LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon deux processus qui caractérisent chacun un type de corrosion :

- **la corrosion chimique** : il s'agit de la corrosion par les gaz (dite corrosion sèche) et par les liquides non électrolytes (métal liquide ou solution non aqueuse). Le métal est attaqué avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même.

- **la corrosion électrochimique** : elle se produit dans le cas de la corrosion par des solution aqueuses (acides par exemple) ou des sels fondus susceptibles de faire intervenir le passage d'un courant électrique par déplacement d'ions.
La corrosion des métaux par l'air humide (corrosion atmosphérique) est un phénomène électrochimique car le processus de corrosion est localisé dans une mince pellicule liquide formé par condensation de l'humidité de l'air.

I - MECANISME DE LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE

Il est maintenant bien établi que la surface d'un métal M, de valence Z qui se corrode est le siège de deux réactions simultanées (figure 1, a)

- la réaction anodique de dissolution du métal

$$M \rightarrow M^{Z+} + Ze^- \qquad (1)$$

Cette équation représente la corrosion (destruction du réseau métallique) du métal M se dissolvant à l'état d'ion M^{Z+} et libérant Z électrons. Quand un alliage est attaqué, il peut y avoir autant de réactions anodiques que de composants métalliques.

- la réaction cathodique de réduction :

$$Ox^{n+} + ne^- \rightarrow Red. \qquad (2)$$

Ox^{n+} représente une espèce chimique contenue dans la solution et susceptible de se réduire.

Comme exemples de réactions cathodiques de corrosion, en milieu acide, citons :

- la réduction des protons :

$$2\,H^+ + 2e^- \rightarrow 2\,H$$

- la réduction de l'oxygène dissous dans la solution :

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$$

- la réduction d'un ion métallique à une valence inférieure, par exemple :

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

Les débits d'électrons mis en jeu dans les réaction (1) et (2) sont représentés par les intensités électriques i_A (courant anodique, positif par convention) et i_K (courant cathodique, négatif par convention) par unité de surface.

En corrosion naturelle (c'est-à-dire sans apport de courant extérieur), les courants i_A et i_K doivent être égaux en valeur absolue : $i_A = - i_K$ ou encore $i_A + i_K = 0$. En effet, comme il ne peut y avoir accumulation de charges électriques dans une partie d'un conducteur, les électrons produits par la réaction (1) sont immédiatement consommés selon la réaction (2).

L'intensité du courant de corrosion i_C est $i_C = i_A = |i_K|$. Cette grandeur traduit l'agressivité du milieu vis-à-vis du métal considéré : ce dernier est d'autant plus résistant que l'intensité est faible. Lorsque plusieurs réactions cathodiques se superposent, il en résulte une augmentation de la corrosion (fig. 1b). Si le métal est traversé par un courant I fourni par une source extérieure, on aura par suite de la conservation de l'électricité :

$$I = i_A + i_K$$

II - COURBES DE POLARISATION

Comme toutes les réactions électrochimiques, les réactions (1) et (2) admettent chacune un potentiel d'équilibre :

E_A ($i_A = 0$) pour la réaction anodique

E_K ($i_K = 0$) pour la réaction cathodique

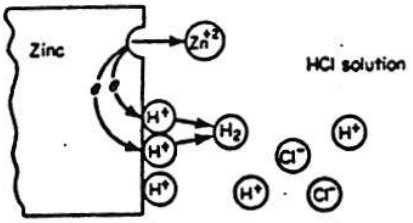
A) Réaction élémentaire cathodique

Le potentiel d'équilibre E_K est le potentiel que prend une électrode métallique inattaquable dans une solution qui contient le système oxydo-réducteur :

$$Ox^{n+} + ne^- \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Red$$

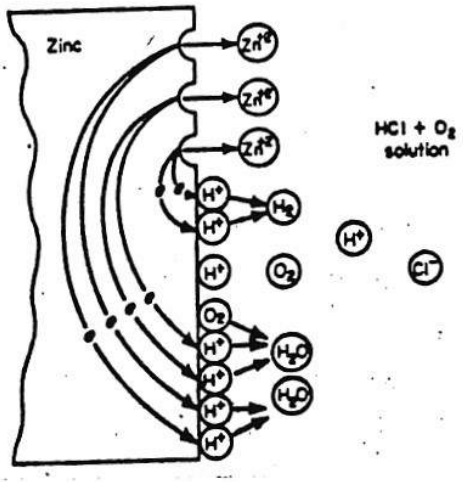
Il ne dépend pas de la nature du métal.

Figure 1 Réactions électrochimiques intervenant durant la corrosion du zinc



a. En milieu HC1 désaéré : $Zn \longrightarrow Zn^{+2} + 2e^-$

$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$



b. En milieu HC1 aéré : $Zn \longrightarrow Zn^{+2} + 2e^-$

$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$

$O_2 + H^+ + 4e^- \longrightarrow 4\,H_2O$

La vitesse de corrosion est plus grande (2 réactions de réduction)

En l'absence de tout courant imposé, il se produit entre le métal et la solution un échange d'électrons et à l'équilibre l'échange dans le sens 1 est égal à l'échange dans le sens 2 (fig.2, a). La valeur de la densité du courant d'échange i_o varie avec le métal, son état de surface, la concentration et la température.

