

RÉPUBLIQUE DU SÉNÉGAL



ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE THIÈS

Gom, 0242

PROJET DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGÉNIEUR DE CONCEPTION

TITRE

PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA CORROSION
PROTECTION CONTRE LA CORROSION
CAS PARTICULIER : PROTECTION
CATHODIQUE.

DATE : MAI 198

AUTEUR : Papa Magaye YOUN
DIRECTEUR : Sana FATY
CO-DIRECTEUR :

A mes parents

A mes frères et sœurs

A mes amis .

REMERCIEMENTS.

Qu' il me soit permis , ici , de remercier Monsieur SANA FATY , professeur à l'École Polytechnique de THIES qui n'a ménagé aucun effort pour que cette étude soit bien menée.

Toute ma gratitude va aussi à Monsieur FALL de DAKAR-MARINE .

Je joins à ces remerciements tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de cette étude.

SOMMAIRE

Dans le cadre de ce mémoire nous avons tenté d'exposer de façon succincte différents aspects de la corrosion.

Tout d'abord nous avons tenu à montrer la nécessité des études en corrosion, à travers l'importance des dégâts engendrés par ce fléau, dégâts qui ruinent à terme l'effort humain.

Nous avons ensuite présenté une définition de la corrosion en prenant soin de distinguer deux types de corrosion, à savoir la corrosion sèche et la corrosion humide. Des considérations d'ordre cinétique ont été associées à chacun de ces types ainsi que l'aspect thermodynamique qui explique le déclenchement naturel des processus de corrosion. Les principaux facteurs de la corrosion ont été ensuite dégagés. La morphologie de la corrosion en rapport avec les sites d'attaque a été également évoquée.

Dans un autre volet nous avons fait un rapide survol de différents modes de protection.

Nous avons surtout insisté sur la protection cathodique dont on a indiqué les critères.

Il nous a paru également utile de mettre en relief la complexité de la corrosion par l'eau, solvant universel dans lequel s'effectue la corrosion humide.

TABLE DES MATIERES

	Page
REMERCIEMENTS	ii
SOMMAIRE	v
TABLE DES NOTATIONS	1
INTRODUCTION	1
CHAPITRE - I : DEFINITION , FACTEURS THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES , MORPHOLOGIE DE LA CORROSION	
I-1 . Definition de la corrosion	3
I-1-1 la corrosion sèche	4
I-1-2 la corrosion humide	7
I-1-3 Aspects thermodynamiques	12
I-1-4 Facteurs de la corrosion	14
I-2 . Les différentes manifestation de la corrosion	20
I-2-1 . Corrosion uniforme	20
I-2-2 . Corrosion par piqûre	20
I-2-3 Corrosion intergranulaire	21
I-2-4 Corrosion sous-tension	21
CHAPITRE - II : RAPIDE SURVOL DE QUELQUES MODES DE PROTECTION	23
II.1 Revêtement protecteur	23
II-2 Cas d'application de la peinture	24
II-3 la protection par inhibition	25
II-4 Protection électrochimique	27
CHAPITRE - III : l'Eau et LA CORROSION	29
III-1 Corrosion des métaux dans l'eau	30
III-2 Influence des gaz dissous	32

III-2-1 Anhydre carbonique CO_2 32

III-2-2 L'oxygène O_2 34

III-3 . Influence des sels dissous 35

CHAPITRE IV : LA PROTECTION CATHODIQUE

IV-1 Potentiels normaux - Potentiels de dissolution 38

IV-2 Phénomène de polarisation 43

IV-2-1 Les courbes Intensité-Potentiel 43

IV-2-2 La polarisation : Causes 46

IV-2-3 Détermination des droites de Tafel 49

IV-2-4 Facteurs influençant les courbes
potentiocinétiques 50

IV-3 Diagramme de Pourbaix

IV-4 Détermination des conditions générales
de protection 53

IV-5 Protection cathodique par anodes
réactives 55

IV-6 Protection cathodique par courant
imposé 60

CONCLUSION 67

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE

TABLE DES NOTATIONS

ΔM	:	variation de masse (kg)
S	:	surface (m ²)
k_1	:	constante
k_2	:	constante
k_3	:	constante
t	:	temps (s)
k_E	:	coefficient d'expansion (sans unite')
M'	:	masse molaire (g)
M	:	metal de valence n (sans unite')
d	:	densite' du metal (sans unite')
n	:	valence (sans unite')
m	:	poids atomique du metal (g)
D	:	Densite' de la calamine (s.u)
ΔG_T°	:	enthalpie libre de reaction ($\frac{KJ}{mol}$)
T	:	temperature (K)
ΔG_f	:	enthalpie de formation ($\frac{KJ}{mol}$)
β	:	pente de Tafel (v)
η	:	surtension (v)
F	:	constante de Faraday (96500 Cbs)
E_2, E_1	:	potentiels (V)
D_i	:	constante de diffusion ($\frac{cm^2}{s}$)
i_L	:	densite' de courant limite ($\frac{mA}{cm^2}$)
δ	:	epaisseur de la couche d'electro- lyte stagnant pres de la surface (cm)
t_i	:	nombre de transfert de tous les ions
c	:	concentration (mol/l)

TABLE DE NOTATION (suite)

R	:	constante de gaz parfait ($8,3145/^\circ\text{C}/\text{mol}$)
V_M	:	potentiel d'un point M (v)
V_P	:	potentiel d'un point P (v)
σ	:	conductibilité de l'électrolyte ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
ρ_r	:	résistivité du milieu ($\Omega \cdot \text{cm}$)
ρ_m	:	résistivité des bornes ($\Omega \cdot \text{cm}$)

INTRODUCTION

Dans la vie de l'homme moderne les métaux jouent un rôle considérable. Sous formes de tôles, de profilés, superstructures et autres les métaux sont utilisés pour créer divers équipements qui soutiennent notre vie quotidienne.

Malheureusement ces métaux en contact avec certains milieux s'altèrent plus ou moins rapidement.

La corrosion est cette altération, cette dégradation des métaux par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement.

Certains la définissent comme une action inverse de l'élaboration métallurgique. Car on sait que la plus part des métaux tels que nous les utilisons actuellement étaient originellement à l'état d'oxydes, de sulfures, de carbonates, etc..., qui est leur état naturel d'équilibre. La corrosion serait cette tendance à retourner vers cet équilibre.

Les dégâts engendrés par la corrosion ont souvent une portée considérable, parfois inattendue. Ils peuvent être localisés en des points délicats, sur lesquels ils ont une grande influence ou plutôt incidence et qui par rapport au volume ou à la masse de la pièce sont insignifiants.

Par exemple la corrosion localisée sur les canalisations enterrées où quelques piqûres peuvent entraîner des pertes et des travaux d'entretien long et onéreux.

Des calculs statistiques approximatifs peuvent témoigner de l'importance des dégâts causés par la corrosion dans certains pays :

- En France la corrosion atteint 8 à 10 % de la production annuelle d'acier soit 2 500 000 tonnes perdues par an pour une production de 28 milliards de tonnes

- Aux Etats-Unis les dégâts sont estimés à 6 milliards de dollars soit 2 % du revenu national.

Au Sénégal nous ne disposons pas d'estimations des coûts engendrés par la corrosion mais on sait qu'elle n'en constitue pas moins une préoccupation pour les entreprises.

Ce mémoire se propose de passer en revue différents aspects de la corrosion.

Sans prétendre être un sommaire de découvertes nouvelles, il a l'ambition de constituer un document de référence succinct à l'intention de futurs élèves éventuellement intéressés par l'étude de la corrosion. Il s'agit donc principalement d'une revue bibliographique faisant le point des connaissances actuelles sur le plan théorique essentiellement.

La revue intègre quelques aspects de la corrosion par l'eau.

Sous cette forme ce document constitue une première à l'école polytechnique de Thiès.

CHAPITRE - I

DEFINITION, FACTEURS THERMODYNA-
MIQUES ET CINÉTIQUES, MORPHOLOGIE
DE LA CORROSION

I - DEFINITIONS ET FACTEURS THERMODYNAMIQUES, CINETIQUES ET MORPHOLOGIQUES DE LA CORROSION

I-1 définition de la corrosion

Le phénomène de corrosion correspond à l'attaque des matériaux par des agents chimiques qui les environnent. Ici, nous la considérons dans un sens restrictif à savoir celui de la corrosion des matériaux métalliques. Les réactions de corrosion vont ainsi se produire à l'interface métal - milieu ambiant ce qui suggère toute l'importance des états de surface: toute réaction de corrosion est en effet contrôlée, au moins à son début par l'état de surface; pour des raisons thermodynamiques (compositions des couches superficielles, rôle de l'écroutissage sur les potentiels, rôles de la structure sur les potentiels); pour des raisons cinétiques (couches adsorbées, écroutissage, structure, géométrie); pour des raisons mécaniques (amorçage de corrosions localisées etc...); pour des raisons structurales. La nature physique et chimique des produits (gazeux, liquides ou solides) régit la cinétique de la réaction ultérieure.

Deux types de corrosion se manifestent essentiellement en pratique, sous la dépendance soit d'un mécanisme électrochimique, soit d'un mécanisme chimique (mécanisme d'oxydation). On a coutume de parler

respectivement de corrosion aqueuse (ou humide) et de corrosion sèche.

I-1-1. la corrosion sèche

Elle résulte de phénomènes purement chimiques d'où son appellation de corrosion chimique. Elle se manifeste lorsqu'un métal est mis en présence avec un gaz oxydant le plus souvent à température élevée.

Par exemple la corrosion des parois de cylindres de moteurs thermiques que provoquent les gaz de combustion.

Les réactifs mis en jeu dans ce type de corrosion sont des métalloïdes (oxygènes, halogènes) ou de gaz divers : SO_2 , SH_2 , CO , CO_2 , H_2O (vapeur) etc...

La température des gaz, leur pureté ainsi que la nature du métal sont des facteurs complémentaires qui contrôlent ce phénomène.

Les formes les plus importantes de corrosion sèche sont l'oxydation, l'écaillage (scaling en anglais) et la ternissure (tarnishing)

Si le produit de réaction est volatil ou discontinu l'interaction se poursuit à l'interface (ou à travers un film d'épaisseur constante) et conduit le plus souvent à une réaction à vitesse constante (loi linéaire)

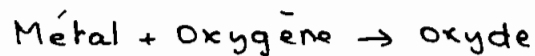
Si le film est continu, il s'oppose à ou tout au moins gêne la poursuite de la réaction. La corrosion par oxydation ne peut alors se poursuivre que par :

- a) diffusion du métalloïde dans le métal ou
 - b) diffusion ou migration des ions réactifs
- Ceci conduit aux lois paraboliques ou logarithmiques suivant que la température est élevée ou basse.

I-1-1a. Aspects cinétiques de la corrosion sèche

Une fois la possibilité de la réaction déterminée il s'agit maintenant de se poser des questions sur l'évolution de la réaction. La nature et l'évolution du film déterminent et déterminent sa capacité à protéger ou non le métal.

Étudions la réaction :



À la température ambiante tous les métaux sont oxydables tel que le montre le tableau en annexe. La cinétique de la réaction peut être étudiée à travers diverses méthodes expérimentales. Les plus utilisées sont la gravimétrie ou la micro-gravimétrie qui permet de détecter des prises de poids aussi faibles que 10^{-7}g . Des courbes de variation masse par unité de surface $\frac{\Delta M}{S}$ ont été déterminées.

À une pression et une température donnée les lois observées sont :

- la loi linéaire $\frac{\Delta M}{S} = k_1 t$
- la loi parabolique $\left(\frac{\Delta M}{S}\right)^2 = k_2^2 t$
- la loi cubique $\left(\frac{\Delta M}{S}\right)^3 = k_3 t$
- la loi logarithmique $\frac{\Delta M}{S} = k \log (At + t_0)$
- la loi logarithmique inverse $1/(\Delta M/S) = B - k \log t$

L'épaisseur de la couche d'oxyde est proportionnel à $\frac{\Delta M}{s}$.

L'équation qui s'applique à chaque cas dépend du coefficient d'expansion $k_E = \frac{M d}{n m D}$ d'une part et de l'épaisseur relative du film d'autre part.

La loi linéaire est suivie par les métaux alcalins et alcalino-terreux et les métaux formant des oxydes volatils tels que le Molybdène et le Tungstène dont les oxydes n'exercent aucune influence protectrice.

Ils sont soit poreux, soit fissurés (ou discontinus), soit volatils, la vitesse d'oxydation ne dépend pas alors de la quantité d'oxydes formés.

La loi parabolique suivie par la plus part des métaux usuels tels que le fer, le Nickel, le Cobalt et le cuivre détermine les oxydes qui ont une grande influence protectrice.

La loi logarithmique gouverne les métaux tels que le Cu, Fe, Zn, Ni, Pb, Cd, Sn, Mn, Al, Ti, Ta.

Les films sont minces et protecteurs et ils sont produits à basse température.

D'une manière générale trois critères permettent de voir si l'oxyde formé est protecteur ou non

Critère 1 : k_E

Le calcul du coefficient d'expansion k_E permet de voir si la couche est protectrice ou non

$$k_E = \frac{M d}{n m D}$$

si $k_E < 1$ le film n'exerce aucune influence protectrice.

si $K_E > 1$ le film est généralement protecteur
un K_E trop grand peut signifier un film poreux.

Critere 2

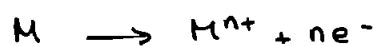
La structure de l'oxyde nous renseigne aussi sur sa capacité protectrice. On sait que l'évolution de la réaction est gouvernée par les phénomènes de diffusion. Selon la nature de l'oxyde, la pénétration de l' O_2 est plus ou moins difficile.

La pénétration de l' O_2 sera facile pour une structure de type MO, un peu plus difficile pour la structure M_2O_3 . La structure de type M_2O_3 est difficilement pénétrable.

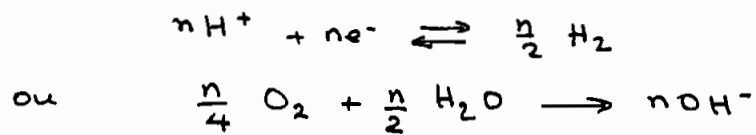
Donc plus la pénétration de l'oxygène devient difficile plus l'oxyde constitue un film protecteur car la réaction est vite freinée.

I. 1-2 la Corrosion humide

Pratiquement, tous les cas de corrosion humide peuvent être décrits ou expliqués à partir des concepts électrochimiques même si au premiers abords ils apparaissent comme ayant un caractère chimique. Ainsi la réaction fondamentale décrivant la corrosion d'un métal M est la suivante, appelée réaction anodique :



à laquelle est couplée une réaction cathodique qui sera la plus part des cas :



Il en résulte que le métal attaqué sera l'anode couplée à une cathode sur laquelle se produira l'une des deux réactions précédentes. Il y a donc constitution d'une pile électrochimique.

L'approche électrochimique est en effet nécessaire car elle permet de décrire de façon cohérente et unique l'ensemble des cas de corrosion.

Ici, l'"oxydation" du métal et la "réduction" d'une espèce en solution (accepteurs d'électrons ou agents oxydants) se produisent sur diverses zones de la surface métallique, avec transfert d'électrons à partir de l'anode (métal corrodé) vers la cathode (accepteurs d'électrons).

Les phases thermodynamiquement stables formées à l'interface métal-solution, peuvent être des composés solides ou des ions hydratés. Ceux-ci sont ensuite susceptibles d'être arrachés à l'interface par des processus de migration, diffusion, et d'agitation. Les réactifs demeurent donc en contact et la vitesse de réaction obéit en principe à une loi linéaire. En fait, la formation d'une phase solide stable peut, dans certains cas altérer ou supprimer toute réaction ultérieure (cas des systèmes passivants).

Ces zones anodiques et cathodiques sont le résultat de toute hétérogénéité soit du métal ou de l'électrolyte

ou bien des conditions d'utilisations.

Ainsi les zones anodiques se dissolvent dans la solution et il y a corrosion

Il y a trois types de piles qui prennent part aux réactions de corrosion :

- la pile à électrodes dissemblables
- la pile de concentration
- la pile de température différentielle

En pratique l'une ou la combinaison de ces piles est responsable de la corrosion.

I.12.1 Pile à électrodes dissemblables

Un métal contenant des impuretés conductrices à sa surface ou une plaque assemblée avec des vis de nature différentes sont par exemple des fils de corrosion à électrodes dissemblables.

Soit une pile constituée, pour un compartiment, d'une électrode de cuivre immergée dans une solution contenant des ions Cu^{2+} ; pour l'autre compartiment, d'une électrode de zinc immergée dans une solution contenant des ions Zn^{2+} . Une telle pile constituée d'électrodes différentes (Zn, Cu) conduit à la corrosion du zinc, le cuivre au contraire est protégé.

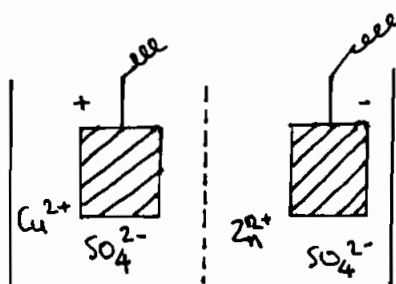


fig - 1-1 Pile à électrodes dissemblables

Ces piles comprennent aussi un métal travaillé à froid en contact avec le même métal recuit ou les joints de grains d'un métal en contact avec le grain, ou un cristal métallique d'orientation définie en contact avec un autre cristal d'orientation différente.

I.1.2.2 Pile de concentration

Elles sont réalisées lorsqu'il existe au niveau d'une surface métallique des concentrations différentes d'espèces électro-actives. Le métal en contact avec la solution diluée se dissout et joue le rôle d'anode. Les types de pile sont appelés "pile de concentration saline" voir fig.

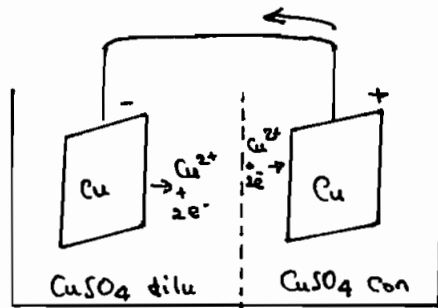


fig.12

Le second genre de pile de concentration qui, en pratique est le plus important est appelé "pile d'aération différentielle". C'est le cas de deux électrodes de fer identiques dans une solution de NaCl diluée, l'électrode ① est placée dans une partie désaérée par barbotage d'azote et l'électrode ② dans la partie aérée.

La différence de concentration en oxygène produit une différence de potentiel et cause un écoulement de courant. L'électrode ② se trouvant dans la partie aérée joue le rôle d'anode alors l'électrode ① située dans la partie désaérée

joue le rôle de cathode. fig. 1.

La corrosion du fer par une goutte d'eau salée illustre cette forme de corrosion. fig.

