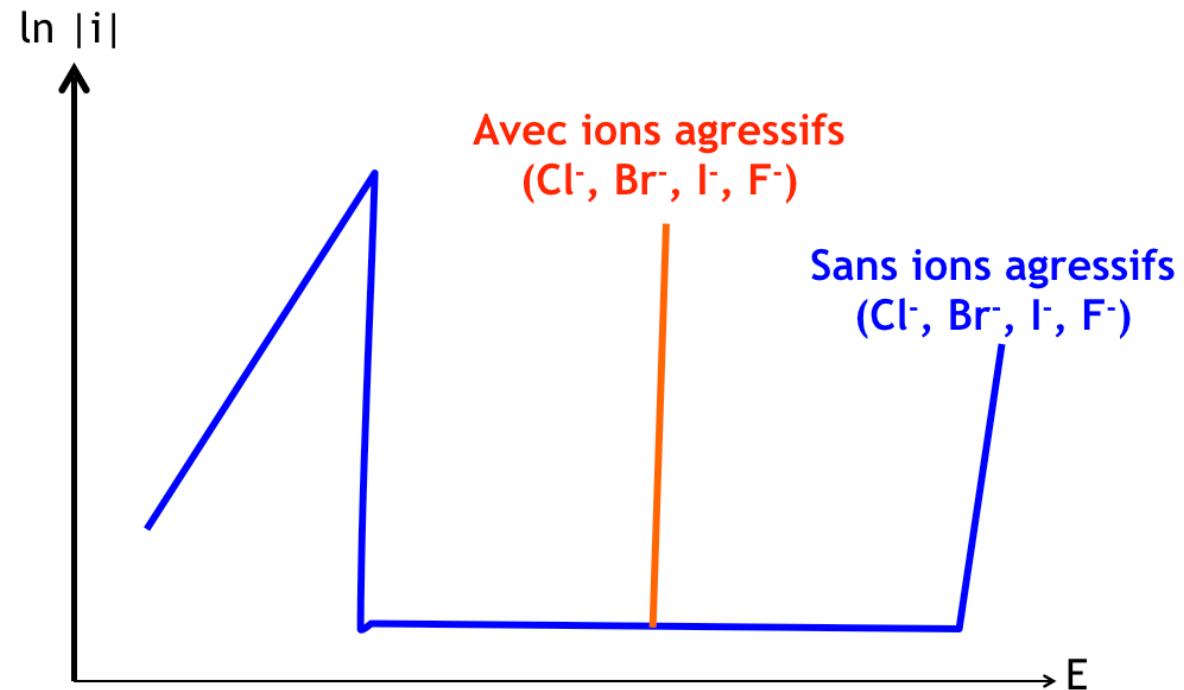
Courbes de polarisation d'un alliage Fe-13Cr dans un électrolyte d'électropolissage mesurées sur une électrode à disque tournant

Solution de 65% H_3PO_4 + 20% H_2SO_4 à 70°C



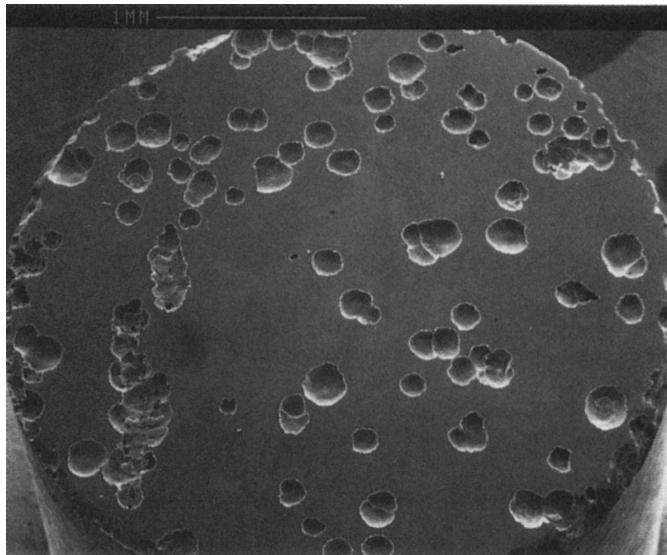
- Le domaine transpassif montre des plateaux de courant limite dont la hauteur dépend de la vitesse de rotation du disque tournant.
- La dissolution de l'oxyde de chrome Cr^{6+} et donc la densité de courant anodique est uniquement limitée par le transport de masse, ce qui permet l'électropolissage (procédé de finition).