Si à l'aide d'un courant extérieur, on impose un potentiel E différent du potentiel d'équilibre E_K, la réaction se produit dans le sens 1 ($E < E_K$) ou dans le sens 2 ($E > E_K$).

La courbe globale obtenue en faisant varier de façon continue le potentiel est la somme des courbes élémentaires relatives aux réactions d'oxydation et de réduction qui ont lieu simultanément avec des densités de courant (donc des vitesses) appréciables dans le cas de la figure 2 (b).

La thermodynamique permet de calculer le potentiel d'équilibre E_K en utilisant la relation de Nernst :

$$E_K = E_{Ko} + \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{OX}n+}{a_{Red.}}$$

a_{OX}^{n+} et a_{Red} sont les activités respectives en solution des formes oxydée et réduite.
E_{Ko} est une constante appelée potentiel normal du système oxydo-réducteur.
R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue, F le faraday.

B) Réaction élémentaire anodique

Pour une réaction de dissolution anodique, le potentiel d'équilibre est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels. Il est caractéristique du métal.

A certains points de la surface du métal, les atomes métalliques sont oxydés. A d'autres, les ions métalliques se trouvent réduits. A l'équilibre, la vitesse de la réaction de réduction est égale à celle de la réaction d'oxydation (fig.2,c). Désignons par i'_o la valeur absolue de la densité du courant d'échange. Si on fait varier le potentiel appliqué au métal, on obtiendra une courbe globale formée par la somme des courbes élémentaires (fig.2,d) relatives aux réactions d'oxydation et de réduction du métal.

Le potentiel d'équilibre de la réaction anodique d'oxydation du métal est aussi donnée par la formule de Nernst :

$$E_A \text{ (volts)} = E_{Ao} + \frac{RT}{ZF} \log a_M^{Z+}$$

E_{Ao} est une constante appelée potentiel normal du métal ; elle correspond au cas où l'activité a_M^{Z+} des ions du métal dans la solution est égale à 1.

C) Métal corrodable

Si l'on fait varier linéairement le potentiel appliqué au métal M se corrodant en présence du système Ox^{n+}/Red, on obtient une courbe globale dont la forme dépend de la position relative des quatre courbes élémentaires :

$$M \rightarrow M^{Z+} + ze^-$$
$$M^{Z+} + ze^- \rightarrow M$$
$$Red \rightarrow Ox^{n+} + ne^-$$
$$Ox^{n+} + ne^- \rightarrow Red$$

Il ne faut envisager que les réactions se produisant au voisinage du potentiel de corrosion du métal ; en général, il n'y aura à considérer que les deux réactions :

$$M \rightarrow M^{Z+} + ze^-$$
$$Ox^{n+} + ne^- \rightarrow Red.$$

En effet, les deux autres réactions élémentaires :

$$M^{Z+} + ze^- \rightarrow M \text{ et } Red \rightarrow Ox^{n+} + ne^-$$

peuvent être négligées si la solution ne contient que des traces d'ions M^{Z+} et de l'espèce Red, comme c'est souvent le cas.

A chaque valeur de i_A ou i_K non nulle correspond une valeur de potentiel E différente du potentiel d'équilibre E_A ou E_K.

Pour qu'un métal puisse se corroder, il est nécessaire (en l'absence de courant électrique extérieur) qu'il existe dans la solution un constituant réductible tel que le potentiel d'équilibre E_K de sa réaction de réduction cathodique soit plus élevé que le potentiel d'équilibre E_A de la réaction anodique de dissolution du métal (fig.3, a) :

$$E_K > E_A$$

Dans le cas contraire, il n'y aura pas de corrosion (fig.3, c).

Le raisonnement thermodynamique précédent, basé sur la comparaison des deux potentiels d'équilibre E_A et E_K, ne peut que décider de la possibilité ou de l'impossibilité de la corrosion. La détermination de sa vitesse, appréciable ou non, est du domaine de la cinétique ou bien dépend tout simplement, d'obstacles physiques tels que l'apparition de produits de corrosion insolubles et adhérents.

Le seul but de ce raisonnement est de mettre en évidence la logique des phénomènes de corrosion. Il ne conduit nullement à un procédé général de prédiction des réactions de corrosion car :

- les données nécessaires au calcul des potentiels d'équilibres E_A et E_K sont souvent difficilement accessibles, sinon inexistantes.
- des traces de produits oxydo-réducteurs peuvent modifier considérablement le potentiel d'une solution corrosive.

- les alliages et métaux industriels ne peuvent être assimilés à des corps purs.

Les courbes de polarisation individuelles de la réaction anodique et de la réaction cathodique se déroulant à la surface d'un métal qui se corrode ne sont pas accessibles. Par contre, la courbe globale, résultante des courbes élémentaires, peut être tracée expérimentalement (fig.3,d). Le point EC (fig.3,b,d) pour lequel l'intensité imposée est nulle ($i_A = - i_K$) est le potentiel de corrosion du métal dans le milieu considérée. Contrairement au potentiel normal Eo, le potentiel mixte n'est pas caractéristique du métal ; il dépend en particulier de la nature, de la concentration et de la température du réactif mais aussi de l'état de surface du métal.