Un morceau de fer qui a une partie immergée et l'autre en l'air libre subit cette forme d'attaque fig.

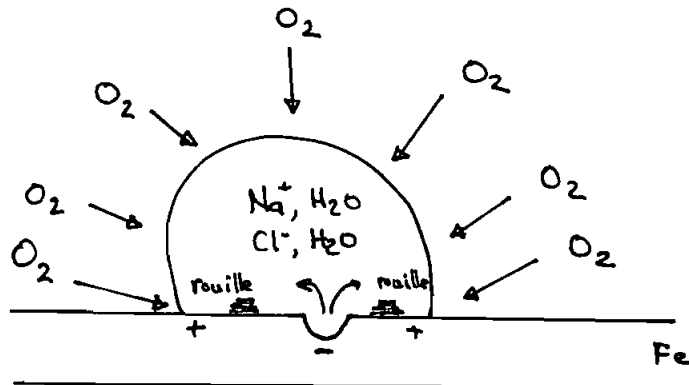


fig. 1.3

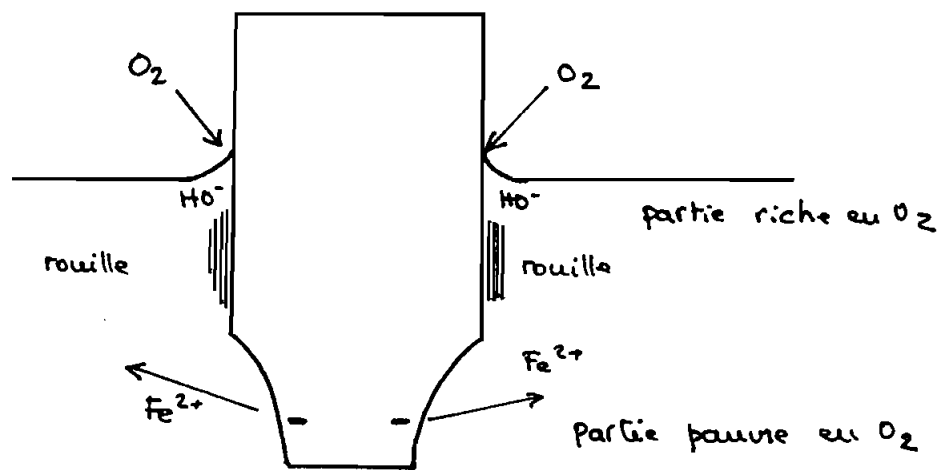


fig. 1.4

I.1.2.3 - Pile de températures différentielles

Les composants de telles piles sont de électrodes de même métal travaillant à différentes températures. On verra plus loin que la température intervient dans les tensions d'électrodes.

D'autre part elle a une influence sur la concentration en oxygène dissout. La solubilité diminue avec l'élévation de température.

Cette forme de corrosion se produit dans des échangeurs de chaleur, chaudières, éléments de chauffage par immersion et équipements similaires.

I.1.3. Aspects thermodynamiques de la corrosion

Les réactions de corrosion comme toutes réactions spontanées ne se manifestent qu'à la condition que l'enthalpie libre soit négative.

Cette condition énergétique ne détermine pas la vitesse de la réaction. C'est la cinétique de la réaction qui nous renseigne sur celle-ci.

Pour savoir si un métal en présence d'un ou plusieurs corps est susceptible de corrosion il faut calculer les enthalpies libres de réactions ΔG_T° à la température du milieu $T^\circ K$.

$$(1) \quad \Delta G_T^\circ \text{ réaction} = \Delta G_{\text{produits de réaction}}^f - \Delta G_{\text{réactifs de réaction}}^f < 0$$

L'enthalpie libre ΔG_T° d'une réaction isotherme est toujours négative quand celle-ci se développe spontanément sous pression constante.

Si plusieurs produits d'un même matériau ont une enthalpie libre standard de formation ΔG_T^f négative la plus stable, seul présent en fin de réaction, est celui dont le ΔG_T^f rapporté à 1 at.g du matériau est le plus petit en valeur algébrique.

L'enthalpie libre de réaction varie avec la température et l'état de dilution d'un constituant dans la phase qui le contient (pression partielle, activité).

L'étude thermodynamiques des réactions implique la connaissance des phases en présence et des données thermodynamiques qui s'y rapportent. Quelquefois la connaissance des phases en présence est difficile et la littérature n'offre pas toujours les données thermodynamiques.

I-1-4 Les facteurs de la corrosion

La corrosion comme développée précédemment est le résultat de toute hétérogénéité. Les facteurs de la corrosion sont divers et sa complexité vient du fait de l'action simultanée de ceux-ci.

Parmi ces facteurs on retient le milieu, le métal, les conditions d'utilisation et l'influence du temps.

I-1-4-1 le Milieu

Beaucoup de paramètres interviennent dans le milieu :

- La nature du milieu
- La concentration en oxygène qui provoque la corrosion par aération différentielle
- La température et la pression, outre leur action sur la cinétique, ont une nette influence sur la concentration en oxygène.
- Les impuretés : leur nature, leur concentration
- Le renouvellement
- L'agitation
- Les additions inhibitrices volontaires ou non
- Le pH
- La présence de complexes

I.1.4-2 Métal ou alliage

I.1.4.2-1 Composition et état structural

Un métal, et à plus forte raison un alliage, ne sont jamais totalement homogènes. Ils contiennent des impuretés, ainsi que des additions destinées à leur conférer des propriétés particulières. Un métal relativement pur se corrode moins qu'un métal riche en éléments résiduels. Ainsi un acier riche en éléments tels que : soufre, phosphore, se corrode plus rapidement.

D'une manière générale, l'état structural est très important et une phase unique et homogène a une moindre tendance à se corroder.

Si un alliage est formé de plusieurs phases et que les tensions électrochimiques de celles-ci présentent entre elles des écarts importants, les phénomènes de corrosion sont susceptibles de prendre naissance.

Il y a deux possibilités en cas de présence d'impureté dans un métal ou un alliage :

- l'impureté est moins noble : il y a corrosion au niveau de l'impureté
- l'impureté est plus noble : il y a corrosion du métal autour de l'impureté.

I.1.4.2.2 Opérations métallurgiques

• Elaboration

Elle conditionne dans une certaine mesure la résistance à la corrosion du matériau. Elle a eu effet sur la répartition des éléments (impuretés ou additions), des phases etc.

• traitements thermiques

Si les traitements thermiques ne sont pas homogènes il peut apparaître des hétérogénéités de structure plus ou moins prononcées.

Au cours d'un revenu une seconde phase peut apparaître et modifier la tenue à la corrosion de l'alliage.

Prenons par exemple l'acier au chrome maintenu entre 500 et 800°C, ainsi des carbures de chrome se forment, extrêmement riche en chrome, qui ont tendance à précipiter aux joints de grains de la structure austénitique. Ceci entraîne parallèlement un appauvrissement important en chrome de la solution solide voisine du joint de grain et provoque une très forte hétérogénéité de composition.

D'autre part, des variations de composition à l'échelle du grain entre des différences de tensions de dissolution ce qui entraîne une forme particulière de corrosion, c'est-à-dire la corrosion inter cristalline.

• Opérations mécaniques :

Lors des opérations mécaniques, les déformations du réseau entraînent un écrouissage et les zones ainsi écrouies sont anodiques par rapport aux zones non écrouies, donc sensibles à la corrosion.

Il apparaît entre un métal travaillé à froid et un métal recuit une susceptibilité à la corrosion.

I.1.4.3 Etat de surface :

Suivant sa rugosité et ses caractéristiques physico-chimiques, une surface est plus ou moins réactive.

La rugosité est importante car les pointes sont les actives et une surface polie est moins sensible vis-à-vis du milieu.

La notion d'état de surface est souvent assez mal définie. En fait un état de surface peut être caractérisé de plusieurs façons selon le critère auquel on s'intéresse :

- définition géométrique : rugosité, profil
- définition mécanique : dureté, frottement, écaillage
- définition structurale : zone écaillée, hétérogénéités,
- définition physico-chimique : texture, structure, composition, pollution, couches
- définition électrochimique : "réactivité", surtension, etc

Une corrosion par aération différentielle peut apparaître au niveau d'une simple rayure.

Les possibilités d'adsorption d'une surface par rapport aux substances environnantes qui peuvent parfois devenir des inhibiteurs sont intéressantes à connaître.

C'est à travers les caractéristiques physico-chimiques de la surface qu'on est informé là dessous.

Les traitements de surface antérieurs subits ont une influence sur sa capacité réactive. Par exemple une surface dégraissée et décapée est, si elle n'est pas passivée ou protégée, très réactive vis à vis du milieu.

I.1.4.4 Condition d'utilisation

Les contacts hétérogènes sont à éviter autant possible. En principe les surfaces de métaux de natures différentes doivent être couvertes par le même revêtement.

Dans les procédés d'assemblage il faut combattre toute hétérogénéité.

Suivant les dispositions et l'orientation des pièces certains phénomènes peuvent apparaître tels que la corrosion par aération. La corrosion à la ligne d'eau des structures immergées partiellement en est l'illustration.

Et pour les pièces qui sont dans un milieu où se développent des mouvements de solution, de gradients de température, de concentration..., peuvent apparaître.

L'action simultanée d'un milieu corrosif et d'une contrainte interne ou externe est souvent plus grave que les actions séparées.

La résistance du matériau est alors considérablement réduite et les fissures apparaissent prématurément.

La corrosion génère des défauts qui jouent le rôle de concentrateurs de contraintes. Au sein de ces défauts la concentration en oxygène est faible ce qui fait d'eux des zones anodiques par rapport au substrat. Étant donné les surfaces réduites de ces défauts la densité de courant anodique est élevée.

Suivant la qualité des films protecteurs l'action mécanique peut les rompre créant une initiation de la fissure. Certains anions accélèrent la corrosion sous tension et surtout l'ion chlorure.

1.4.5 Influence du temps

Le temps a une grande influence vu que les caractéristiques du métal et du milieu varient par vieillissement.

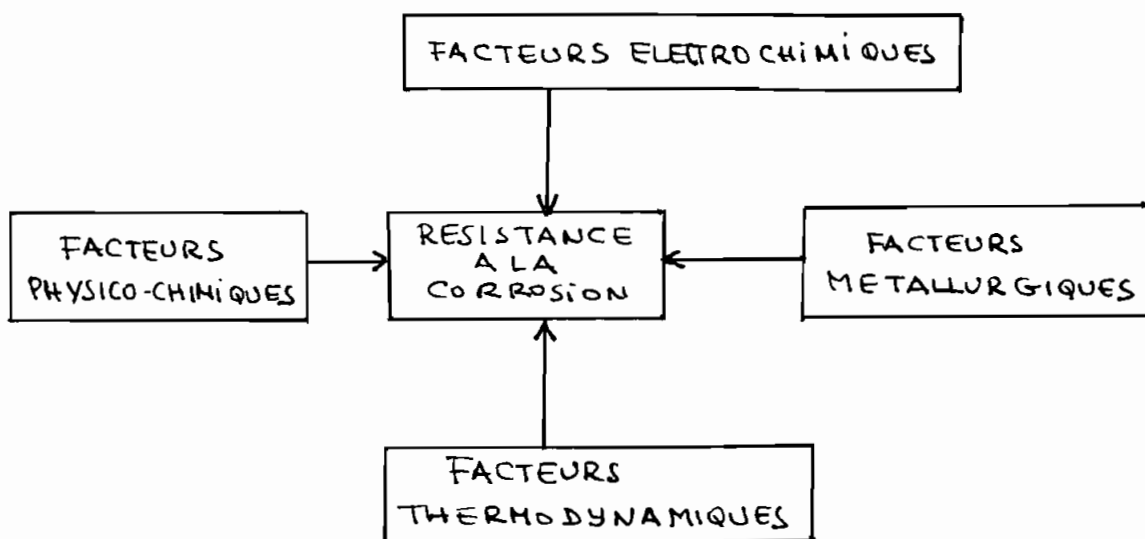
La corrosion dépend de la variation des conditions de

protection et des conditions thermodynamiques. Les couples responsables de la corrosion peuvent être classés en deux types :

- les couples idiomorphes inhérents au métal et qui correspondent aux hétérogénéités du métal.
- les couples exomorphiques relatifs à la mise en oeuvre et l'utilisation.

Une accumulation de produits de corrosion est néfaste car ces produits sont en général hygroscopiques et provoquent la corrosion par aération différentielle. C'est pourquoi aussi que les conditions d'entretien sont déterminants.

En résumé on peut regrouper sous forme d'un tableau les principaux facteurs qui affectent la résistance à la corrosion, d'un métal.



Tabl. 1.1 facteurs affectant la résistance à la corrosion

I-2 les différentes manifestations de la corrosion

I-2-1. Corrosion uni forme

L'attaque uniforme est la plus courante de la corrosion. Elle se caractérise par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface exposée.

Les différents points d'une surface d'acier sont toujours plus ou moins hétérogènes, tantôt anodiques, tantôt cathodiques; ils forment autant de micro-piles, si bien qu'il se produit une corrosion généralisée point par point, uniforme et peu profonde.

La vitesse de l'attaque uniforme est mesurée avec différentes unités, la terminologie courante étant la pénétration en mm/an, et les mm/mois, ou les mg/dm²/jour.

L'acier se corrode, par exemple, à une vitesse uniforme dans l'eau de mer égale à environ 25 mg/dm²/j ou 0,125 mm/an.

I-2-2. Corrosion par piquûres

Les piquûres constituent un type d'attaque particulièrement localisée qui aboutit au percement du métal.

Quand l'anode, ou la zone anodique, se limite à un seul point, la corrosion s'installe à cet endroit et il en résulte une pénétration profonde de la corrosion. Ces trous peuvent être de petits ou de grands diamètres.

De plus les piquûres peuvent être isolées ou si rapprochées qu'elles font apparaître une surface rugueuse. Les piquûres présentent une des formes les plus insidieuses et les plus destructives.

I-2-3 la corrosion intergranulaire :

C'est un type d'attaque localisée aux joints de grains d'un métal conduisant à une perte de résistance et de ductilité. Il y a la corrosion du grain fin. Quand elle se développe les grains se détachent et le métal ou l'alliage se désagrège. Les joints de grains sont généralement anodique par rapport aux grains.

Les aciers 18-8 qui ont subi un traitement thermique non approprié ou les alliages du type duralumin (Al-Cu 4%) sont parmi les alliages susceptibles à la corrosion intergranulaire.

I-2-4- la Corrosion sous-tension

D'après Uhlig la corrosion sous-tension est, pour un métal ou un alliage, une corrosion accélérée produite par une tension mécanique interne ou externe. Ce n'est qu'à l'observation microscopique métallographique que ce type de corrosion est visible sous forme d'attaques localisées aux contours de cristaux.

Pour un métal donné, il existe un ou plusieurs réactifs spécifiques de la corrosion sous-tension et il en résulte que tous les métaux sont susceptibles à cette forme d'attaque si certaines conditions sont réunies.

Des contraintes de tractions sont nécessaires pour la corrosion sous-tension. Autrement dit une force doit exister et qui tend à disloquer le métal. Ces tensions peuvent être divisées en deux classes : les tensions appliquées et les tensions résiduelles. Les tensions appliquées, comme la tension due au passage d'un convoi, du fait qu'elles sont parfaitement

contrôlables, ne font pas de craintes majeures. Par contre les tensions résiduelles constituent par leur nature imprévisible et inestimable une source d'inquiétude permanente pour les utilisateurs (les industriels en particulier).

Les tensions résiduelles provoquent la plus part des corruptions sous-tension. Elles ont pour origines les soudures et le travail à froid.

La corrosion sous tension se manifeste en deux étapes:

- amorce de la fissure
- propagation ou la croissance de celle-ci.

Des piquères ou de fissures se forment à la surface et constituent des points de départ.

De petites surfaces anodiques et de grandes surfaces cathodiques entraînent des effets de surface défavorables.

CHAPITRE - II

RAPIDES SURVOL DE QUELQUES MODES
DE PROTECTION

II - RAPIDE SURVOL DE QUELQUES MODES DE PROTECTION DE L'ACIER

Etant donné la diversité des types de corrosion il existe plusieurs modes de protection.

La corrosion étant le résultat de l'action mutuelle du milieu corrosif et de l'alliage ne peut être arrêtée qu'en agissant sur les caractéristiques de ces deux éléments.

Dans le cadre de cette étude c'est l'eau de mer qui constitue notre milieu. Agir sur elle devient utopique vu son caractère infini.

Donc on ne peut agir que sur l'alliage soit en :

- modifiant sa nature, ce qui conduit à l'élaboration d'aciers inoxydables
- recouvrant le métal d'un film protecteur
- assurant une protection électrochimique active.

II-1 revêtement protecteur

• Un premier groupe de revêtement ne modifie pas la structure chimique de la surface à protéger il s'agit :

- des revêtements non métalliques : émaux (revêtements minéraux), corps gras, cires, paraffines, peintures et vernis, matières plastiques.
- des revêtements métalliques Zn, Pb, Sn métaux fondus (Zinc, plomb, étain), placages d'autres métaux, revêtements électrolytiques (cadmiage, zingage, nickelage, cuivrage)

. Un autre groupe modifie la structure chimique de la surface par création d'un alliage avec le zinc (shera'disation), avec le chrome (chromisation), avec l'aluminium (aluminisation) ou bien soit par altération de la surface il s'agit de la phosphatation, oxydation, passivation, bronzage ...

II-2 Cas d'application de peintures

L'application de peinture est la plus connue des méthodes de protection contre la corrosion. On sait que la corrosion est conditionnée à l'existence de quatre facteurs : existence d'une anode, d'une cathode, d'un électrolyte et une différence de potentiel. Le film protecteur supprime l'électrolyte. Un bon revêtement doit avoir les qualités suivantes :

1. Il doit avoir une bonne résistance aux acides, aux bases, aux sels parce que ces conditions font partie du milieu corrosif.
2. Il doit avoir une bonne résistance à l'humidité et aux ultraviolets.
3. Il doit avoir une bonne adhérence sur le support
4. Son application doit être facile et ne pas exiger de équipements extravagants
5. Un revêtement à séchage rapide est mieux
6. Après application le revêtement doit avoir au moins une couche épaisse de $37,5 \mu$
7. Une double couche de revêtement très solide est préférable pour réduire les coûts.

Une bonne mise en état de surface est indispensable pour une meilleure adhérence des films.

Des essais doivent être faits pour choisir une peinture. Les types d'essais sont :

- essais de consistance
- essais de pouvoir couvrant
- essais de séchage
- essais d'adhérence

L'essai au brouillard salin est une méthode expérimentale fiable pour déterminer la tenue des peintures.