Diagramme d'Evans d'un métal passivable sensible à la piqûration

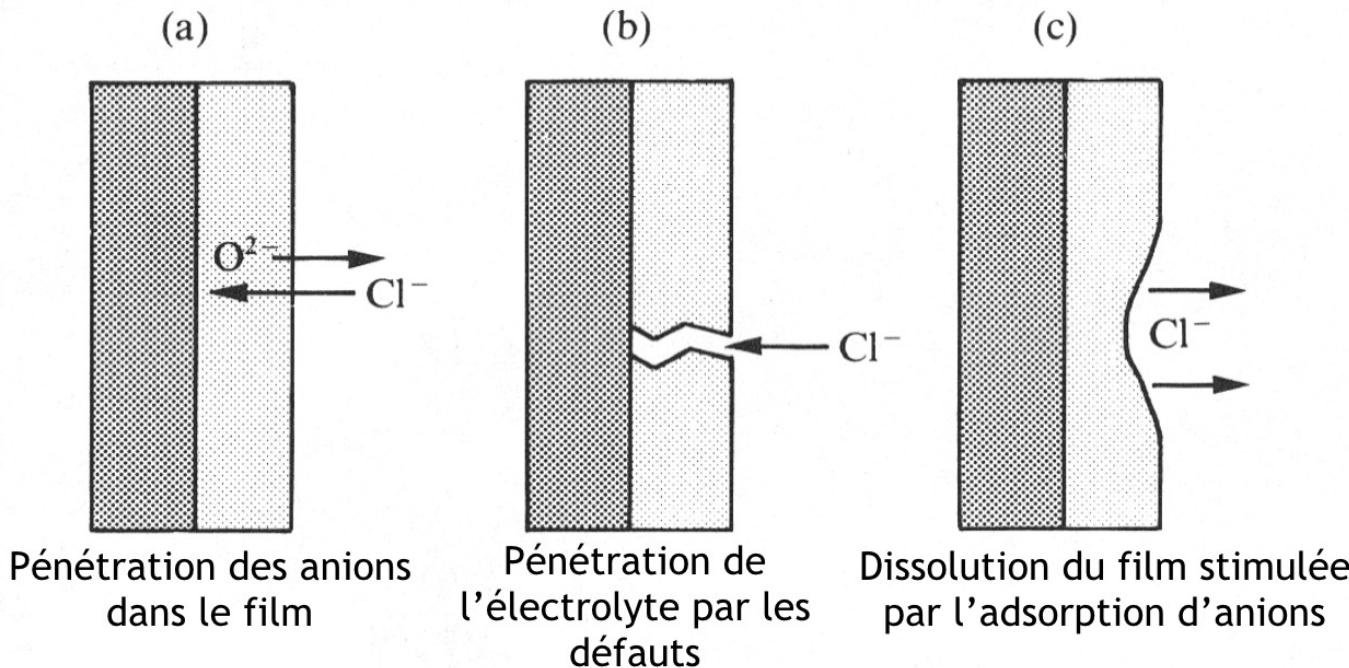


- La présence d'ions agressifs peut anticiper le début de la transpassivité (fin de la passivité).

Surface d'un alliage Fe-24Cr polarisée dans 1M HCl au-delà du potentiel de piqûre



- La piqûration se manifeste par l'apparition d'une corrosion localisée (pittings) à différents endroits de la surface passive.
- Elle se produit lorsque les métaux perdent leur passivité au-dessus d'un certain potentiel, appelé potentiel de piqûre E_b .



On retient trois mécanismes pour expliquer la piqûration:

- a) Sous l'effet du champ électrique, les anions agressifs pénètrent dans le film passif en échangeant des positions du réseau cristallin avec les ions oxygène.
- b) Des défauts tels que les pores permettent à l'électrolyte d'accéder directement à l'interface métal-film, ce qui correspond à une dissolution locale et rapide du métal.
- c) Lorsque des ions chlorures s'adsorbent à la surface d'une électrode passivée, il en résulte une dissolution accélérée du film passif.

Question

Pour un système de refroidissement on utilise un alliage passif (réaction cathodique: réduction de l'oxygène limitée par le transport de masse). Pour réduire ultérieurement la vitesse de corrosion on vous propose de diminuer progressivement la teneur en oxygène du milieu.

Comment jugez vous cette proposition ?

Justifiez votre réponse à l'aide des diagrammes d'Evans.