III - PRINCIPAUX TYPES DE POLARISATION

La vitesse d'une réaction électrochimique est influencée par de nombreux facteurs physiques et chimiques.

A) Polarisation d'activation

Pour franchir les variations d'énergie existant à l'interface métal-solution, les ions doivent passer par un état activé ; suivant le sens de la réaction et la valeur de la différence de potentiel, le passage des ions à travers l'interface s'en trouve freiné ou facilité. Les courbes élémentaires présentant la polarisation d'activation ont une équation de la forme :

$$\eta = \pm \beta \log \frac{i}{i_o} \qquad \text{(loi de Tafel)}$$

La courbe $\eta = f(\log i)$ est une droite.

η est la surtension d'activation (différence de potentiel entre le potentiel d'équilibre de la réaction et le potentiel imposé), β est la constante de Tafel, i_o la densité du courant d'échange de la réaction à l'équilibre. β dépend du métal, du milieu et de la température.

Cette relation n'est valable que si une seule réaction élémentaire intervient, c'est-à-dire pour un potentiel $E > E_K$ dans le cas d'une polarisation anodique, et pour un potentiel $E < E_A$ pour une polarisation cathodique.

Si la courbe globale est tracée en portant E en fonction de log I, on peut déterminer l'intensité du courant de corrosion i_C en extrapolant la droite de Tafel, cathodique ou anodique, jusqu'au potentiel de corrosion E_C (fig.4, a). On peut encore tracer le symétrique de la région cathodique de la courbe log (densité de courant) - potentiel par rapport à l'axe des potentiels (fig.4, b).

La polarisation d'activation est peu sensible à l'agitation et à la vitesse du liquide. Elle dépend de la nature du métal et de son état de surface.

B) Polarisation de concentration

Elle intervient lorsque la vitesse de diffusion d'un ion participant ou produit par la réaction régit la vitesse de réaction (fig.35, a). L'intensité du courant tend vers une valeur limite (fig.35, b) sensible à l'agitation, à la vitesse de circulation du liquide, à la température et à la concentration (fig.35 c,d). Les courbes élémentaires présentant la polarisation de concentration ont une équation de la forme :

$$\eta_C = \frac{RT}{nF} \log e \left(1 - \frac{i}{i_L}\right)$$. Ces courbes sont asymptotes à la droite $i = i_L$

Les réactions pilotées par une polarisation de diffusion sont essentiellement des réactions de réductions cathodiques. Pour se réduire, l'espèce oxydée doit accéder à l'interface métal-solution. La densité du courant limite de diffusion est égale à :

$$\frac{D.n.F.C}{x}$$

Dans cette expression, D est le coefficient de diffusion de l'ion, n le nombre d'électrons échangés lors de la réduction, C est la concentration de l'ion, x l'épaisseur de la couche de diffusion, F le Faraday.

Pour la plupart des réactions de dissolution, le métal constitue un réservoir inépuisable d'atomes et le courant limite n'a aucune signification : la polarisation est donc d'activation.

La polarisation de concentration prédomine généralement quand la concentration des espèces réductibles est faible (acides dilués, solutions salinés aérées). En milieu acide concentré, la polarisation d'activation est très fréquente.

La polarisation de diffusion ne dépend ni de la nature, ni de l'état de surface du métal.

Il arrive que les deux types de polarisation coexistent : la polarisation d'activation pilote habituellement la réaction pour les surtensions faibles (fig.6).

C) Polarisation de réaction

Cette polarisation intervient dans le cas où une réaction chimique secondaire, superposée au processus électrochimique proprement dit, est plus lente que celui-ci et le freine.
Suivant le mécanisme combiné des deux réactions, chimique et électrochimique, la polarisation est d'activation ou de concentration.

A titre d'exemple, considérons le mécanisme simplifié de la réduction des protons à la surface d'un métal (fig.7, a). Quatre étapes successives peuvent être envisagées :

1) la progression des protons de la solution vers la surface métallique
2) le décharge des protons : $2\ H^+ + 2e^- \rightarrow 2\ H$
3) la combinaison de deux atomes d'hydrogène adsorbés en une molécule
4) la diffusion des molécules H_2

IV - SITES DES REACTIONS ANODIQUE ET CATHODIQUE

Le mécanisme électrochimique de la corrosion développé précédemment permet de concevoir la corrosion éventuelle des métaux (ou solutions solides) purs et homogènes de la façon suivante : chaque point de la surface du métal ou de l'alliage joue alternativement le rôle d'anode (site où se produit l'oxydation du métal) et le rôle du cathode (site où se produit la réduction de l'espèce oxydée du milieu agressif). L'enlèvement du métal est alors réparti uniformément à sa surface.