II-3. La protection par inhibitions

Un inhibiteur est une substance chimique qui, lorsqu'elle est additionnée en petite quantité à un milieu, diminue efficacement la vitesse de corrosion. Il y a plusieurs types d'inhibiteurs désignés généralement comme suit

- les substances passivantes
- les inhibiteurs organiques
- les inhibiteurs en phase gazeuse

Les substances passivantes forment un composé insoluble à la surface du métal. L'anion de l'inhibiteur forme sur les parties anodiques du métal avec les cathions M^+ provenant de l'oxydation du métal un composé insoluble

Les exemples d'inhibiteurs pour le fer sont :

- le phosphate de sodium
- le carbonate de sodium
- le silicate de sodium
- le chromate de sodium

Ce sont des inhibiteurs anodiques.

Pour les inhibiteurs cathodiques, le cathion forme avec les parties cathodiques du métal un hydroxyde insoluble. Des exemples d'inhibiteurs cathodiques pour le fer sont les sels de Magnésium (Chlorure de Magnésium qui donne l'hydroxyde de Magnésium), les sels de Zinc.

Dans cette même catégorie d'inhibiteurs passivants il y a des inhibiteurs mixtes qui forment à la fois des dépôts aussi bien sur les anodes que sur les cathodes. Ces inhibiteurs forment aussi sur le métal un film d'oxyde qui s'il est étanche et épais protège efficacement le métal. Ce sont les chromates (chromates de Zn sous forme de peinture), les nitrites.

D'autres inhibiteurs forment une couche de chimisorption ou d'adsorption. L'adsorption est la formation d'une couche monomoléculaire d'inhibiteurs à la surface du métal. Quant à la chimisorption c'est la formation d'une couche monoatomique d'un gaz à la surface du métal. Les inhibiteurs en phase vapeur ou volatils introduits sous formes solide ou liquide dans une enceinte fermée qui en se vaporisant forment un film sur le paroi à protéger.

Il y a quelques dangers liés à l'usage de inhibiteurs surtout quand il s'agit de pile sous contrôle cathodique et que l'inhibiteur soit anodique. Ceci à cause de la diminution des surfaces anodiques qui crée des phénomènes de corrosion par piqûres dues aux densités de courant anodique élevées.

II-4 Protection électrochimique

Les deux modes de protection électrochimique sont la protection cathodique et la protection anodique:

II.4.1. Protection cathodique:

La protection cathodique est peut-être le plus important de tous les moyens de protection. La corrosion peut-être virtuellement réduite à zéro par l'application d'un courant électrique. De ce fait une surface métallique peut-être maintenue dans un milieu corrosif pendant un temps indéfini sans être détruite.

Dans une surface métallique c'est l'existence de micro-anodes et de micro-cathodes court-circuitées par l'électrolyte qui expliquent la dissolution des zones anodiques.

La protection cathodique consiste à appliquer un courant électrique qui polarise les éléments cathodiques et anodiques à leur potentiel de circuit ouvert anodique. De ce fait la surface devient équipotentielle puisque les potentiels anodiques et cathodiques sont égaux. Ainsi pour une certaine valeur de la densité de courant un courant pénètre dans toutes les régions du métal (y compris les zones anodiques) évitant par cette occasion la dissolution des ions du métal.

Elle est applicable à divers métaux tels que l'acier, le cuivre, le Pb, le laiton, ... Aussi elle constitue une solution aux problèmes de corrosion sous-tension, la corrosion par fatigue, la corrosion sélective ou encore à la corrosion par piqûres.

Elle peut être appliquée à l'aide de divers moyens techniques sur lesquels nous reviendrons.

II.4.2 Protection anodique:

Certains métaux tels que les aciers inoxydables, fer peuvent être protégés efficacement en les plaçant en anode et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la courbe de polarisation anodique.

La méthode est applicable seulement aux métaux et alliages qui deviennent rapidement passifs quand ils sont polarisés anodiquement sous de faibles densités de courant (principalement les métaux de transition).

Les densités nécessaires pour créer la passivité (critique) sont relativement élevées mais les courants imposés pour maintenir la passivité sont généralement bas.

La passivité est une notion relative qui dépend du métal et du milieu dans lequel il est placé. En traçant les courbes intensité-potentiel on peut être informé du fait que le métal est passivable ou non.

Cette mode de protection est utilisée souvent dans les milieux acides et certaines solutions salines.

Elle n'est pas valable dans les milieux contenant des ions halogènes qui ont tendance à détruire la passivité (ions chlorure).

CHAPITRE-III

L'EAU ET LA CORROSION

III - L'EAU ET LA CORROSION

Certaines des notions dégagées ci-avant seront utilisées pour aborder sur un plan analytique le problème de la corrosion du fer et de l'acier, dans l'eau en général, dans l'eau de mer en particulier. Toute étude de protection, nécessite en effet la compréhension préalable de toutes les causes de dommage possibles des structures.

En somme la connaissance du milieu est une exigence préalable à toute politique de lutte contre la corrosion. C'est dans cet esprit en tous cas que nous abordons ce volet de notre mémoire.

Chimiquement parlant, l'eau est un composé aux multiples facettes car elle revêt plusieurs aspects du point de vue physique et chimique.

C'est un solvant universel, aussi bien pour les solides que pour les liquides et les gaz.

Pour les solides et/ou les liquides on recense une gamme étendue de solubilités. Quant aux gaz, leur solubilité obéit à la loi d'Henry :

A température donnée la masse de gaz soluble dans un volume d'eau est proportionnelle à la pression partielle de ce gaz dans l'atmosphère placée au-dessus de cette eau.

L'eau apparaît comme un oxydant et comme un réducteur (substance amphotère). Les possibilités peuvent se résumer par les deux équilibres :

Action reductrice $H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^-$

Action oxydante $2e^- + 2H_2O \rightleftharpoons 2OH^- + H_2$

L'eau peut donc être décomposée en hydrogène et oxygène.

Sous sa forme naturelle, l'eau n'est jamais chimiquement pure. Elle peut contenir en effet :

- des gaz dissous (O_2 , CO_2 , N_2 , SO_2 ...)
- de matières organiques ou minérales en suspension (sables, micro-organismes, ...)
- des quantités variables de sels dissous à l'état d'ions :

Cations : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ ...

anions : Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , NO_3^-

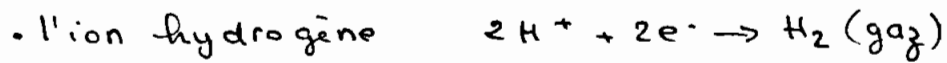
Il est donc nécessaire pour bien connaître une eau, de déterminer les paramètres suivants :

- pH, couleur (due à des sels minéraux, ou à des matières colloïdales organiques)
- turbidité (présence de sable ...)
- température
- les différents titres (TH, TA, TAC ...)
- les gaz dissous.

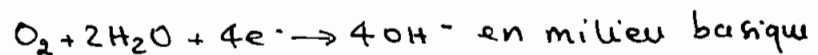
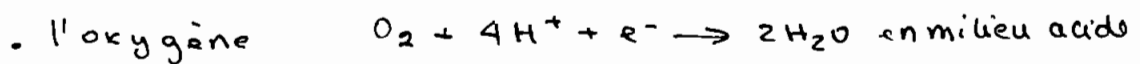
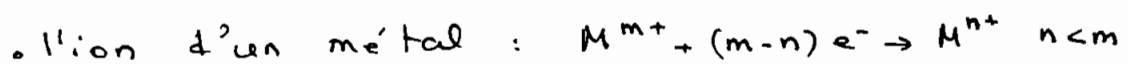
III-1. Corrosion des métaux dans l'eau

De manière simple on peut dire qu'un métal est susceptible de se corroder dans l'eau s'il existe dans cette eau un système capable de se réduire et dont le potentiel d'équilibre est plus élevé que le potentiel

d'équilibre de la réaction de dissolution anodique de ce métal ; c'est à dire s'il existe un système capable de capter les électrons émis lors de la réaction électrochimique de dissolution du métal, système que nous désignerons par le terme "pompe à électrons". Ce sont par exemple



en milieu acide



La corrosion d'un métal est influencée, comme toute corrosion, par divers paramètres, dont les gaz dissous, l'oxygène, les sels dissous, la température, l'agitation. Quand il s'agit d'eau de mer il faut en plus tenir compte de l'influence d'organismes vivants tels que les algues, les champignons, les bactéries.

Nous avons tenté de déterminer certains paramètres de l'eau de Dakar - MARINE ; les caractéristiques sont présentées à la page suivante.

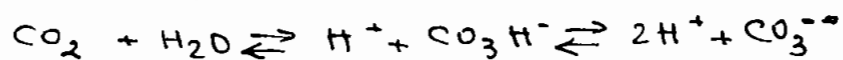
CARACTERISTIQUES	FEVRIER 87	FEVRIER 88
pH.	7,9	7,3
Conductivité (µs)	41000	32706
Alcalinité (CaCO ₃) (mg/l)	117	123
Ca ²⁺ (mg/l)	418	424
Cl ⁻ (mg/l)	23641	21072
Solides totaux (mg/l)	—	47198
Solides en solution (mg/l)	65670	42148
pH de saturation	7,8	8,0
Huiles non volatiles (mg/l)	40	112
Huiles volatiles (mg/l)	60	—

Tabl. 3.1 - Caractéristiques de l'eau de D.H.

III-2- Influence des gaz dissous

III-2.1- Anhydride carbonique (CO₂)

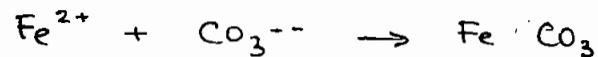
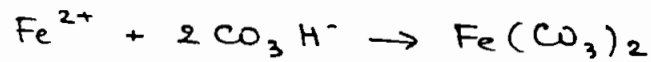
La présence de gaz carbonique dans l'eau en absence d'oxygène a pour conséquence la formation d'ions H⁺, CO₃H⁻, CO₃²⁻ on a :



L'apparition des ions H⁺ contribue à l'abaissement du pH ; l'eau devient plus acide. Les ions H⁺ forment une "pompe à électrons" et de ce fait la corrosion est soit initiée, soit accélérée.

Dans le cas du fer et des aciers, les ions Fe²⁺ formés lors de la dissolution réagissent avec

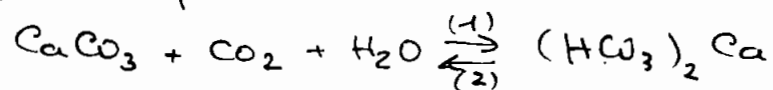
les ions CO_3H^- et CO_3^{2-} pour donner du bicarbonate ferreux soluble et du carbonate ferreux qui dès que le produit de solubilité est atteint, précipitent à la surface de l'acier. Les réactions se présentent ainsi :



L'attaque du fer par le gaz carbonique dissous devient négligeable pour des concentrations égales ou inférieures à 10^{-6} mole/l. Cette concentration est fonction du pH et du CO_2 total.

Une eau dont la teneur en gaz carbonique dissous sera supérieure à cette valeur limite attaquera le fer et l'acier, elle sera dite corrosive vis-à-vis de ces matériaux.

On différencie cette "corrosivité" de l'eau vis-à-vis de l'acier de l'agressivité d'une eau vis-à-vis du marbre. Cette dernière correspond au déplacement de l'équilibre :



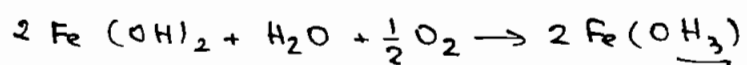
Dans le sens (1) il y a mise en solution du carbonate sous forme de bicarbonate (agressivité calcaire). De très nombreux auteurs ont établi des indices permettant de prévoir à partir du pH, TH, T.A.C etc. si une eau est agressive ou eutartante, corrosive ou non. Nous citerons pour mémoire l'indice de LANGELIER. En l'absence d'oxygène la corrosion du fer

et de l'acier par l'acide carbonique conduit à une corrosion uniforme. Cependant le rôle de CO_2 peut-être également favorable dans certains cas car il favorise la formation d'une couche protectrice efficace, surtout en association avec l'oxygène

II-2.2. Oxygène (O_2)

Un autre gaz dissous déterminant dans le processus de corrosion est l'oxygène. Ce gaz joue un rôle primordial dans la corrosion de métaux soit comme dépolarisant, soit comme agent de transformation des produits de corrosion

Dans le cas du fer et de l'acier par exemple, l'oxygène dissous transforme l'hydroxyde ferreux en hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui lui est insoluble sur une plus large étendue de pH.



Selon la vitesse d'oxydation on obtient en surface des oxydes de fer plus ou moins hydratés de structures cristallographiques différentes.

La vitesse d'oxydation croît en fonction de la teneur en oxygène jusqu'à une limite au delà de laquelle elle chute par suite de passivation.

Le film formé est malheureusement instable en présence d'ions halogènes d'une part et à température élevée d'autre part. Il y a alors amorce ou progression de corrosions localisées, par exemple la "piqûration".

En fin la répartition inadéquate de l'oxygène

sur différentes parties d'une structure peut engendrer comme nous l'avons vu une pile d'aération différentielle.

III-3. Influence des sels dissous :

La présence de divers sels dissous dans l'eau a pour effet d'augmenter la conductivité du milieu: la mobilité des ions est accrue, en particulier celle des ions Fe^{2+} , d'où généralement une augmentation de la corrosion.

Cependant il faut noter que si la teneur en sels devient importante, cela se fait au détriment de l'oxygène dissous, ce qui peut entraîner une diminution de la corrosion.

Par ailleurs tous les sels n'agissent pas de la même manière.

Les sels acides ($AlCl_3$, $NiSO_4$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, NH_4Cl) s'hydrolysent pour donner des solutions acides qui provoquent une corrosion avec dégagement d'hydrogène. Le chlorure d'ammonium présente une action corrosive supérieure du fait que les ions NH_3^+ sont susceptibles de complexer les ions Fe^{2+} .

Les sels alcalins (Na_3PO_4 , $Na_2B_4O_7$, Na_2CO_3 etc...) s'hydrolysent pour donner des solutions alcalines. Ils agissent comme inhibiteurs de corrosion en parvenant à fixer le fer en présence d'oxygène dissous.

Les sels oxydants sont, soit dépolarisants ($FeCl_3$, $CuCl_2$, $HgCl_2$) et de ce fait augmentent la

corrosion, soit passivants ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, NaNO_2 , KMnO_4 , K_2FeO_4 , etc...) et sont alors des inhibiteurs efficaces. Certains anions (Cl^- , SO_4^{2-}) influent sur l'équilibre des carbonates et sur la structure des précipités ferriques qui, à partir d'environ 3 mmol/l d'ions, cessent d'être protecteurs.

Lorsque la température croît, la solubilité de tous les gaz dissous, notamment du CO_2 libre et de l'oxygène diminue. Pour une concentration en oxygène donnée, la vitesse de corrosion double approximativement pour chaque augmentation de 30°C de la température. Une augmentation de la température peut par ailleurs entraîner la décomposition des bicarbonates et des carbonates : formation d'anhydride carbonique (CO_2), corrosion par acide carbonique.

La solubilité des sels alcalino-terreux (sels de Calcium et de Magnésium) diminue avec la température ; il se produit alors un bouleversement de divers équilibres réalisés dans l'eau entre les gaz et les sels dissous.

Signalons enfin, sans rentrer dans les détails que l'agitation et la vitesse du fluide influencent parfois et de façon significative le taux de corrosion de l'eau. Ce facteur est donc d'importance pour la corrosion des structures en acier dans l'eau de mer qui est perpétuellement agitée.

Tout ceci montre la complexité de la corrosion. Pour lutter contre elle, il faudrait s'intéresser à

chaque facteur et lui trouver une solution.

Quand il s'agit de l'eau de mer cela est de toute évidence impossible.

Afin de protéger la structure, la polarisation cathodique est très généralement utilisée.

Bien entendu, il faudrait s'attendre à ce que tous ces facteurs agissent sur ce mode de protection.

CHAPITRE - IV

LA PROTECTION CATHODIQUE

IV - LA PROTECTION CATHODIQUE

Le principe de la protection cathodique a été expliqué dans les pages précédentes. Elle peut se faire de deux manières différentes :

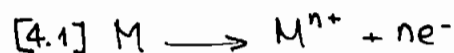
- protection cathodique par anodes réactives
- protection cathodique par anodes énergisées ou plus connue sous le nom de protection par courant imposé

Au paravant on devrait étudier le comportement des métaux baignant dans un électrolyte.

IV-1 Potentiels normaux et Potentiels de dissolution

IV-1-1. Potentiel normal ou d'équilibre

Un métal plongé dans une solution contenant l'un de ses sels émet des cations dans celle-ci. La réaction est ainsi décrite :



Ainsi il se charge négativement jusqu'à une f.e.m maximale d'équilibre.

Il se fait un équilibre qui s'explique par :

- la répulsion des ions M^{n+} qui se trouvent dans la solution
- l'attraction des électrons en excès qui chargent le métal.

Le potentiel maximum que prend le métal appelé aussi potentiel électrochimique. C'est une caractéristique du métal.

Calcul de E

Lors qu'un ion-gramme de M^{n+} portant nF coulomb passe en solution la pression osmotique p de la solution augmente de dp et le potentiel du métal varie de dE le travail effectué est

$$[4.2] \quad W_1 = nF \cdot dE \times 10^7 \text{ ergs (c.g.s)}$$

D'après la loi de dilution d'Oswald la pression osmotique de la solution correspond à un travail

$$[4.3] \quad W_2 = RT \frac{dp}{p}$$

Ces deux travaux sont égaux

$$W_1 = W_2 \Rightarrow nF \cdot dE \cdot 10^7 = RT \frac{dp}{p}$$

$$\text{d'où} \quad [4.4] \quad dE = \frac{RT}{nF \cdot 10^7} \frac{dp}{p}$$

en intégrant on obtient

$$[4.5] \quad E = \frac{RT}{nF \cdot 10^7} \log_e p + \text{cte}$$

$$\text{cte} = - \frac{RT}{nF \cdot 10^7} \log_e I$$

$$\text{d'où} \quad [4.6] \quad E = - \frac{RT}{nF \cdot 10^7} \cdot \log_e \frac{I}{p}$$

Le potentiel normal d'équilibre d'un métal est le potentiel que prend le métal en présence d'une solution normale d'un de ses sels. Il est noté E_0

Calcul de E_0

Les pressions osmotiques de solutions diluées sont proportionnelles aux concentrations qu'on peut conf.

de avec activité'.

$$p = Kc$$

$$\text{d'où [4.7]} E = - \frac{RT}{nF \cdot 10^7} \log_e \frac{p}{Kc}$$

$$= - \frac{RT}{nF \cdot 10^7} \left(\log_e \frac{p}{K} - \log_e c \right)$$

solution normale $c=1$

d'où

$$\text{[4.8]} E_0 = - \frac{RT}{nF \cdot 10^7} \log_e \frac{p}{K}$$

Ainsi NERNST en déduit le potentiel chimique

$$\text{[4.9]} E = E_0 + \frac{RT}{nF \cdot 10^7} \log_{10} c$$

en remplaçant les constantes par leurs valeurs on obtient

$$\text{[4.10]} E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log_{10} c$$

Les potentiels normaux sont mesurés à l'aide de l'électrode à hydrogène. Ils sont présentés dans le tableau de la page suivante.

Métaux	E_0	Métaux	E_0
Magnésium	-2,34	Étain	-0,136
Aluminium	-1,67	Hydrogène	0,00
Zinc	-0,77	Antimoine	+0,25
Chrome	-0,71	Bismuth	+0,32
Cadmium	-0,40	Cuivre	+0,35
Fer	-0,44	Argent	+0,80
Cobalt	-0,27	Platine	+1,20
Nickel	-0,25	Or	+1,40
Plomb	-0,12		

Tableau . 4.1 Potentiels normaux mesurés par rapport à l'électrode de H_2

Ce tableau nous donne certaines indications par rapport aux possibilités d'un métal à se corroder dans l'eau. Les métaux qui ont les potentiels les plus négatifs sont ceux qui sont très réactifs. Quand deux métaux sont en contact le plus corrodable est celui qui a E_0 le plus négatif il jouera le rôle d'anode.

Le tableau nous apprend aussi qu'en général si un métal sera corrodé par un acide. Les métaux ayant des potentiels négatifs sont attaqués par les acides car ils déplacent l'hydrogène en solution, les autres normalement non.

Mais en présence d'oxygène le cuivre est attaqué par l'acide sulfurique.

Une limitation de ce tableau est qu'il ne tient pas compte des phénomènes de passivité.

Potentiel de dissolution

Les milieux dans lesquels nous voulons protéger les métaux ne sont pas des électrolytes contenant des ions de ces métaux. On est intéressé à savoir le potentiel que prend le métal dans le milieu que nous étudions. Il est spécifique du couple métal-milieu étudié. Dans notre cas le milieu d'étude est l'eau de mer. En laboratoire elle est remplacée par une solution de NaCl à 3%. Les potentiels mesurés par rapport à l'électrode au calomel saturée à 20°C sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau A.2 .
Potentiel de dissolution

Métaux	Potentiel de dissolution (V)
Magnésium (Mg)	- 1,63
Zinc (Zn)	- 1,06
Alliage Zn/Al	- 1,03
Cadmium (Cd)	- 0,78
Aluminium (Al)	- 0,74
Alliage Al/Cu	- 0,60 / 0,65
Fe	- 0,60 / 0,70
Cr	- 0,60
Plomb (Pb)	- 0,47
Nickel (Ni)	- 0,27
Cuivre (Cu)	- 0,18
Argent (Ag)	- 0,05
Acier Inox 18/8	+ 0,10
Or (Au)	+ 0,22

Les métaux ayant des potentiels de dissolution négatifs se corrodent plus. En couplant deux métaux celui qui a le potentiel le plus négatif se corrode.

On retrouve déjà un mode de protection qui consiste à protéger un métal par un autre plus électro-négatif.

Ce type de protection est appelé protection par anode réactive.

En général, un potentiel stationnaire est difficile à atteindre parce qu'au moment de l'introduction du métal dans la solution celle-ci ne contient pas de cations M^{n+} . L'interface métal-solution peut-être modifiée par la formation d'un produit de corrosion insoluble.

IV.2. Phénomène de polarisation

On serait intéressé à savoir comment varie le potentiel du métal, ou des métaux par rapport à la variation d'un courant. Cette variation est décrite par les courbes intensité-potentiel.

IV.2.1 Courbes intensité-potentiel : méthode potentiostatique de KOCH-SUNDERMANN :

Elle consiste à mesurer l'intensité du courant circulant entre :

- l'électrode du métal à étudier
 - une électrode inattaquable en Platine
- en fonction du potentiel imposé E repéré par l'électrode de référence au calomel saturé (E.C.S).

Un potentiostat règle le potentiel imposé des potentiels négatifs aux potentiels positifs. C'est à dire que le métal joue successivement le rôle de cathode puis

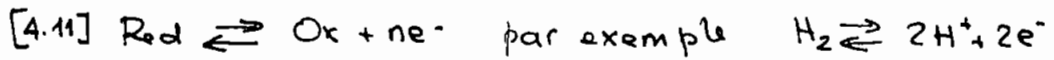
d'anode.

Par convention $I < 0$ métal est cathode

$I > 0$ métal est anode

IV-2.1-1. Courbes obtenues avec un métal inattaquable

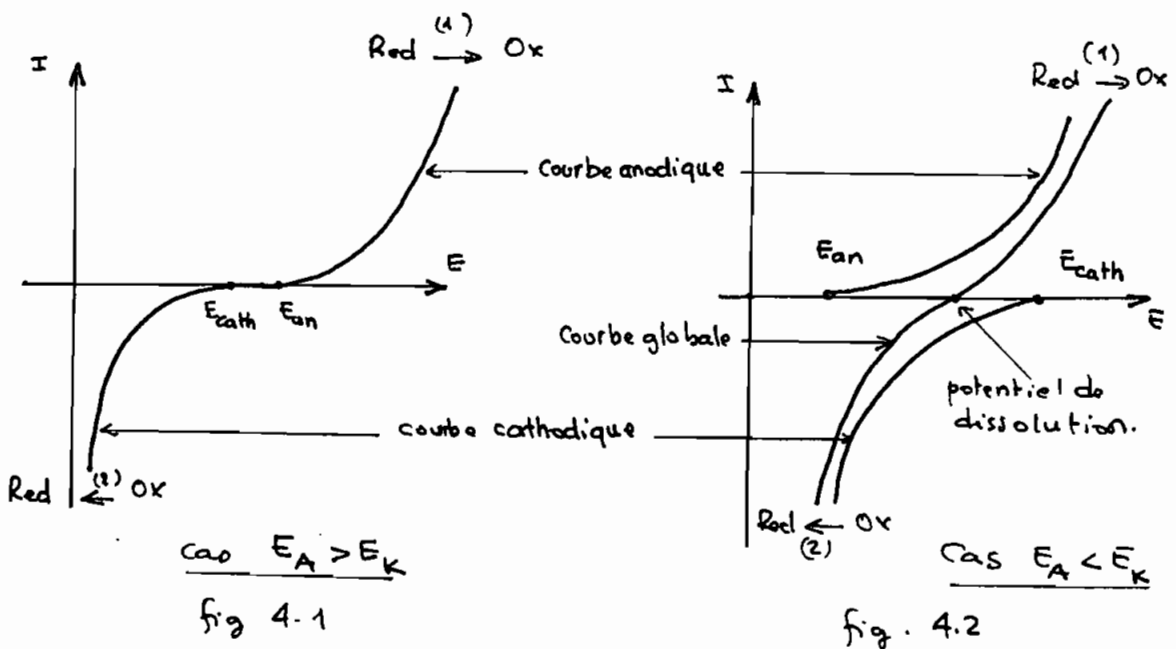
Le reactif contient un système oxydo-réducteur



Entre le métal et la solution il y a un potentiel d'équilibre, dit potentiel d'oxydo-réduction

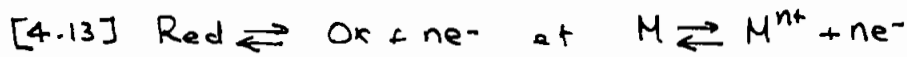
[4.12] $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$

A l'aide du potentiostat on impose au métal un potentiel différent du potentiel d'équilibre. Ainsi on provoque à volonté la réaction dans le sens (1) ou (2) et on trace les courbes.

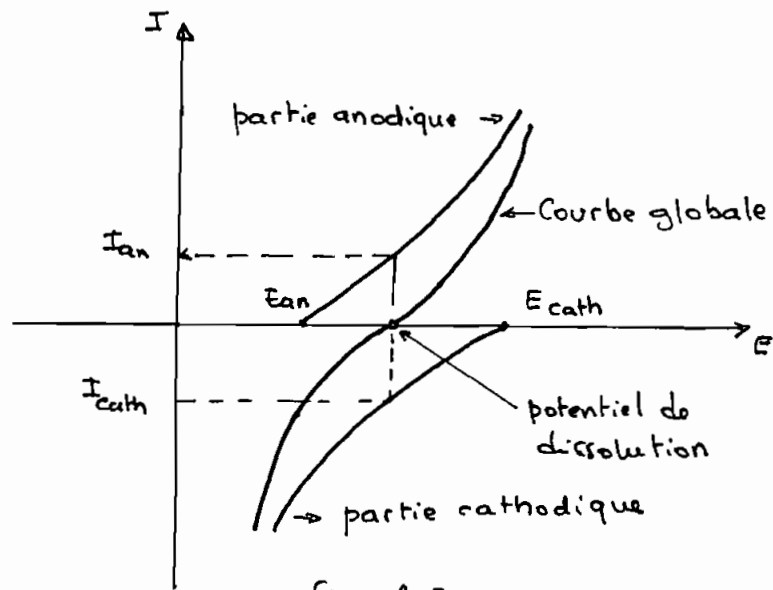


III-2-1-2 - Courbes obtenues avec un métal corrodable

Seule la courbe globale dans ce cas peut être tracée expérimentalement. Elle est due aux quatre courbes élémentaires issues des réactions



la courbe est de cette forme :



Cette courbe expérimentale permet de déterminer le potentiel de corrosion E_c du métal dans la solution.

En même temps elle nous permet de déterminer l'intensité de corrosion I_c du métal.

Ce dernier paramètre nous permet de calculer la vitesse de corrosion, donc la vitesse de dissolution des zones anodiques du métal.

La courbe intensité-potentiel traduit la variation de la quantité $I = (i_{\text{anodique}} - i_{\text{cathodique}})$

en fonction de la surtension η .

$$[4.14] \eta_c = E_{\text{cath}} - E \quad \text{surtension cathodique}$$

$$[4.15] \eta_a = E - E_{\text{an}} \quad \text{surtension anodique}$$

IV-2.2-la Polarisation : causes

Les causes de la polarisation des électrodes peuvent être classées en différentes catégories : polarisation de concentration, polarisation d'activation et polarisation de résistance (IR).

IV.2.2.1-Polarisation de concentration

Un métal M de valence n en cathode dans une solution d'un de ses sels en circuit ouvert son potentiel se définit d'après la loi de Nernst

$$[4.16] E_1 = E_0 + \frac{RT}{nF} \log (M^{n+})$$

Quand le courant passe, les ions M^{n+} se déposent sur l'électrode, diminuant ainsi la concentration des ions métalliques à la surface. Ainsi le potentiel devient

$$[4.17] E_2 = E_0 + \frac{RT}{nF} \log (M^{n+})_s$$

Puisque $(M^{n+})_s < M^{n+}$ le potentiel de la cathode polarisée est moins noble ou plus actif qu'en absence de courant.

Plus le courant est important plus la concentration en surface diminue, de ce fait la polarisation correspondante est plus grande. La polarisation infinie est obtenue quand $(M^{n+})_s$ est nulle ce qui correspond

i^0 est une densité de courant appelée densité de courant limite. En pratique la densité de courant limite n'est jamais atteinte.

Si on appelle i_L la densité de courant limite pour un processus cathodique, i la densité de courant appliqué on montre que

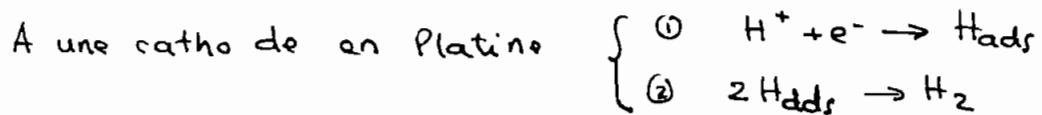
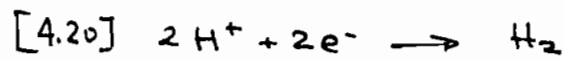
$$[4.18] \quad E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{i_L}{i_L - i}$$

d'autre par [4.19] $i_L = \frac{DnF}{\delta t} c \times 10^{-3}$

IV.2.2-2- Polarisation d'activation

C'est une polarisation causée par une réaction d'électrode lente. On peut dire que la réaction à l'électrode nécessite une énergie d'activation pour se poursuivre.

L'exemple le plus important est celui de la réduction de l'ion hydrogène à la cathode appelée surtension d'hydrogène

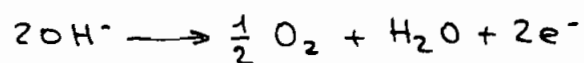


H_{ads} atome d'hydrogène adsorbé à la surface du métal.

La réaction $\textcircled{1}$ est relativement rapide et est suivie d'une combinaison d'atomes adsorbés pour former des molécules d'hydrogène : réaction $\textcircled{2}$

La réaction $\textcircled{2}$ est lente et contrôle la décharge totale des ions H^+ .

Une polarisation d'activation importante se présente lors de la décharge des ions OH^- et s'accompagne d'un dégagement d' O_2 selon la réaction



C'est la surtension d'oxygène.

Les surtensions se produisent lors des décharges des ions Cl^- , Br^- mais les valeurs sont beaucoup plus petites pour une densité de courant donnée.

La valeur de la polarisation d'activation est plus ou moins importante selon la nature de l'ion. Pour les métaux de transition tels que le fer, le cobalt, le nickel elle est importante.

Mais quelque soit l'origine de la polarisation, elle dépend de la densité de courant par la relation

$$[4.21] \quad \eta = \beta \log \frac{i}{i_0}$$

β , i_0 constantes qui dépendent du milieu et du métal. Ils dépendent tous les deux du facteur température.

Plus la valeur de i_0 est grande, plus la valeur de β est petite, plus la polarisation correspondante est faible.

IV.2.2-3 - Polarisation de résistance

Les mesures de polarisations effectuées comprennent la chute de tension au niveau de l'électrolyte ou et de la couche produite par la réaction du métal qui couvre sa surface.

Cette contribution d'après la loi d'Ohm est iR
 i , densité de courant appliqué
 R , résistance de l'électrolyte

R est donné par la relation $R = \frac{\rho}{R}$

IV.2.3-Détermination des droites de Tafel

Tafel a montré que la surtension η est défini
 ainsi

$$\eta = a + b \log I$$

Cette équation est appelée droite de Tafel

Elle est utilisée pour déterminer le courant de corrosion
 I_c .

Pour cela on trace la courbe $f(E) = \log I$

pour chaque branche des courbes de polarisation.

Après on prolonge les deux parties rectilignes.

La verticale de E_{corr} détermine $I_{an} = I_{cath} = I_{corr}$

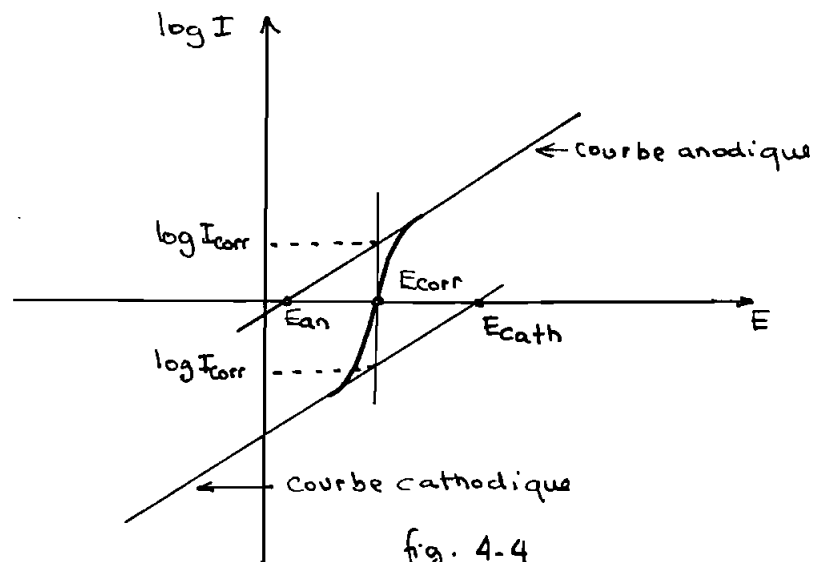


fig. 4-4

Avec I_{corr} et à travers la loi de Faraday on détermine la vitesse de corrosion.

IV.2.4-Facteurs influant sur les courbes potentiocinétiques

Ces facteurs dépendent d'une part de la nature de l'électrolyte et d'autre part de celle de l'alliage. Une faible conductivité de l'électrolyte a pour effet d'augmenter les pertes ohmiques dans le milieu corrosif, ainsi de diminuer le courant de corrosion. Dans le cas de la corrosion galvanique la conductivité de l'électrolyte exerce une certaine influence sur l'étendue des zones anodiques et cathodiques.

La concentration des ions réductibles dans l'électrolyte est déterminante sur le potentiel d'équilibre de la réaction cathodique.

Le pH de la solution influence la réaction cathodique de même que la concentration en oxygène dissout. Car selon le pH et la concentration en oxygène dissout certaines réactions cathodiques sont susceptibles d'avoir lieu.

La température quant à elle détermine la pente de Tafel β .

Les facteurs dépendant de l'alliage sont à part sa nature chimique : sa pureté, son état de surface et surtout son état structural.

L'agitation de l'électrolyte a une influence sur les courbes potentiocinétiques. Car plus la vitesse de l'écoulement dans l'électrolyte est grande, moins la polarisation de concentration à la cathode est importante.

IV.3 - Diagrammes de Pourbaix

Ces diagrammes établis par des calculs thermodynamiques, à 25°C , pour des corps purs, dans l'eau pure sont très importants.

Ils font intervenir toutes les réactions énergétiquement possibles entre les corps de départ et déterminent tous les corps qui peuvent se former.

Les différents états d'équilibre entre, les ions, les composés formés par action de l'eau, sont représentés dans un diagramme potentiel - pH.

Ces courbes E - pH délimitent les domaines dans lesquels le métal est :

- corrodé donc les ions et les composés sont solubles
- passivé, c'est à dire qu'il se forme à la surface du métal des oxydes ou des hydroxydes protecteurs
- incorrodable, c'est à dire le domaine d'immunité.

Donc connaissant le potentiel du métal dans le milieu et le pH du milieu on détermine le domaine dans lequel on se situe.

A partir de ce diagramme on entrevoit les solutions possibles, envisageables pour freiner la corrosion du métal.

Le fer dans l'eau de mer prend un potentiel de 0,6V par rapport à l'électrode à hydrogène et l'eau de mer à un pH de 8,2. Ce point est matérialisé dans le diagramme de la page suivante par A.