Dans la pratique (état de livraison), un métal pur (ou une solution solide) contient toujours des hétérogénéités physiques (imperfections du réseau, écrouissage) ou chimiques (ségrégations, inclusions) dont le potentiel de corrosion est en général différent de celui de la matrice, ce qui provoque la formation de microcathodes (potentiel de corrosion, le plus faible) et de microathodes (potentiel de corrosion le plus élevé). Très souvent les hétérogénéités sont suffisamment petites et régulièrement distribuées dans le métal : il y a compensation statistique au cours de l'enlèvement des couches successives de métal et la corrosion se développe comme si le métal était homogène. Un tel mode de corrosion est appelé idiomorphique : c'est une corrosion uniforme par essence.

Les différentes phases présentes dans un alliage polyphasé possèdent des potentiels de corrosion variables ce qui favorise parfois une corrosion sélective.

V - LES INHIBITEURS DE CORROSION

Un inhibiteur de corrosion est une substance qui, ajoutée en très petite quantité dans le milieu corrosif, diminue (ou annule) son agressivité vis à vis du métal. La nature et la concentration du réactif corrosif ne sont donc pratiquement pas modifiées.
Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif. Ils viennent se fixer à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature.

On peut, selon le cas, observer :

- soit la formation d'un composé insoluble sur les sites anodiques, ou sur les sites cathodiques, ou à la fois sur les sites anodiques et cathodiques.

L'inhibition est anodique lorsque l'anion de l'inhibiteur forme avec les cations provenant de l'oxydation du métal un composé insoluble sur le sites anodiques : ainsi le phosphate de sodium est un inhibiteur de la corrosion du fer par une solution aqueuse de chlorure de sodium grâce à la formation de phosphate de fer sur les anodes.

L'inhibiteur est cathodique lorsque le cation de l'inhibiteur forme sur les cathodes locales un hydroxyde insoluble : ainsi le chlorure de magnésium est un inhibiteur de la corrosion du fer dans l'eau de mer en formant de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ sur les cathodes locales ($O_2 + 2\,H_2O + 4e^- \rightarrow 4\,0H^-$).

Les inhibiteurs mixtes agissent sur les sites anodiques et cathodiques : ainsi le bicarbonate de calcium forme du bicarbonate de fer sur les anodes locales et de l'hydroxyde de calcium sur les cathodes.

- soit la formation d'un film d'oxyde sur le métal

Les chromates et les nitrites, par exemple, déterminent sur le fer ou les aciers la formation d'un film d'oxyde dont l'épaisseur est de 30 à 120 fois plus grande que celle du film d'oxyde formé spontanément à l'air.

- soit une adsorption physique (qui résulte de l'existence de forces de Van der Waals entre l'inhibiteur et le métal) ou une chimisorption (s'il y affinité chimique entre les deux partenaires), les deux types d'adsorption intervenant parfois en même temps.

C'est le mode d'action essentiel des inhibiteurs organiques qui forment vraisemblablement une couche monomoléculaire sur les sites anodiques ou (et) cathodiques du métal.

Les principaux types d'inhibiteurs organiques sont les amines et leurs dérivés, les sels d'ammonium quaternaire, les amido-amines, les éthanolamines, les aldéhydes, les alcools, les thiourées et les mercaptans.

L'élimination de la rouille et des oxydes présents à la surface du fer et des aciers se fait en général par les acides. Pour éviter que l'attaque du métal ne se poursuive lorsqu'ils ont été enlevés, de petites quantités d'un inhibiteur organique, appelé inhibiteur de décapage, sont ajoutés dans le bain acide. Il s'adsorbe à la surface du métal mis à nu et empêche ainsi l'acide de venir au contact du métal. Dans le cas de l'acide chlorhydrique, on utilise par exemple de l'hexaméthylène tétramine ; dans le cas d'un bain d'acide sulfurique la phénylthiou (ou l'iodure de potassium).

[illegible] l'électrolyte contient des

La surface de la contre-électrode de platine doit être au moins égale à celle de la partie active de l'échantillon. Il est quelquefois nécessaire de l'isoler par un diaphragme de la solution afin d'éviter la diffusion des espèces qui se forment à sa surface et risquent de contaminer le milieu corrosif.

Bien que cela ne reproduise pas les conditions réelles d'utilisation industrielle du matériau, on procède généralement à un traitement mécanique, chimique ou électrolytique pour que l'état de surface de l'échantillon soit défini et reproductible de façon à faire des mesures comparatives.

La cellule de mesure mise à disposition (fig.8, b) est de grande contenance pour que la composition de l'électrolyte ne varie pas de façon appréciable au cours de l'expérience par suite du passage en solution des produits de la réaction.

Nous avons vu (fig.4, a) comment est déterminée la valeur de l'intensité du courant de corrosion par extrapolation de la droite de Tafel, anodique ou cathodique, jusqu'au potentiel de corrosion Ec. Rappelons que cette technique est seulement applicable quand la réaction, anodique ou cathodique, est unique et gouvernée par une polarisation d'activation.