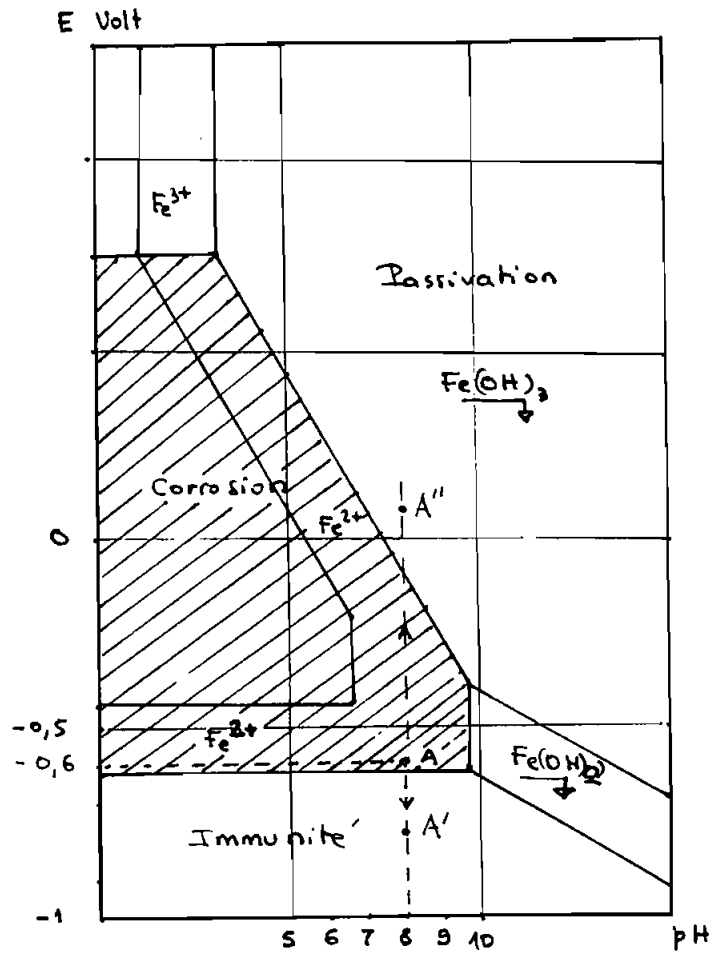


fig 4.5 - diagramme de Pourbaix du fer

Ce point A se trouve dans le domaine de corrosion (fêlures).
 Pour protéger le métal dans l'eau de mer de pH donné on peut soit :

- abaisser le potentiel de A vers A' pour se trouver dans le domaine d'immunité (protection cathodique)
- ou élever le potentiel de A vers A'' pour se retrouver dans le domaine passif (protection anodique)

Le diagramme de Pourbaix a mal gre' le renseignements fournis des limites qui sont:

- ils ne sont valables que pour les métaux purs
- ils ne donnent aucune indication sur la cinétique
- et que dans le domaine de passivation les caractéristiques de protection de la couche d'oxydes ou d'hydroxydes doivent être déterminées. En d'autres termes la qualité protectrice de la couche n'en est pas déduite.

IV-4. Détermination des conditions générales de protection

Pour assurer la protection cathodique d'un alliage dans un électrolyte il faut créer:

- un potentiel limite de protection E_{prot}
- une intensité de protection I_{prot}

IV.4.1 détermination du potentiel E_{prot} :

En protégeant cathodiquement un métal ou lui applique un courant de telle sorte que la concentration des ions de ce métal soit minimale.

D'après le professeur Pourbaix cette condition minimale au dessus de laquelle on peut dire que le métal se corrode est de $C_0 = 10^{-6}$ ions-gramme/l. C'est une limite conventionnelle. A cette concentration correspond un potentiel qu'on calcule à travers la loi de Nernst

$$E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log_{10} C_0$$

Ce qui donne $E_{prot} = -0,62 \text{ V/EHN}$

IV.4.2-détermination de l'intensité de protection

Il ya plusieurs manières de déterminer l'intensité I_p . Cette intensité dépend du mode de protection cathodique adopté.

Une méthode générale et approximative est de la déterminer à partir de la courbe intensité potentiel du métal.

En plaçant le potentiel limite de protection du métal sur la partie cathodique on déduit l'intensité de protection.

Dans le cas de l'acier, d'après la littérature elle correspond à $D_p = 86 \text{ mA/m}^2$.

Cette valeur est une valeur maximale qui ne tient pas compte de certains phénomènes. Au fil du temps les caractéristiques de la surface se modifient du fait de l'accumulation de certains ions, molécules sur celle-ci.

D'autre part un bon revêtement appliqué dans les règles de l'art permet d'atteindre le potentiel de protection et de s'y maintenir avec de faibles densités de courant. On sait aussi que la polarisation, surtout de concentration, diminue avec l'agitation. La vitesse de l'écoulement dépolarise la cathode ce qui fait qu'il faudrait une densité de courant plus élevée dans un électrolyte agité que dans un électrolyte calme.

Des densités de protection découlant de la pratique, intégrant ces phénomènes précités sont présentées en annexe.

IV-5 Protection cathodique par anodes réactives

La protection par anodes réactives consiste à relier le métal à protéger, par exemple l'acier, à un métal qui est plus électro-négatif, dans le milieu donné.

De ce fait le métal le plus électro-négatif se corrode à la place de l'alliage à protéger.

D'après le classement des potentiels de dissolution dans l'eau de mer, on voit que si l'on veut constituer une pile dont l'acier soit cathode, on ne peut l'associer qu'avec les trois métaux industriels suivants : le Zinc, l'Aluminium et le Magnésium.

Il faut tenir compte du fait que l'échelle des potentiels peut varier avec la température voire être inversée. Elle nécessite la connaissance des courbes intensité-potentiel de l'alliage et de l'anode établies dans le milieu de protection.

fig. Courbes intensité-potentiel du Zn-Fe

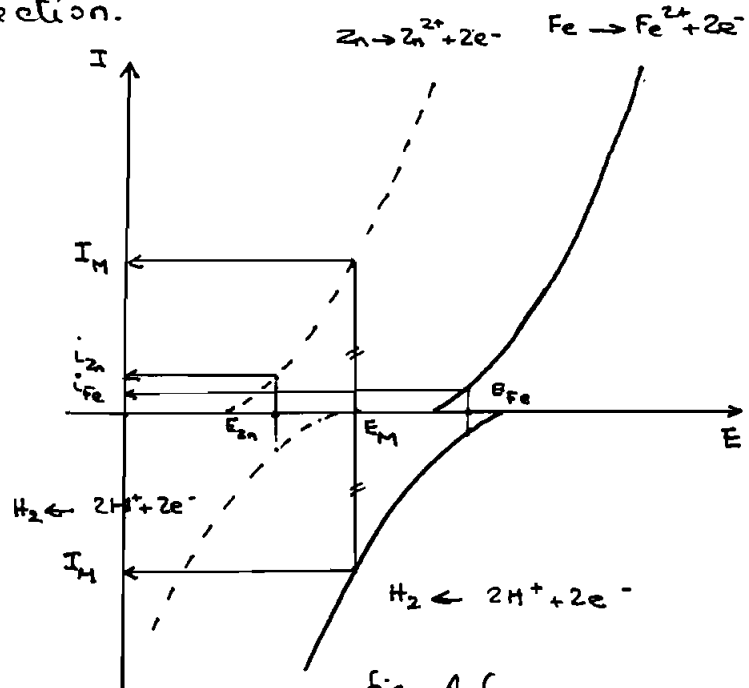


fig. 4-6

Le fer seul prend par rapport à la solution le potentiel E_{Fe} et le courant de corrosion i_{Fe} .

Le zinc seul prend par rapport à la solution le potentiel E_{Zn} et le courant de corrosion i_{Zn} .

Si l'on réunit le fer et le zinc ils prennent un potentiel mixte E_M et un courant i_M . Mais le fer n'est plus attaqué car au potentiel mixte la réaction $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ ne peut pas se produire.

Le Zn quant à lui est attaqué par un courant i_M très important.

IV.5-1 les Anodes de zinc

Le zinc est utilisé pour les anodes réactives et très pur. La pureté minimum nécessaire est de 99,997 % et la teneur en fer est inférieure à 14 ppm. Le zinc est fondu dans des creusets en graphite et certains éléments d'addition peuvent y être ajoutés comme le cadmium, et le magnésium qui neutralisent l'effet de impuretés passivantes.

En dehors de son rendement électrolytique ou de Faraday qui est supérieur à 80% il n'exige presque pas d'entretien. Son rendement volumétrique est élevé.

La loi de Faraday nous permet de calculer la masse de zinc qui nous faut pour assurer la protection d'une surface S .

Le courant de protection est déterminé ainsi:

$$[4.22] I_p = i_M \times S$$

la loi de Faraday implique que :

$$[4.23] \quad m_{Zn} = \frac{I_p \times t \times M_{Zn}}{n \cdot F \cdot \eta_{Zn} \times 0,75}$$

Ces anodes sont utilisées pour durer un temps t de cinq ans. Le facteur 0,75 tient compte du fait que'il faut changer l'anode au bout de 75% de sa consommation.

IV-5-2 - Anodes de Magnésium :

Le Magnésium d'après la classification des potentiels est très anodique par rapport au fer.

S'ils sont mis en court-circuit le Magnésium joue le rôle d'anode, donc se corrode et le fer joue le rôle de cathode et de ce fait est immunisé. Les anodes de Magnésium utilisées dans la pratique comportent des additions de 6% d'Aluminium, 3% de Zinc et 0,2% de Manganèse. Cette composition lui confère une structure plus fine et une composition plus régulière du métal et favoriserait son rendement. Des additions de Fer, Ni et de Cu permettent de limiter son auto-corrosion néfaste.

D'autres alliages sont utilisés dans des cas spécifiques.

Connaissant les critères de protection on détermine d'une manière analogue que dans les cas précédents la masse de Mg requise.

IV.5.3 - Anodes en Aluminium

L'Aluminium est aussi un métal très anodique par rapport au fer. C'est pour cette raison qu'elle est parfois utilisée dans des applications particulières. Malheureusement elle se couvre instantanément d'un film passivant d'Alumine (Al_2O_3). Ceci limite le passage du courant ce qui limite l'efficacité de la protection.

Ainsi des tentatives sont faites pour fracturer cette couche isolante. Des additions d'étain Sn, de Zinc et de mercure sont utilisés.

Dans le but d'obtenir un bon rendement électrochimique il faudrait pour son élaboration partir de l'Aluminium pur (A9) en évitant les impuretés telles que le fer, le silicium.

IV.5.4. Utilisation de anodes réactives:

Le choix particulier d'une anode dépend du type d'application et surtout des données économiques. Les anodes de Zinc sont utilisées le plus souvent à cause de leur bon rendement électrochimique. Le prix du Zinc est le moins cher par kg.

Bien que le Zinc se consume deux fois plus vite que le Magnésium pour 1 A.h, on le préfère par commodité à ce dernier.

Pour un type d'anode choisie ou connaît le débit de courant qu'il fournit ainsi le nombre et donné par

$$[4.24] N = \frac{Si}{I}$$

La répartition des anodes est importante puisque l'on sait que le débit de chacune peut être influencé par la présence de l'autre.

Le Centre technique du zinc (en France) propose une norme pour la protection des carènes de navire. Cette norme indique la surface d'acier qui est protégée par un dm^2 de zinc. Cette surface dépend, ou plus exactement tient compte, du revêtement de l'acier.

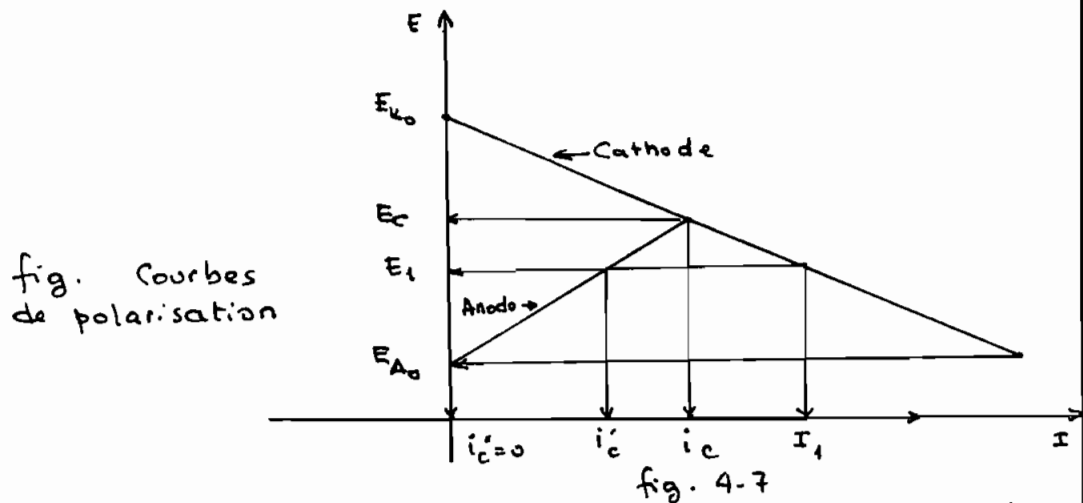
IV.6-Protection par courant imposé

Ce mode de protection est le plus récente et s'est fait lentement sa place dans la construction navale. Elle consiste à faire circuler un courant imposé par un générateur électrique entre le métal à protéger et une anode auxiliaire inattaquable.

IV.6.1.détermination du courant

Elle exige la connaissance des courbes de polarisation des matériaux constituant l'anode et la cathode dans l'électrolyte choisi ou tout aussi bien les courbes intensité-potentiel partielles anodiques et cathodiques ainsi que la courbe de globale.

- à partir des courbes de polarisation



En l'absence de courant imposé la corrosion est indiquée par i_c courant de corrosion et E_c potentiel de corrosion. Si on applique un courant I_1 , en portant le métal à la cathode au potentiel $E_1 < E_c$, le courant de corrosion n'est plus alors que i'_c . La protection est incomplète.

Pour obtenir une protection complète il faut appliquer

un courant I_2 , ce qui fait le courant de corrosion devenir $i_c'' = 0$.

- à partir des courbes intensité-potentiel

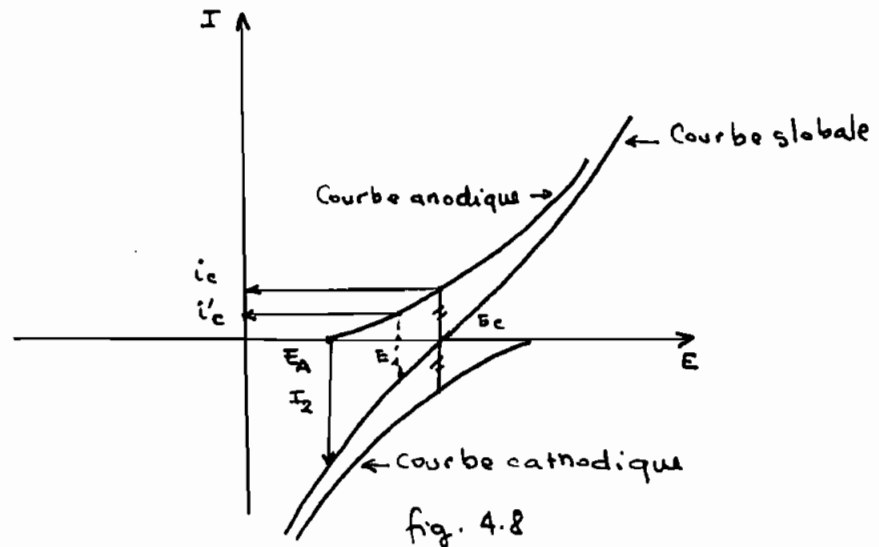


fig. Courbes intensité-potentiel

si le métal est porté à la cathode au potentiel $E_1 < E_c$ en imposant un courant i_c' la protection est incomplète car une certaine partie du métal se corrode. Pour obtenir une protection complète il faut imposer un courant I_2 , c'est à dire à un potentiel E_A , ainsi le courant anodique devient nulle et la protection assurée.

IV.6.2-Matériels de protection

Une installation de protection cathodique par courant imposé se compose de six éléments distincts :

- les anodes non consommables
- un générateur de courant
- un redresseur de courant
- des appareils de mesures : ampèremètres, voltmètres

- un régulateur automatique de courant
- une électrode (ou de électrodes) de référence .

IV-6.2.1 - les Anodes énergisées

Différentes sortes d'anodes énergisées sont utilisées .
Les anodes consommables constituées de métaux à bas prix sont d'usage limité, à cause de l'importance des masses requises.

Les anodes semi-consommables qui sont constituées d'un support bon conducteur (Ag, Cu, Ti, Pb) recouvert d'une couche mince de métaux nobles tels que (le Platine, le Pd, Rhe, Rho). Elles sont ainsi pourvues d'une protection anodique pratiquement totale .

Le platine est le plus utilisé pour constituer cette couche mince de quelques microns .

Elles permettent selon l'épaisseur de la couche une densité de courant anodique de :

$$10 \text{ A/dm}^2 \text{ maxi à } 5 \text{ A/dm}^2 \text{ moyen pour } e = \begin{matrix} 1 \mu\text{m} \\ \text{Pt} \end{matrix}$$

$$20 \text{ A/dm}^2 \text{ maxi à } 10 \text{ A/dm}^2 \text{ si } e = 2,5 \mu\text{m Pt}$$

IV.6.2.1.1 - Nombre et répartition des anodes :

Connaissant la densité de courant D_p requise pour protéger la surface, et la surface S à protéger on détermine le courant I_p à injecter

$$I_p = D_p \times S .$$

On choisit ensuite un type d'anode avec l'épaisseur de Pt désirée ce qui détermine la densité de courant anodique qu'elle permet soit D_a .

La surface totale d'anode requise est donnée par :

$$[4.25] S_E = \frac{I_p}{D_a}$$

Le type d'anode détermine sa surface unitaire (S_u) ainsi le nombre est donné par

$$[4.26] N = \frac{S_E}{S_u}$$

Les formes d'anodes énergisées sont hémicylindriques ce qui leur permet de mieux disperser le courant.

La répartition des anodes aussi bien énergisées ou réactive dépend de la même règle. L'intensité de courant débitée doit atteindre globalement la surface pour une protection efficace et totale.

Les anodes doivent être réparties convenablement au voisinage de l'ouvrage de façon que la répartition des champs de potentiel et de courant soit la plus uniforme possible aussi bien dans le sens longitudinal que transversal.

Pour respecter cela il y a deux méthodes

- l'une empirique faite à partir d'ouvrages semblables traités
- l'une qui fait appel à l'expérience au laboratoire. C'est la méthode du bassin électrique.

Cette méthode est décrite à la page suivante.

IV.6.2.1.2. Méthode du bassin analogique électrique :

Les champs étant laplaciens, c'est à dire impliquant la conservation du flux de courant entre anodes et cathode, les conditions d'homothétie se réalisent en :

- construisant un modèle réduit ou agrandi, de la structure à l'échelle h . On adopte souvent $h = \frac{1}{100}$ à $\frac{1}{200}$.