L'intensité du courant de corrosion ic (A/cm²) est une grandeur intéressante à connaître car elle permet de calculer, à partir de la relation de Faraday, la perte de poids P subie par 1 cm² de métal en fonction du temps :

$$P = \frac{M.i_c.t}{F.z}$$

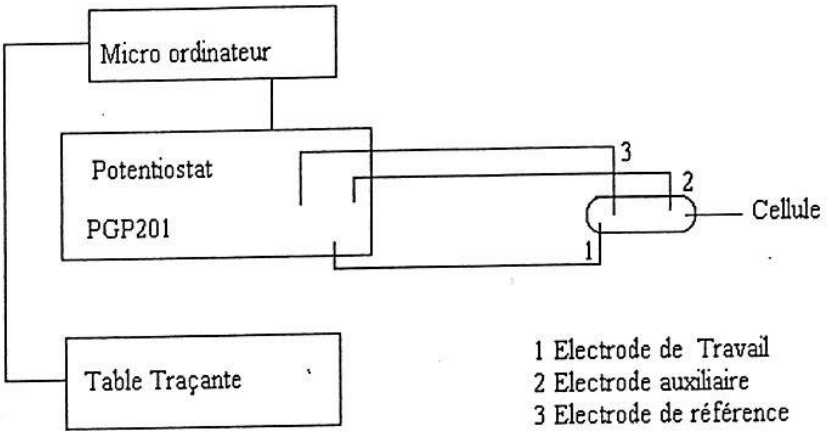
M masse atomique du métal de valence z (g)
t temps (secondes)
F : 96.500 coulombs

Il est alors possible d'évaluer la diminution d'épaisseur ou pénétration e (mn/an)

$$e\ (\text{mn/an}) = \frac{10^* P(g) * 365{,}25 * 24 * 3600}{\mu * t}$$

μ masse volumique du matériau (g/cm^3)
(Pour établir cette formule, considérer que la perte de poids est égal au produit du volume dissous par la masse volumique)

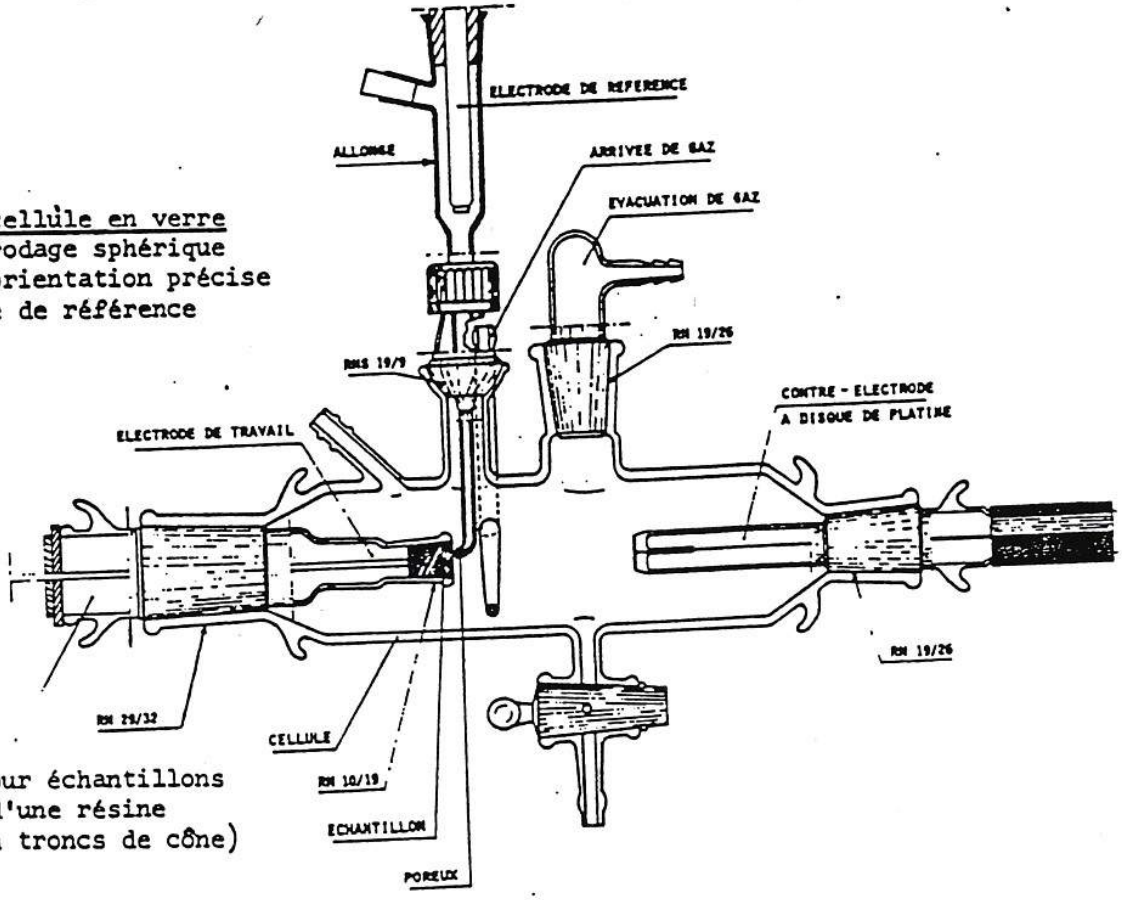
II - DESCRIPTION et UTILISATION DE L'APPAREILLAGE



1 Electrode de Travail
2 Electrode auxiliaire
3 Electrode de référence

a. Schéma du montage potentiocinétique

b. Schéma de la cellule en verre équipée d'un rodage sphérique permettant l'orientation précise de l'électrode de référence



Porte-échantillon pour échantillons massifs ou enrobés d'une résine époxyde (à usiner en troncs de cône)

III - MANIPULATION

L'échantillon est prélevé dans une barre d'acier E 26 (A 42), qualité 2, de composition chimique :

C	P	S	N_2	
0,25	0,062	0,062	0,009	(%maxi.sur produit)

Il est enrobé dans une résine de manière à exposer au milieu corrosif une surface plane dont l'aire est connue (1cm2) et reproductible. Le contact électrique est assuré par l'intermédiaire d'un fil conducteur dont l'extrémité est également enrobé dans la résine. Ce système pratique ne peut être utilisé dans tous les cas. En effet les résines présentent une résistance chimique médiocre en milieu fortement acide ou alcalin; des porte-échantillons démontables en PTFE sont alors nécessaires.

A) Etude de la corrosion de l'acier E 26-2 en milieu H_2SO_4 N/10 désaéré par barbotage d'azote

Polir l'échantillon sur papier abrasif 600 et le fixer sur le porte-échantillon, l'introduire dans la cellule. L'étanchéité est assurée par graissage du tronc de cône. L'électrode de référence au calomel saturé et l'électrode auxiliaire étant en place, remplir entièrement la cellule à l'aide d'un entonnoir par l'orifice d'évacuation des gaz. Un barbotage d'azote **modéré** sera alors effectué.

Etablir toutes les connexions entre le potentiostat et la cellule.

Le tracé de la courbe E = f (log [i]) aura lieu sous azote de -0,80 à -0,40V/ECS, avec une vitesse de 20mV/mn.

B) Etude de la corrosion de l'acier E 26-2 en milieu H_2SO_4 N/10 saturé en O_2 dissous par barbotage d'air comprimé

Après la manipulation précédente, vider le contenu de la cellule, retirer l'échantillon, le repolir et le remonter dans la cellule qui sera remplie à nouveau avec l'acide initial. Le barbotage d'air comprimé remplace le barbotage d'azote. Un mode opératoire identique à celui indiqué plus haut sera suivi : polarisation cathodique de 10mn à -0,80V et tracé de la courbe E = f (log [i]) dans les mêmes conditions.

C) Etude de la corrosion de l'acier E 26-2 en milieu H_2SO_4 N/10 désaéré en présence de Thiourée (inhibiteur)

Après avoir récupéré l'acide N/10 dans la fiole jaugée de $250cm^3$, dissoudre dans ce volume 19,03 mg de thiourée soit 10^{-3} $mole.L^{-1}$ (masse molaire de H_2NCSNH_2 :76,12g).

Tracer la courbe E = f (log [i]) sous azote comme précédemment.

Remarque :

- Le volume total d'acide sulfurique N/10 utilisé pour les 3 manipulations est de 250cm^3
- Les 3 courbes sont superposées sur le papier diagramme ce qui facilite l'interprétation et diminue les frais de fonctionnement.

IV - COMPTE - RENDU

Relever sur chacune des courbes le potentiel de corrosion E_C (mV).
Déterminer dans les trois cas, l'intensité de corrosion i_C (mA/cm²).
Convertir ensuite iC en perte de poids P (g/heure) et en pénétration e (mm/an).

Etablir d'abord la droite de Tafel cathodique de tracé plus facile que la droite de Tafel anodique. Le comportement linéaire de la courbe globale de polarisation se manifeste à partir de 50 à 80 mV en deçà ou au-delà du potentiel de corrosion.
Evaluer le coefficient β (mV/décade) pour les réactions cathodique et anodique.
Commenter l'influence de l'oxygène dissous et de la thiourée sur le potentiel et l'intensité de corrosion.

Données nécessaires au calcul de la pénétration :

Masse atomique du fer : 55,85 g
Masse volumique : 7,9 g/ cm3
Valence : 2

MANIPULATION II

COURBES INTENSITE – POTENTIEL DES ALLIAGES SUSCEPTIBLES DE SE PASSIVER

I - DEFINITION DE LA PASSIVITE

Un matériau métallique est dit « passif » lorsqu'il est recouvert d'une pellicule protectrice adhérente formée à partir de lui-même et d'un constituant du milieu corrosif auquel il est exposé.

La formation du film passif correspond à une diminution considérable de la vitesse de corrosion. Ainsi, un échantillon de fer introduit dans l'acide nitrique à 70 % ne subit pas de corrosion ; si l'on dilue l'acide jusqu'à 50 %, l'échantillon reste inattaqué ; toutefois si l'échantillon est alors rayé, une corrosion violente se développe tout comme sur un échantillon de fer directement immergé dans l'acide à 50 % (fig.10). Une couche superficielle protectrice est donc apparue dans l'acide à 70 %.