- plongeant ce modèle dans un bassin isolé électriquement (en plastique par exemple) rempli d'une solution électrolytique de résistivité $\rho_m = \frac{\rho_r}{h}$, ρ_r résistivité du milieu réel.

L'état de la surface réelle est difficile à reproduire c'est pourquoi le modèle est souvent laqué nu. A défaut on peut reproduire le film de calco-magnésium qui se forme à la surface par un traitement au CaCl_2 pendant 24h.

Le modèle est polarisé avec les anodes énergisées ou réactives. A l'aide d'une fine électrode on établit sur un quadrillage spatial le champ de potentiel. Pour déterminer la densité locale de courant en un point M on utilise la fonction potentielle.

$$\text{la densité } d = \sigma \frac{\partial V}{\partial x}$$

soit entre un point u sur la surface et un point P au voisinage de la surface

$$d = \sigma \frac{V_P - V_M}{\Delta x}$$

Ainsi une carte de densité de courant est établie ce qui permet en tout point de vérifier si d est égale

ou non à D_p .

Si d n'est pas satisfaisante on modifie la forme, le nombre et la répartition des anodes.

IV.6-2-2. le Générateur de courant:

Il faut fournir un courant continu pour alimenter les anodes. On utilise soit une génératrice régulée à courant continu ou soit l'ensemble générateur-redresseur ou ce qui se fait le mieux utiliser un redresseur transformateur de courant de la compagnie d'électricité

Les tensions utilisées varient entre 10 et 15V selon la conductivité de l'électrolyte. Le courant nominal I_n dépend du courant de protection I_p

$$I_n \geq I_p.$$

IV.6-2-3- Electrodes de références

A présent l'électrode la plus utilisée est le zinc extra-pur qui présente peu de variation de son potentiel dans le temps. Elle a entre autres avantages d'être robuste. Elle nécessite peu d'entretien.

Ses dimensions peuvent être modestes.

Pour assurer la protection de l'acier il faut assurer une différence de potentiel V :

$$V = \text{potentiel de protection} - \text{potentiel de l'électrode de référence}$$

Soit en eau de mer $V = -0,614 - (-0,810) \approx 200 \text{ mV}$

on adopte généralement $V = 180 \pm 50 \text{ mV}$

IV-6-2-4.1e Régulateur

C'est un appareil de régulation automatique de la protection cathodique par courant imposé. L'électrode de référence indique le potentiel de la structure en mesurant la différence entre ce dernier et le potentiel de l'électrode de référence.

Il doit réguler le courant de sorte que :

- quand le potentiel est inférieur à 200 mV il augmente le courant jusqu'à ce que le potentiel redevienne 200 mV
- quand le potentiel est supérieur à 200 mV il diminue le courant jusqu'à ce que le potentiel redevienne 200 mV.

De tels régulateurs existent sur le marché, et ils sont souvent à plusieurs voies pour pouvoir contrôler plusieurs parties de la structure.

Il suffit d'en choisir le plus adéquat face à cette exigence.

CONCLUSION

Au cours de cette étude nous avons eu à nous rendre compte de la complexité d'un problème de Corrosion.

Nous avons constaté que l'expérimentation devrait être la base pour pouvoir solutionner un problème de corrosion efficacement.

Outre les expérimentations énoncées il y a d'autres telles que l'observation métallographique, la spectrométrie, etc... qui nous permettent de faire une meilleure expertise de cas de Corrosion. Cette étude nous a permis de nous familiariser avec certains concepts de la Corrosion.

Nous avons jugé nécessaire de ne pas insister sur certains points, qui sont par ailleurs bien développés dans presque tous les livres de Corrosion.

Notre souci a été d'établir un guide, permettant aux futurs Elèves-Ingénieurs intéressés par la protection cathodique de connaître les paramètres clés de cette protection ainsi que leurs modes de détermination.

- BIBLIOGRAPHIE -

- [1] "Corrosion et Protection" Auteurs UHLIG
- [2] "Prevention de la Corrosion" Auteur Joseph
F. BOSICH
- [3] La corrosion des conduites
d'eau et de gaz Auteur: Marc NEVEUX
- [4] La corrosion des métaux Auteur: Andre HACHE
- [5] Protection contre la Corrosion
tome 3 . Auteur: Raymond BENSIMON
- [6] Protection contre la corrosion
tome 2 . Auteur: Louis LACOURCELLE
- [7] Protection contre la corrosion
tome 1 . Auteur: Pierre PHILIBERT
- [8] DES MATÉRIAUX Palissy
Editions de l'E.P.M
Auteurs : Jean Paul BAILON
Jean Marie DORLOT
Luc HAENNY
Jacques MASOUNAVE
Michel RIGAUD
- [9] Cours de connaissance des matériaux
Ecole Nationale Supérieure de Ingénieurs de
Etudes et technique de l'Armement
Année 1987

ANNEXES

ANNEXE - A Métaux purs résistant
à la corrosion

ANNEXE - B - schémas de protection
- types d'anodes réactives

3 - METEAUX PURS RESISTANTS A LA CORROSION

3,1 - Mode de protection

Certains métaux purs, sans inclusions, à grain fin, résistent bien à la corrosion. Soit qu'il s'agit de métaux :

- fortement électropositifs : exemple Pt-Or-Ag-Cu

Soit qu'il s'agit de métaux qui se recouvrent au contact de l'agent oxydant d'un :

- film d'oxyde ou d'hydroxyde étanche, adhérent, résistant : Exemples : Cu, Pb, Sn, Ni, Cr, Al, Nb, Mg.

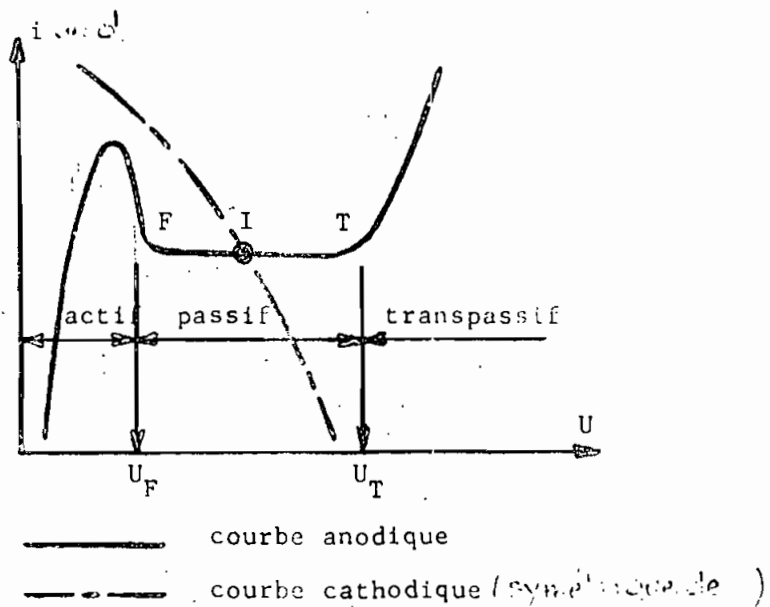
3,2 - Quelques métaux purs intéressants

<u>Le platine</u>	Pt ddp/H ₂ = + 0,86 volt n'a pratiquement aucune réaction avec l'oxygène et les acides (sauf eau régale).
<u>L'or</u>	Au ddp/H ₂ = + 1,36 volt inaltérable à l'air et aux acides (sauf l'eau régale). Attaqué par le mercure.
<u>L'argent</u>	Ag ddp/H ₂ = + 0,8 volt Ne s'oxyde pas mais dissout l'oxygène de l'air. Cette mise en solution s'accroît en chauffant. Plongé dans HCl il se recouvre d'une pellicule insoluble de Ag Cl qui arrête l'attaque.
<u>Cuivre</u>	Cu ddp/H ₂ = + 0,34 volt peu oxydable à froid, son oxydation en Cu ₂ O à l'air commence vers 500°C. A l'action atmosphérique se recouvre de vert de gris en couche étanche et protectrice : Applications : toitures, tuyauteries, chaudières, matériel de brasseries et sucreries.

Chacune de ces réactions débite une quantité d'électrons par seconde donc un courant i , ou une densité de courant i A/mm² par unité de surface corrodée.

Les densités de courant i sont fonction de la ddp U qui existe entre le métal et la solution, ce sont les courbes potentiel-intensité pour les réactions (1) et (2) anodiques et cathodiques.

La courbe de polarisation anodique présente parfois un palier FT correspondant à l'existence du film passif au-dessus d'un certain potentiel U_F dit potentiel de Flade.



Si $U < U_F$ métal actif et corrosion uniforme

si $U_F < U < U_T$ diminution importante du courant de corrosion, métal passivé

si $U > U_T$ transpassivité : la couche passive éclate. Corrosion par piqûres.

Le film de passivité est stable si la courbe cathodique $U = f(i)$ coupe la courbe anodique dans le palier de passivité FT, au point I.

...

Zinc

Zn ddp/H₂ = - 0,76 V

Bien que très mal situé dans l'échelle des potentiels, il résiste remarquablement aux agents atmosphériques en se recouvrant d'une couche d'hydrate Zn (OH)₂ étanche plus ou moins carbonatée.

Applications : feuilles pour toitures
gouttières, tuyauterie
galvanisation au bain fondu
schoopage au pistolet.

Aluminium

Al ddp = - 1,33 volt

Très réactif avec l'oxygène il se forme immédiatement une couche protectrice d'alumine de quelques centièmes de μm inaltérable à l'air et qui stoppe toute oxydation ultérieure.

Donc inaltérable à l'air, surtout à grande pureté. Par contre, il réagit fortement avec les acides et surtout les solutions alcalines.

Applications : huisseries dans le bâtiment
matériel de cuisine
toitures
réservoirs alimentaires...
réflecteurs optiques

S'emploie à l'état pur et anodisé.

Le Magnésium

Mg ddp = - 1,55 volt

Comme l'aluminium, sa grande affinité pour l'oxygène lui confère une couche d'oxyde MgO.

Il reste inaltérable à la température ordinaire dans l'air sec. En atmosphère humide, il se forme une pellicule protectrice de Mg(OH)₂.

Inattaquable en milieu alcalin.

Nota : très corrodable en atmosphère marine.

Le Niobium

Nb ne s'oxyde pas à l'air à la température ordinaire. S'oxyde très lentement à chaud car une couche d'oxyde le protège. Résiste à l'attaque de tous les acides, sauf HF.

- Plomb $Pb \text{ ddp}/H_2 = - 0,12 \text{ volt}$
à l'air humide il se recouvre d'une couche protectrice d'oxyde Pb_2O et d'hydrocarbonate.
L'eau, toujours chargée de sulfates et carbonates, forme une couche protectrice insoluble de sulfate et carbonate de Pb .
Résiste à $H_2 SO_4$ peu concentré.
Applications : tuyauteries, câbles souterrains, accus.
- Etain $Sn \text{ ddp}/H_2 = - 0,14 \text{ volt}$
Inaltérable à l'air humide, il se formerait un oxyde superficiel $Sn O_2$
Application : étamage du fer → fer blanc.
- Nickel $ddp/H_2 = -0,23 \text{ volt}$
Haute résistance à la corrosion due à la formation d'une couche d'oxyde très adhérente de NiO . Résiste parfaitement aux solutions alcalines et salines.
Applications : revêtement électrolytique ou chimique, revêtement par laminage à chaud, feuilles de Ni .
- Cadmium $Cd \text{ ddp}/H_2 = - 0,40 \text{ volt}$
Il réagit très peu avec les éléments plus électronégatifs que lui, et résiste bien à la corrosion atmosphérique.
Applications : La ddp/H_2 du fer étant très voisine $- 0,44$ volt, l'idée est venue de protéger les métaux ferreux par cadmiage ou trempage dans un bain de cadmium fondu $O_F = 321^\circ$.
- Chrome $Cr \text{ ddp}/H_2 = - 0,56 \text{ V}$
Métal très peu réactif. A l'air il se recouvre d'une pellicule d'oxyde CrO_3 qui évolue vers CrO_2 et Cr_2O_3 pour les hautes températures. Ainsi le Cr conserve son inoxydabilité à chaud. Il est passivé par HNO_3 en formant une couche $Cr_2 O_3$.
Très lentement attaqué par $H_2 SO_4$ et HCl .
Application : chromage électrolytique, chromisation gazeuse, chromaluminisation.
- ...

<u>Le tantale</u>	Ta même propriété que Nb mais s'oxyde un peu plus facilement à l'air.
<u>Le Béryllium</u>	Be au contact de l'air se recouvre d'une pellicule protectrice d'oxyde. Il est attaqué par les bases et acides. Il est de plus <u>très toxique</u> .
<u>Le Manganèse</u>	Mn est inaltérable à l'air car il se recouvre d'une pellicule de MnO et MnO ₂ qui empêche toute oxydation ultérieure.

4 - ACIERS RESISTANT A LA CORROSION

4,1 - Notion de résistance à la corrosion

En toute rigueur, il n'existe pas d'acier inoxydable ou inaltérable mais seulement des aciers résistants à la corrosion dans des conditions d'emploi bien spécifiques.

On admet généralement, en cas de corrosion simple uniforme, que la résistance est :

- excellente si la perte de poids $p \leq 0,1 \text{ g/m}^2/\text{h}$
- moyenne si la perte de poids $0,1 < p < 1 \text{ g/m}^2/\text{h}$

4,2 - Classification des aciers résistants à la corrosion.

On peut sommairement distinguer :

- les aciers faiblement et moyennement alliés dont la teneur M en un quelconque élément est $M \leq 5 \%$.
- les aciers inoxydables fortement alliés $M > 5 \%$.

...

4,3 - Aciers moyennement et faiblement alliés

4,31 - Aciers ordinaires pour construction mécanique ou charpente métallique, qui ont une résistance améliorée à la corrosion atmosphérique, dans l'ordre :

aciers au Cu : 0,4 à 0,6 % Cu

aciers au Cu-Mo : 0,6 % Cu + 0,07 à 0,10 % Mo

aciers au Cu-Ni : $Cu > 0,3 \% + Ni < 0,5 \%$

4,32 - Aciers à caractéristiques élevées pour construction mécanique utilisés pour les chaudières ou leur résistance à l'oxydation à chaud et aux hydrocarbures

aciers au Cr-Cu : 0,2 à 0,6 % Cr + 0,4 à 1,2 % Cu

aciers au Cr-Mo : ex. 35 CD 4 résiste jusqu'à 500°C à l'oxydation à chaud → boulonnerie vapeur dans Marine Nationale.

aciers au Cr-Al : $Cr < 4 \%$, $Al < 0,8 \%$ résiste aux solutions neutres de chlorures, nitrates et sulfates.

aciers au Cr-Mo : $Cr = 5 \% + Mo = 0,5 \%$

aciers au Cr-Mo-Va : $Cr = 5 \% + Mo = 0,5 \% + Va = 0,3 \%$ qui ont une bonne résistance à l'hydrogène à chaud et aux hydrocarbures utilisés en pétrochimie.

4,4 - Aciers inoxydables

Aciers très nettement supérieurs aux précédents. On met à profit la propriété de passivation obtenue pour des teneurs en chrome élevées $Cr \geq 12 \%$. Ils constituent une classe particulière très étendue que nous étudierons à part.

5 - ACIERS INOXYDABLES

5,1 - Classification suivant la structure:

- aciers inox ferritiques
- aciers inox semi-ferritiques
- aciers inox martensitiques
- aciers inox austenitiques
- aciers inox austéno-ferritiques
- aciers inox à durcissement structural

5,2 - Aciers inoxydables ferritiques

Ils contiennent 16 à 30 % de Cr et leur teneur en C peut varier de 0,07 à 0,30 % suivant la teneur en chrome, sans qu'ils perdent la structure ferritique. N'ayant pas de point de transformation, ils sont insensibles à la trempe.

Les plus courants ont Cr = 12 à 14 % C % < 0,10 ex. Z6 C13
Cr = 25 à 30 % C % 0,1 à 0,30

résistent à la corrosion par : la vapeur, l'eau douce, les huiles..., eau de mer, acides organiques, HNO₃

utilisation : industrie du pétrole, ailettes de turbines à vapeur, décoration, visserie, vaisselle, échangeurs de chaleur.

5,3 - Aciers inoxydables semi-ferritiques et semi-martensitiques

Cr = 16 à 18 % C = 0,07 à 0,10 % Ex. Z8 C17-01
Ex. Z8 C17

avec une addition de 1 à 3 % de Ni ils peuvent prendre la trempe.

- leur résistance à la corrosion est intermédiaire entre celle des 12 à 14 % de Cr ci-dessus et celle des aciers austénitiques que nous étudierons plus loin.
- Leur résistance à la corrosion est améliorée par polissage suivi de passivation dans HNO₃ dilué à froid, suivi de lavage à l'eau froide.
- Utilisations : matériel de cuisine, de laiterie, de brasserie, industrie de l'acide nitrique, décoration, carrosserie automobile.

...

5,4 - Aciers inoxydables martensitiques

Ils présentent des teneurs en Cr de 12 à 17 % et en carbone de 0,1 à 1 % .

Au chauffage ils présentent la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$; donc refroidis brutalement ils prennent la trempe et acquièrent une très grande dureté.

Ils peuvent être classés en quatre catégories :

I	C < 0,15 %	Cr = 12 à 14 %	
II	C = 0,2 à 0,4 %	Cr = 13 à 15 %	Ex. Z 30 C 13
III	C = 0,6 à 1 %	Cr = 14 à 16 %	
IV	C = 0,10 %	Cr = 16 à 18 %	Ni = 2 à 4 % ou Mo Ex. Z 100 C 17

Résistance à la corrosion due à :

- vapeur surchauffée, eau douce, solutions salines oxydantes de chromates, chlorates, ...
- solutions acides (HNO_3), essences, huiles ,
- produits alimentaires, corrosion atmosphérique.

Utilisations :

- Catégorie I : aciers d'emboutissage
aubes de turbines à vapeur, soupapes, robinetterie pour vapeur surchauffée, vis, boulons, arbres, hélice marines, accessoires de pompes.
- Catégorie II : coutellerie, instruments de chirurgie, instruments de mesure (palmer, pied à coulisse)
- Catégorie III : lames de rasoir, roulements à billes
- Catégorie IV : industrie chimique, cracking pétrole.

5,5 - Aciers inoxydables austénitiques

Ce sont des aciers inoxydables dans lesquels du nickel a été ajouté au chrome de façon qu'ils conservent une structure austénitique à l'ambiante. Ne prennent donc pas la trempe.

La nuance type est à 18 % Cr, 8 % Ni, C < 0,10 % Ex. Z 8 CN 18-8

Des nuances améliorées sont obtenues par :

- une teneur inférieure en C ex. C = 0,03 %
- une addition de stabilisateurs de carbures : Ti ou Nb
- une addition de Mo afin d'éviter la corrosion intergranulaire.