Les travaux les plus récents semblent indiquer que le stade initial de la passivité consiste en une adsorption d'ions OH^- provenant de l'eau ; cette adsorption conduit à un composé d'adsorption contenant des ions métalliques qui y ont migré.
D'une épaisseur de quelques couches atomiques, ce composé possède une forte conductivité électronique et une très faible conductivité ionique, ce qui constitue une barrière efficace pour le passage des ions métalliques : la corrosion s'en trouve donc considérablement freinée. Dans certains cas, la couche, tout en se déshydratant et en s'épaississant, évolue vers un état analogue à un oxyde. La conductivité électronique disparaît alors pratiquement. La cinétique de cette évolution est extrêmement variable suivant les milieux corrosifs et surtout les divers métaux :

- les couches de passivité des métaux des groupe III, IV et V de la classification périodique parviennent souvent au stade oxyde ; citons A1, Ti, Zr, Nb, Ta etc.
- les couches de passivité des métaux des groupe VI, VII et VIII ont beaucoup plus tendance à demeurer au stade du composé d'adsorption : Cr, Fe, Co, Ni, aciers inoxydables…

Il faut signaler que le modèle précédent reste en partie hypothétique.

II - CARACTERISAITON ELECTROCHIMIQUE DE LA PASSIVITE

L'apparition de la passivité se traduit par l'existence d'un pic sur la courbe de polarisation anodique du métal ou de l'alliage (fig.11). Pour une certaine valeur du potentiel appelée potentiel de Flade, l'intensité du courant subit une chute brutale et reste ensuite

constante même quand le potentiel continue à croître. Le palier d'intensité est appelé palier de passivité.

Pour les valeurs élevées de potentiel, on peut avoir une branche de courbe correspondant au dégagement d'oxygène sur le métal passif par électrolyse de l'eau :

$$2\,H_2O \rightarrow I_2 + 4\,H^+ + 4e^-$$

si la passivité est du type « fer » (films à forte conductibilité électronique).

Le courant peut aussi rester très faible jusqu'à un claquage diélectrique intervenant pour des potentiels pouvant atteindre quelques dizaines de volts : tantale, titane, pour lesquels les films sont isolants (le courant ne « passe » pas ; le dégagement d'oxygène est impossible).
Enfin, on peut constater une dissolution du métal à l'état « transpassif » (Cr) comportant souvent un palier de passivité secondaire (Ni, aciers inoxydables).
Selon la position relative des courbes élémentaires cathodique et anodique trois cas sont à envisager :

- l'intersection de la courbe élémentaire anodique et du symétrique de la courbe élémentaire cathodique se fait avant le maximum de la courbe élémentaire anodique (fig.12.a).

Le potentiel de corrosion E_C (potentiel pour lequel l'intensité cathodique est égale, en valeur absolue, à l'intensité anodique) est un potentiel « actif ». Si le métal est plongé dans l'électrolyte en l'absence de courant imposé, l'intensité du courant de corrosion est i_C. C'est le cas du fer plongé dans une solution diluée d'acide nitrique. Tout film de passivité existant sur le métal lors de son immersion sera immanquable détruit, après un délai plus ou moins long.

- le symétrique de la courbe élémentaire cathodique coupe la courbe élémentaire anodique en trois points (fig.12.b).

Le potentiel E_{act}. Correspond à un état actif et le potentiel E_{pass}. a un état passif. La passivité est métastable : l'état passif n'est obtenu que par passage de courant imposé ; si le passage du courant est interrompu, la passivité subsiste mais une dépassivation accidentelle restera permanente.

L'aire comprise entre la courbe globale, dans la région anodique précédent le palier, et l'axe des potentiels, donne la valeur de l'énergie à fournir au métal pour le passiver par passage d'un courant imposé.

- le symétrique de la courbe élémentaire cathodique coupe la courbe élémentaire anodique en un seul point situé sur le palier de passivation (fig.12.c).

Le potentiel de dissolution du métal E_{pass}. correspond à un état passif stable. Le métal se passive naturellement (spontanément) dans le milieu considéré. L'existence du pic d'activité anodique se traduit sur la courbe globale par un maximum dans le domaine cathodique.
Une passivité ne sera stable que si, au potentiel de Flade, le courant de réduction de l'oxydant (courbe K) est supérieur au courant critique de passivation i_{crit}.. Plus i_{crit}. sera faible, moins il faudra d'oxydant pour obtenir une passivité stable.

III – CORROSION LOCALISEE DES METAUX ET ALLIAGES PASSIFS

Les métaux et alliages passifs peuvent subir des corrosions localisées correspondant à des ruptures locales de la couche de passivité, le reste du métal restant intact.
Les corrosions localisées (piqûres par exemple) prennent naissance si le pouvoir oxydant de la solution est trop élevé. Cet état de choses est matérialisé par un exemple (fig.13). Le métal reste passif entre le potentiel Flade E_F et le potentiel de rupture E_R (encore appelé potentiel de piqûres E_P). Si la courbe de polarisation cathodique rencontre la courbe de polarisation anodique au-dessus de E_R, il y a formation de piqûres.

Les ions Cl^-, Br^- et I^- favorisent considérablement les corrosions localisées des métaux passivables ; ils peuvent être considérés comme la cause majeure de ce type de corrosion dans la pratique industrielle, les exceptions étant peu nombreuses.

IV – MANIPULATION : ETUDE DE L'APTITUDE A LA PASSIVITE DE TROIS NUANCES COMMERCIALES D'ACIER INOXYDABLE

a) Milieu H_2SO_4N

Le comportement électrochimique des nuances Ugine NS 22 S, NSM 21 S et de l'Uranus B6 (Creusot-Loire) sera d'abord examiné dans l'acide sulfurique N désaéré par barbotage d'azote.

La composition chimique des 3 alliages est la suivante : % atomique

	C	Cr	Ni	Mo	Cu
NS 22S	<0,03	18	9	---	---
NSM 21S	<0,03	17	11	>2	---
Uranus B6	<0,02	19-22	24-27	4-4,8	1-2

Ces 3 aciers inoxydables sont de structure austénique.

Après une polarisation cathodique de 10mn au potentiel de -0,80V/ECS de l'échantillon poli 600, tracer la courbe E = f (log [i]) de -0,8 à +1V/ECS avec une vitesse de balayage de 150mV/mn.
En aucun cas l'intensité du courant ne doit dépasser 100mA pour les potentiels positifs. Si ceci se produit, arrêter la manipulation avant d'atteindre +1V.

Comme pour la manipulation III, un volume total de 250cm^3 sera utilisé pour les 3 expériences (voir p.65 le mode opératoire détaillé).

b) Milieu H_2SO_4 N + 30g/L NaCl

Reprendre les tracés précédents pour les mêmes nuances (état de référence poli 600) en présence de NaCl (30 g/L). A cet effet dissoudre 15g de NaCl dans les 500cm^3 d'acide sulfurique N déjà employés. Ces 3 nouvelles courbes seront superposées mais décalées par rapport aux précédentes.

V- COMPTE- RENDU

Par extrapolation de la droite de Tafel cathodique, déterminer l'intensité du courant de corrosion i_c. En déduire la diminution d'épaisseur en mm/an (*).

- Relever sur toutes les courbes le potentiel de corrosion E_c, le potentiel de Flade E_F, le potentiel de piqûres E_R, l'intensité $i_{crit.}$ du courant critique de passivation, l'intensité i_p du courant de dissolution anodique relatif au palier de passivation.
- Comment évoluent les diverses caractéristiques électrochimiques en présence de chlorures ?
- Préciser l'influence d'une augmentation de la teneur en éléments d'alliages Ni, Mo et Cu sur la résistance à la corrosion uniforme et par piqûres des aciers inoxydables dans l'acide sulfurique N en l'absence et en présence de chlorures.

(*) voir page suivante

Pour un alliage dont les principaux éléments sont les métaux A et B, avec 70 % A et 30 % B par exemple.

$$P = \left[\frac{0{,}70\ M_A}{Z_A} + \frac{0{,}30\ M_B}{Z_B} \right] \times \frac{i_c \times t}{F}$$

P Perte de poids subie par 1 cm^2 de l'alliage AB au bout du temps t (secondes)

M Masse atomique du métal de valence z

F = 95.500 coulombs

	NS 22 S	N S M 21 S	Uranus B6
Masse volumique (g/cm^3)	7,9	7,9	8,0

Eléments	Masse atomique	Valence
Ni	58,71	2
Cr	52,00	1
Fe	55,85	2
Mo	95,94	1
Cu	63,54	1

Chaque élément d'alliage possède une valence égale au nombre d'électrons dans la couche principale de l'atome.

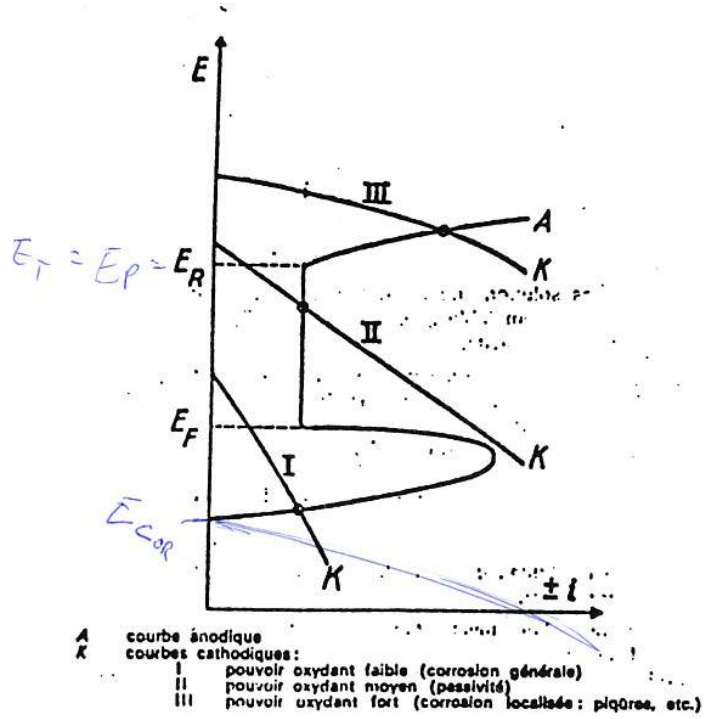


Figure 13