Deux groupes d'aciers austénitiques au Cr-Ni

- groupe 18-8 dérivé du Z 8 CN 18-08 avec des teneurs variables en carbone
C ≤ 0,12 C ≤ 0,05 C ≤ 0,03 %
- groupe d'aciers résistants à chaud
18-12 , 20-12 , 25-12 , 25-20

Ces deux derniers sont souvent additionnés de Si pour résister à l'oxydation à haute température $\theta > 600^{\circ}\text{C}$.

Ils résistent indéfiniment à l'eau de mer, à l'action des aliments.

Utilisations : industrie chimique, alimentation, ameublement, éviers, matériel de cuisine, décoration, industrie automobile (enjoliveurs,...), emboutissage profond, accastillage, foyers de chaudières.

5,6 - Aciers inoxydables austéno-ferritiques

Toujours au Cr-Ni ou au Cr-Ni-Mo leur composition est ajustée pour que la structure soit biphasée ferrite-austénite.

On en distinguera 4 classes :

...

- L'acier 18-8 stabilisé au molybdène ou Z 8 CND 18-8-3

qui présente très peu de ferrite (1 à 3 %).

L'adjonction de Mo améliore la résistance à la corrosion en milieu chloré ou en présence de H_2SO_4 , ainsi qu'à la corrosion intergranulaire.

- L'acier classique 20-10-3 ou Z 10 CND 20-10-3 à 3 % de Mo.

La résistance à la corrosion est améliorée par l'accroissement de la teneur en Cr. Bonne résistance à la corrosion sous-tension et en milieu sulfurique. Pas de corrosion intergranulaire.

- L'acier à durcissement structural de composition suivante :

C < 0,07 Cr = 19 % Ni = 10 % Si = 3 % Cu = 2 % Be = 0,1 %

qui donne par un revenu prolongé à 450°C une précipitation submicroscopique de phases intermétalliques durcissantes.

- Les aciers au Cr-Mn-Ni

C = 0,06 Cr = 18 % Mn 7 à 10 % Ni 2 à 5 % Ti = 2 %

moins onéreux que le 18-8 classique sa résistance à la corrosion est moins bonne.

5,7 - Aciers inoxydables à durcissement structural

Deux classes :

- Aciers à durcissement structural en phase γ

Ex. Z 5 NCT 25-15

Le durcissement de la phase γ stable par addition de Ti et Al est provoqué par une précipitation de $Ni_3(Ti, Al)$. Par un vieillissement de 16 h à 725°C on peut obtenir $R = 90$ hbars.

Utilisation : aciers de fluage résistant à l'oxydation à chaud.

- Aciers à durcissement structural en phase martensitique

de résistance à la corrosion voisine de celle des aciers inox austénitiques.

On distingue deux variétés :

- Acier type 17-4-PH d'analyse suivante :

C = 0,05 % Cr = 14 à 16 % Ni = 5 % Cu = 4 % Mo = 1,5 %

par trempe eau + revenu à 500-600° il y a précipitation d'une phase semi-cohérente, riche en Cu. La résistance atteint R = 100 - 120 hbars.

- Acier type 17-7-PH d'analyse suivante :

C = 0,07 % Cr = 15 à 17 % Ni = 6 à 7 % Al = 1 % Cu = 3 %

Mo = 2 %

par austénisation + revenu de déstabilisation de l'austénité à 760° + trempe eau + revenu de 2 h à 500°C on aboutit à R = 160 hbars par durcissement structural.

Utilisation : aciers résistant à l'oxydation et à très haute caractéristique.

6 - ALLIAGES CUIVREUX RESISTANT A LA CORROSION

Nous avons vu que le cuivre en se recouvrant d'une couche d'hydro-carbonate continue s'assure une protection efficace en atmosphère humide. Il en est de même pour ses principaux alliages : laitons, bronzes, et cupro-aluminium.

Rappelons que les alliages les plus résistants sont les alliages monophasés à grain fin.

...

6,1 - Laitons : alliages cuivre-zinc

a) Classification

On peut distinguer deux catégories :

- les laitons monophasés α de $Cu > 61\%$
- les laitons diphasés ($\alpha + \beta$) de $54 < Cu \% < 61$
- les laitons alliés à l'Al ou au Mn

b) Laitons monophasés

Ex. : U Z 10 rouge
U Z 15 simili or
U Z 20 jaune

ont une excellente résistance à la corrosion atmosphérique et sont utilisés en ornementation pour la fabrication de bijoux.

c) Laitons diphasés

Ex. : U Z 40 ou métal MUNIZ.

ont une assez mauvaise tenue à la corrosion et sont susceptibles de :
"season cracking" ou corrosion des saisons humides
"corrosion pitting" ou corrosion par piqûres en eau de mer et en eau calcaire.
Ils servent cependant pour la fabrication de tuyauteries étirées à froid, pour l'eau douce.

d) Laitons alliés

L'addition d'Al ou de Mn améliore la résistance à la corrosion. Ils sont appelés improprement parfois bronzes à l'Al ou au Mn.

Ex. : UZ 22 A 2 à l'aluminium qui a une excellente résistance à la corrosion et à l'oxydation à haute température et sert à la fabrication de tubes de condenseurs.

De même, l'addition d'étain augmente la résistance à la corrosion par l'eau de mer.

Ex. : UZ 5 Pb 5 E 5 dit laiton universel 5-5-5 classé très souvent à tort parmi les bronzes.

...

6,2 - Bronzes : alliages cuivre-étain

Ils ont en général une bonne résistance à la corrosion atmosphérique et en eau de mer.

On distingue 3 classes de bronzes :

a) Les bronzes monophasés α

De teneur Sn < 7 % ils servent au formage à froid.

Utilisation : monnaie, ressorts, aubes de turbines.

b) Les bronzes mécaniques diphasés

De teneur $8 < \text{Sn} \% < 10$ ils servent par moulage à l'élaboration de : coussinets, engrenages, robinetterie, tuyauterie..., vannes.

c) Les bronzes alliés

- bronze au Pb UE 10 Pb 30 pour coussinets
- bronze pour cloches UE 30 Z Pb
- bronze phosphoreux UE 14 P 1 avec des additions de nickel parfois servent bruts de coulée à l'élaboration de coussinets, d'engrenages, de pièces de construction navale (corps de pompe...) à cause de leur excellente résistance à la corrosion par l'eau de mer.
- bronze au nickel. Avec des additions de 1 à 5 % de Ni le bronze a une excellente résistance à la corrosion par la vapeur d'eau.

6,3 - Cupro-aluminium : alliages cuivre-alu

De 6 à 12 % d'Al ils sont utilisés à l'état moulé pour des pièces mécaniques résistant à la corrosion en eau de mer : hélices,

pièces de torpilles
tubes de condenseurs
organes de pompe
monnaie...

...

6,4 - Cuivre-nickel : alliages cuivre-nickel

Leur excellente résistance à la corrosion est due à la concomitance de deux facteurs :

- l'influence de teneurs croissantes en Ni
- une structure monophasée α

Exemples :

- Les cupro-nickels UN 15 à 30 servent à la fabrication de monnaies, tubes de condenseurs pour l'eau de mer.
- Le Monel UN 30 - Fe 3 - M 1 réputé pour sa bonne résistance à la corrosion :
en eau de mer,
dans H_2SO_4 dilué
dans les solutions alcalines concentrées

Applications : industries chimiques et alimentaires.

7 - ALLIAGES DE NICKEL RESISTANT A LA CORROSION

7,1 - Alliages nickel-chrome

Leur résistance à l'oxydation augmente avec la teneur en chrome.

Ex. : le CHROMEL NC 20 résiste à l'oxydation à chaud jusqu'à 1 050°C et sert à la fabrication de résistances électriques.

7,2 - Alliages nickel-chrome-fer

Analyse approximative :

Ni	50 à 70 %
Cr	10 à 30 %
Fe	10 à 30 %

Leur résistance à l'oxydation est un peu moins bonne que celle des alliages Ni-Cr, mais ils sont moins onéreux.

Ex. : le NICHROME NC 16 Fe 24
l'INCONEL NC 14 Fe 6

Applications : résistances électriques, pièces de fours, caisses de cémentation.

7,3 - Alliages de Ni à durcissement structural

- L'addition d'éléments tels que Mo, Mg, Be, Al, Si, Ti permet une précipitation durcissante submicroscopique de combinaisons intermétalliques :

- soit par revenu après trempe
- soit par déformation à chaud ou à froid.

- Ces alliages sont utilisés lorsqu'on souhaite obtenir simultanément une grande résistance mécanique et une grande résistance à l'oxydation.

- Exemples : les HASTELLOYS

Hastelloy A	Ni = 56 %	Fe = 22 %	Mo = 22 %	
Hastelloy B	Ni = 62 %	Fe = 6 %	Mo = 32 %	
Hastelloy C	Ni = 53 %	Fe = 6 %	Mo = 19 %	Cr = 17 % W = 5 %

- Les Hastelloy A et B résistent à HCl, aux acides et aux sels non oxydants.
Les Hastelloy C résistent au Cl, à HNO₃, aux agents oxydants.

8 - ALLIAGES DE COBALT

Ce sont des alliages très complexes dont on ne peut établir une classification aisée suivant la composition chimique.

Ils ont de manière générale une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion.

Citons :

- Les stellites dont la composition de base est :

Co = 40 à 65 % Cr = 25 à 35 % C > 1 % , Mo, W

Elles servent à réaliser des pièces dures qui résistent à l'abrasion ou à l'oxydation à chaud (soupapes de moteurs Diesel).

...

- Le vitallium

Co = 64 % Cr = 30 % Mo = 5 %

alliage utilisé en prothèse dentaire ou osseuse. Il est inoxydable et bien supporté par les tissus vivants.

- L'UM Co 50

Co = 50 % Fe + Cr = 50 %

très réfractaire jusqu'à 1 200° à l'oxydation à l'air.

Est utilisé pour les soles de fours, les broyeurs à boues acides en préparation des minerais, les pompes, ...

9 - LES SUPER-ALLIAGES ET ALLIAGES REFRACTAIRES

Qualités

Elaborés pour résister à haute température, ils doivent cumuler :

- une bonne résistance à l'oxydation à chaud et à la corrosion à chaud ;
- une résistance mécanique élevée à haute température, particulièrement au fluage.

Ce sont des alliages à très haute teneur en Cr et Ni, dont la résistance à l'oxydation peut être améliorée par des additions de silicium ou d'aluminium.

Ils sont souvent sensibles à la corrosion intergranulaires pour les teneurs les plus faibles en Cr et les teneurs élevées en Carbone.

Classification

- Les alliages Fe-Cr-Ni

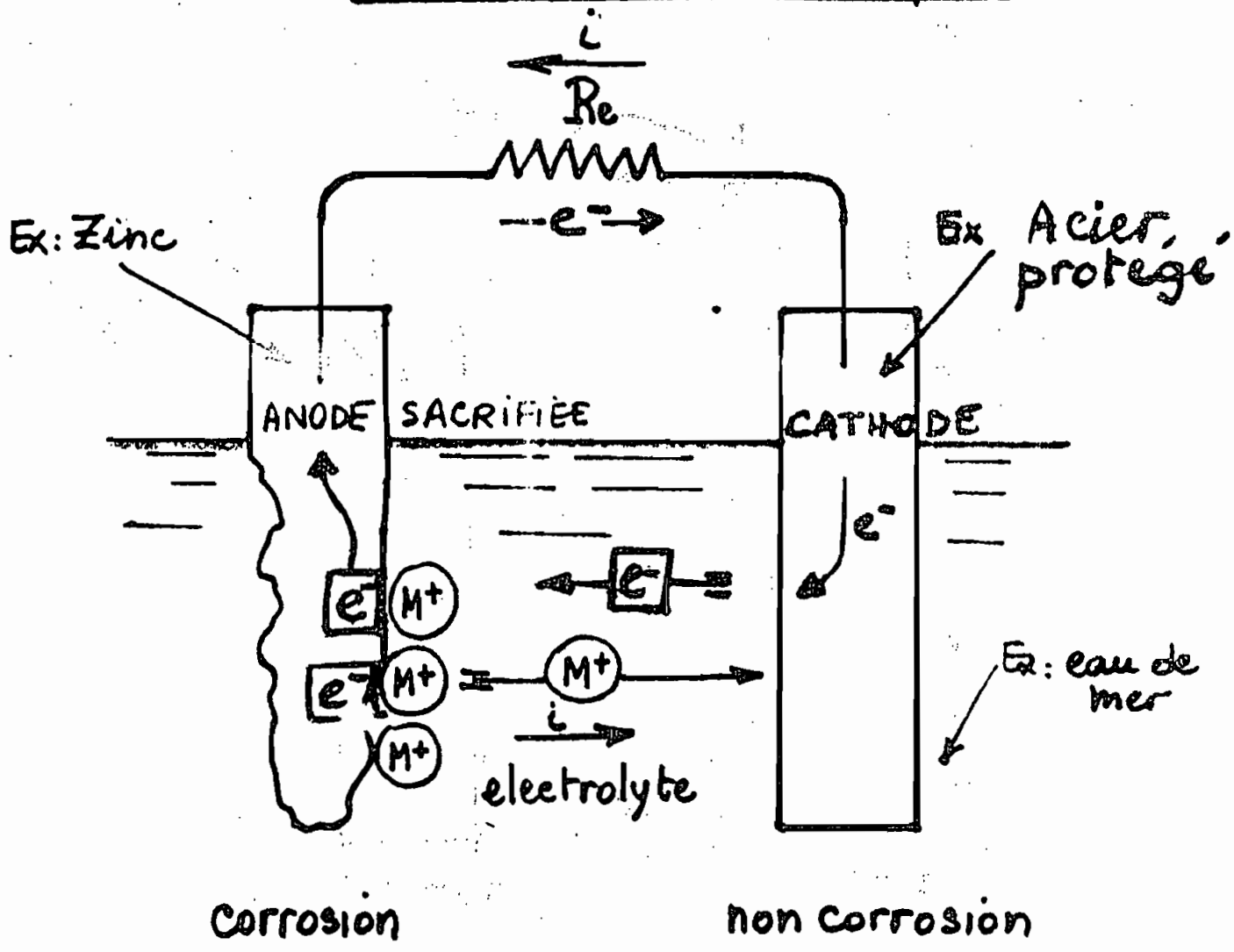
Ex. : Incoloy 901 Cr = 12 Ni = 42 Fe = 37

- Les alliages Fe-Cr-Ni-Co

Ex. : Refractaloy 80 Cr = 20 Ni = 20 Co = 30 Fe = 14

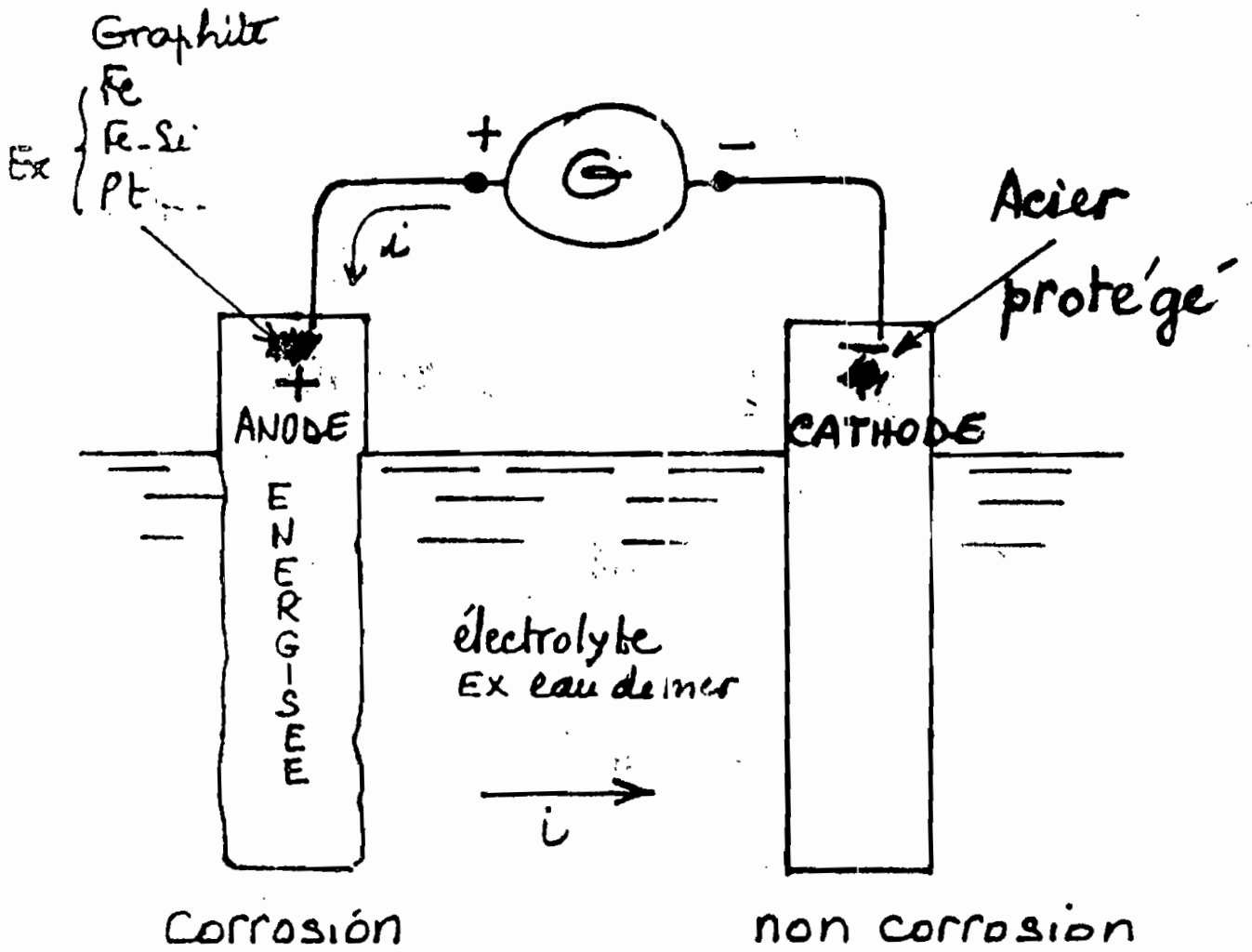
...

Protection cathodique



Zn
Mg
Al

Fig n° 1



Graphite
 Ti - Pt
 Ta - Pt
 Nb - Pt

Fig n° 2

	REVETEMENT	$D_p \text{ mA/m}^2$
ACIER NU	Pas de revêtement Vitesse acier/eau faible $V \leq 0,5 \text{ m/s}$	86 - 130
	Pas de revêtement Vitesse acier/eau élevée $V \approx 1 - 15 \text{ m/s}$	150 - 600
ACIER REVETU	Peinture de carène standard	4 - 15
	Phosphatation	25 - 60
	Peinture silicatée ou Zn	5 - 12
	Peinture riche en Zn	1 - 2
	Peinture bitumineuse	2 - 5
	Peinture riche en Zn + émail bitumineux ou brai époxy	0,2 - 0,5
	complexe bitume + P.C.V.	0,05 - 0,2
	matière plastique épaisse	0,005 - 0,2

DENSITES PRATIQUES DE PROTECTION
EN EAU DEMER

FIG. 7

COURBES de SHATALOV

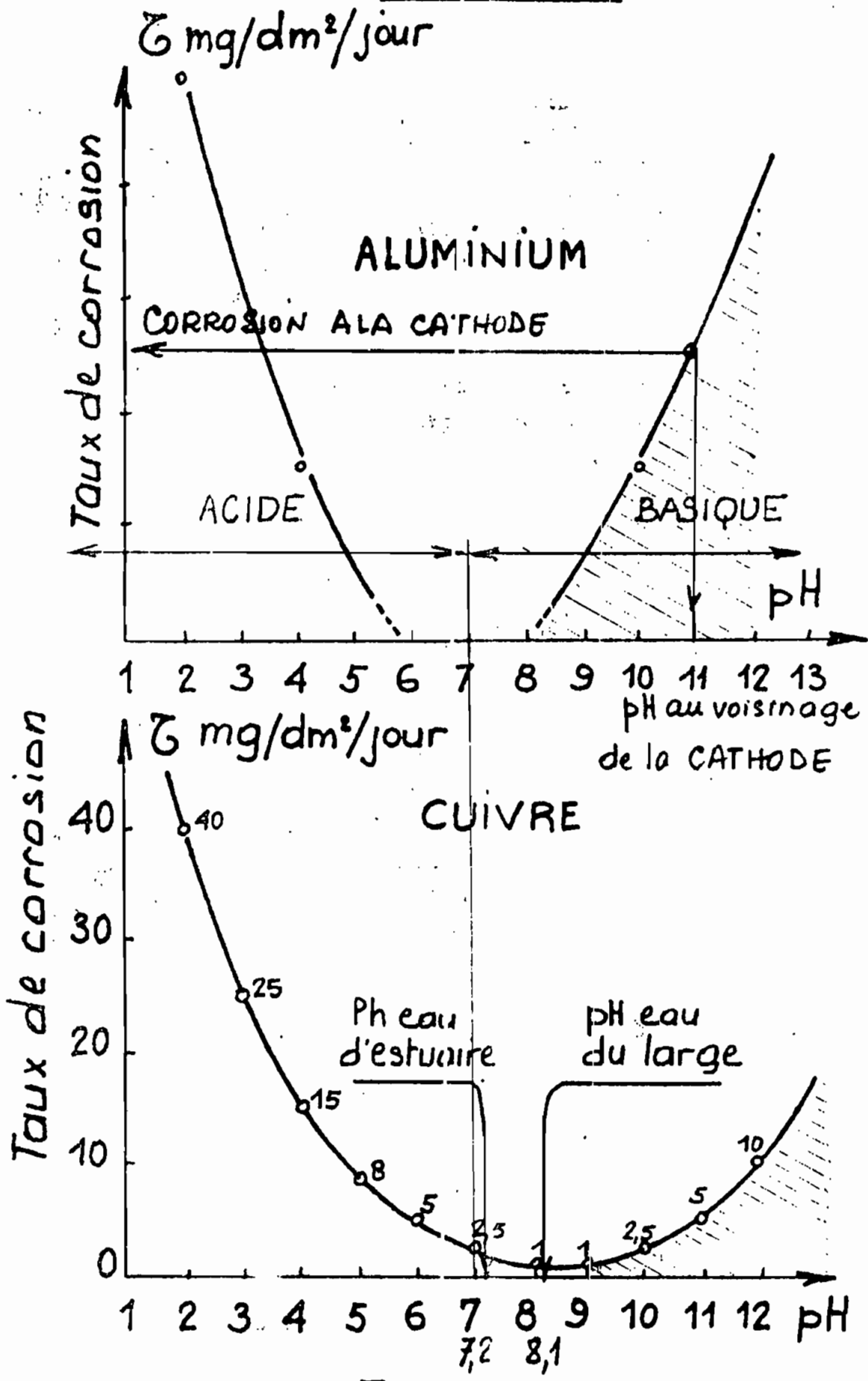
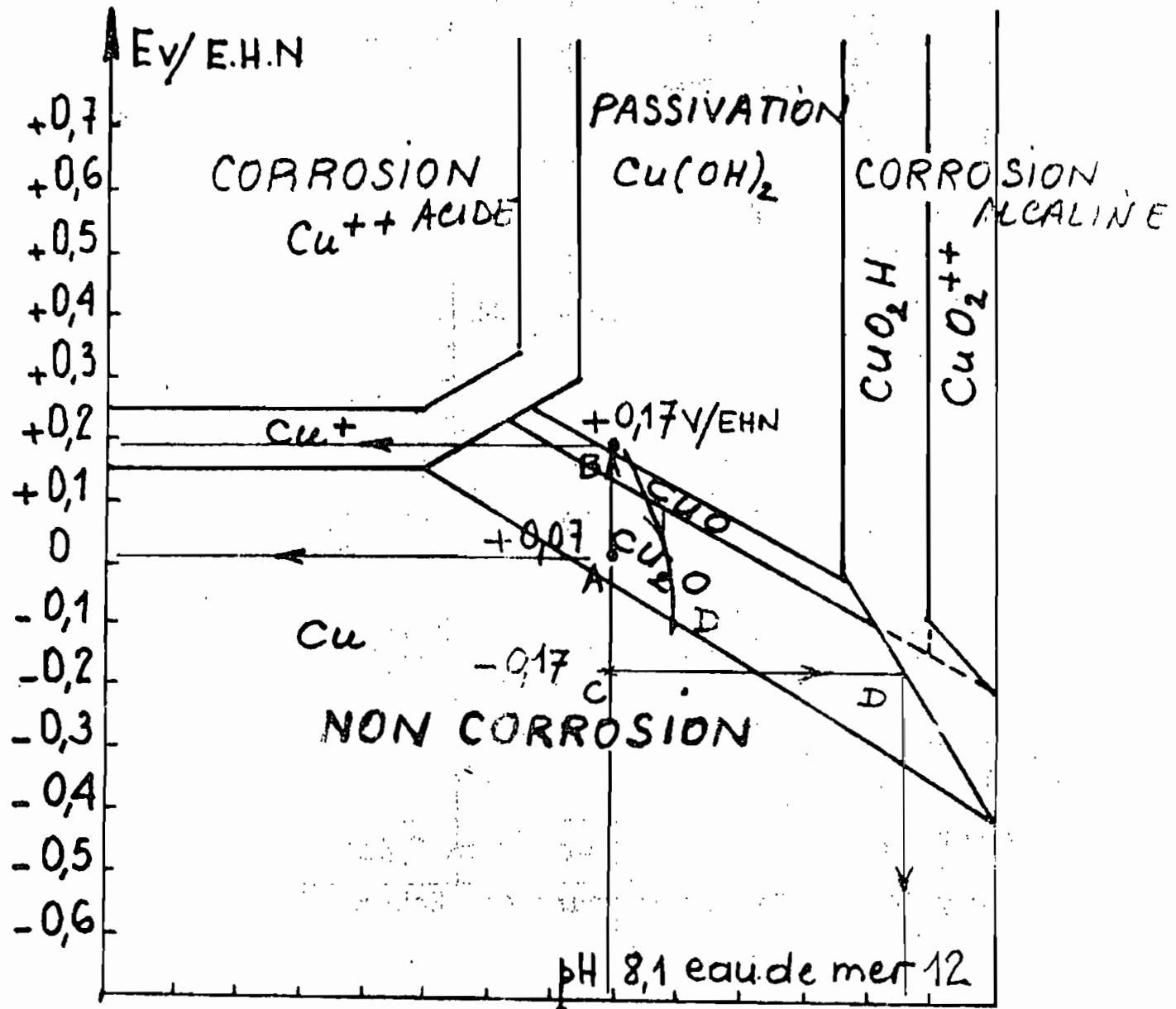


Fig 8

8/11/20

DIAGRAMME DE POURBAIX



0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 pH

Potentiel de protection du Cuivre

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg_{10} (10^{-6}) \quad Cu \rightarrow Cu^{++} + 2e^-$$

$$E_0 = +0,345 \text{ V/E.H.N} \quad n = 2$$

$$E = +0,345 + \frac{0,058}{2} \lg_{10} (10^{-6}) = +0,171 \text{ V/E.H.N}$$

Fig. 9

ANODES SACRIFICIELLES

	ZINC Marine	Alliage MG.	ALLIAGES D'AL.		
		G-A6Z3	A-G6HgZn	A-Z2Hg	A-Z4In
ANALYSE	Fe < 14 ppm Cd < 600 ppm Cd > 400 ppm Al < 0,10% Al > 0,20% Mg < 0,50% Si < 500 ppm Pb < 60 ppm Zn (Z9)	Al 6% Zn 3% Mg Fe ≤ 50 ppm Ni ≤ 30 ppm Cu ≤ 500 ppm Si ≤ 500 ppm	Al (A9) 6% Mg traces de Hg - Zn appelé MERCATAL	Al (A9) 2% Zn traces de Hg	Al (A9) 4% Zn traces de In
POTENTIEL dans EAU MER	-1,06V/E.C.S.* -0,76V/E.H.N	-1,55/ECS -1,35/EHN	-1,45/ECS -1,21/EHN	-1,12/ECS -0,88/EHN	-1,10/ECS -0,86/EHN
Consommation loi de Faraday	1,34g/A/h 12,6 kg/A/An	0,70g/A/h 7,0 kg/A/An	>0,18 >3,6 kg/A/An	>0,41 >3,6 kg/A/An	0,42g/A/h 3,7 kg/A/An
Rendement Faradique	98%	70%	86%	83%	80%
Prix	2,40 F/kg (73)		← environ	3,60 F/kg (73)	→
Utilisations	Carenes bouees ballasts condensateurs reservoirs tuyaux enterrés mises à la terre	Comme le Zn. A-G4	Carenes canalisations	Echan- geurs de chaleur. condensateurs	

* E.E.C.S. = E.E.H.N. - 0,24 V Fig. 10

ANODES MARINE N°ale

Face isolée (peinte)

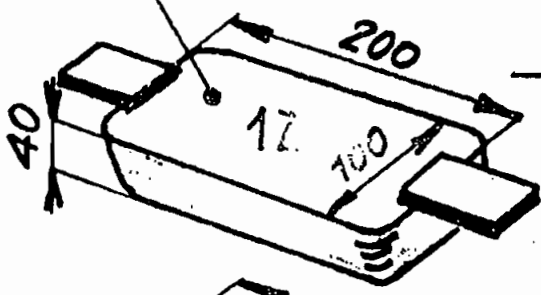
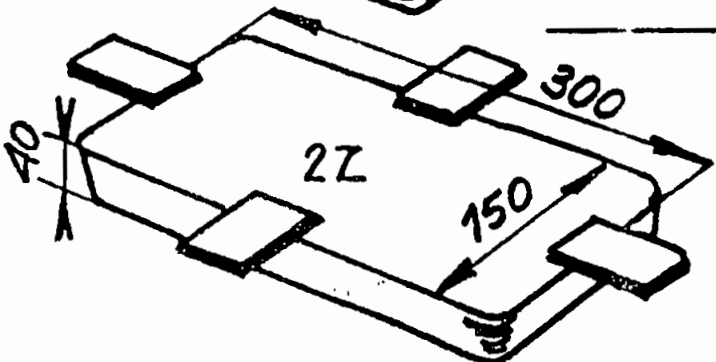
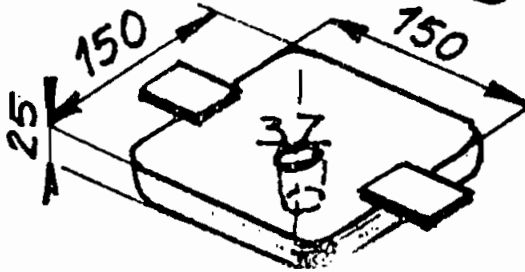
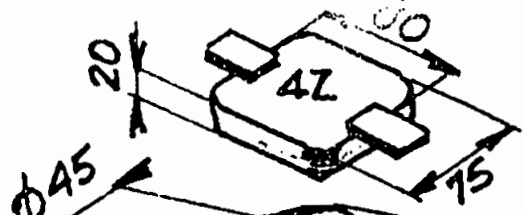
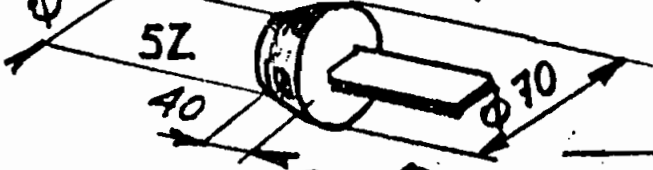
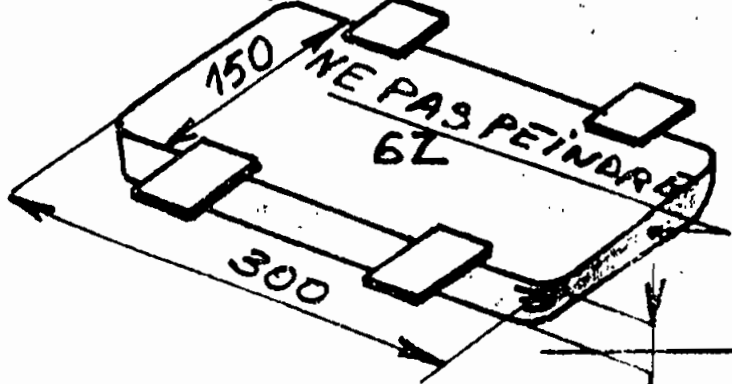
	surface utile dm ²	Poids kg.	Utilisation
	4,30	5,6	carènes
	8	12	carènes
	6	4	condenseurs échangeurs
	1,20	0,8	divers
	1,30	0,7	tuyaux
	7	10	carènes anodes en ligne.

Fig. 11

ANODES en ZINC

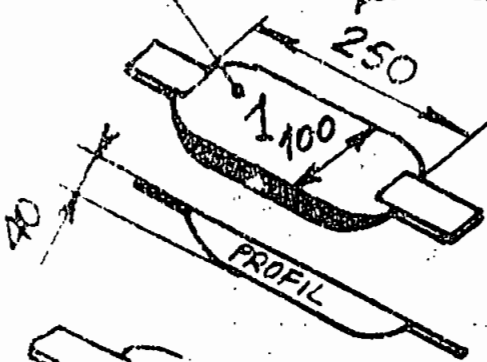
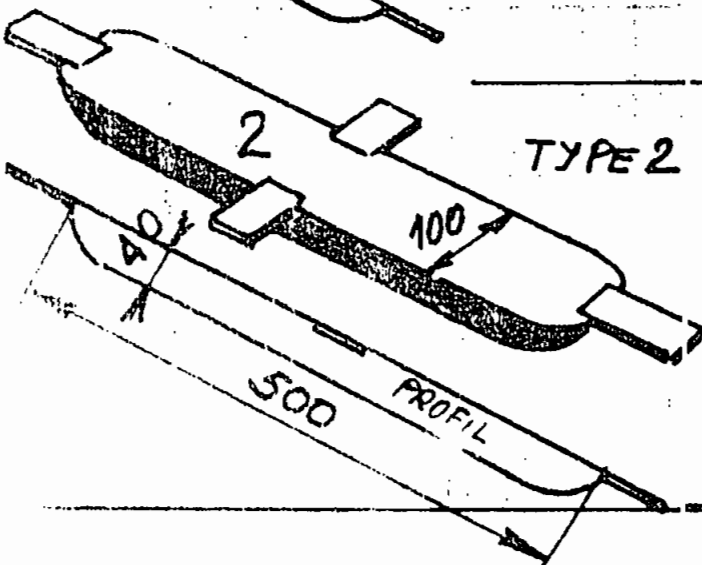
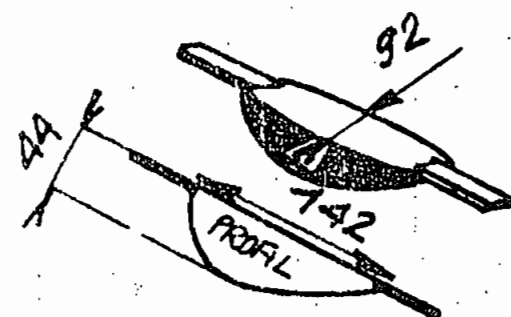
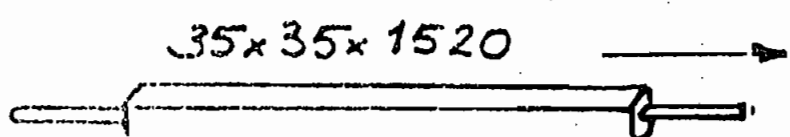
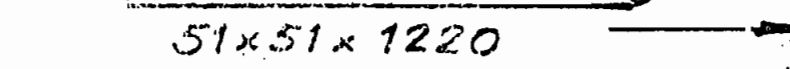
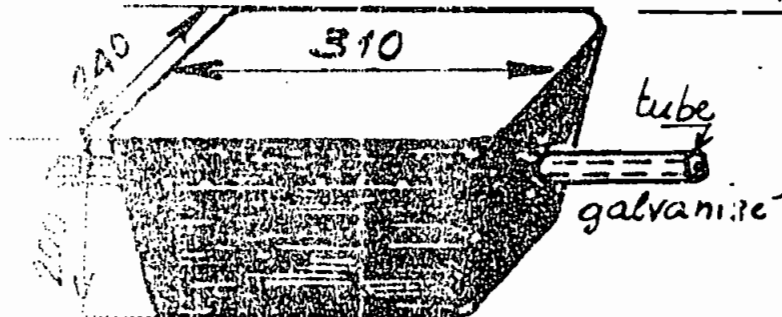
<i>surface isolée plastique peinture bitumineuse</i>		surface utile dm ²	Poids kg.	Utilisation
MARINE PROFILEES				
 <p style="text-align: center;">TYPE 1</p>	4,6	5,8	carènes	
 <p style="text-align: center;">TYPE 2</p>	9	12,5	carènes	
YACHTS PLAISANCE				
	1,5	2	carènes	
STRUCTURES IMMERGEES				
 <p style="text-align: center;">35x35x1520</p>	21	13,5	Citernes petroliers, conduites	
 <p style="text-align: center;">51x51x1220</p>	25	23		
 <p style="text-align: center;">240 310 tube galvanisé</p>	30	70	Jetées pilots ...	

Fig.12

ANODES POUR CARENES

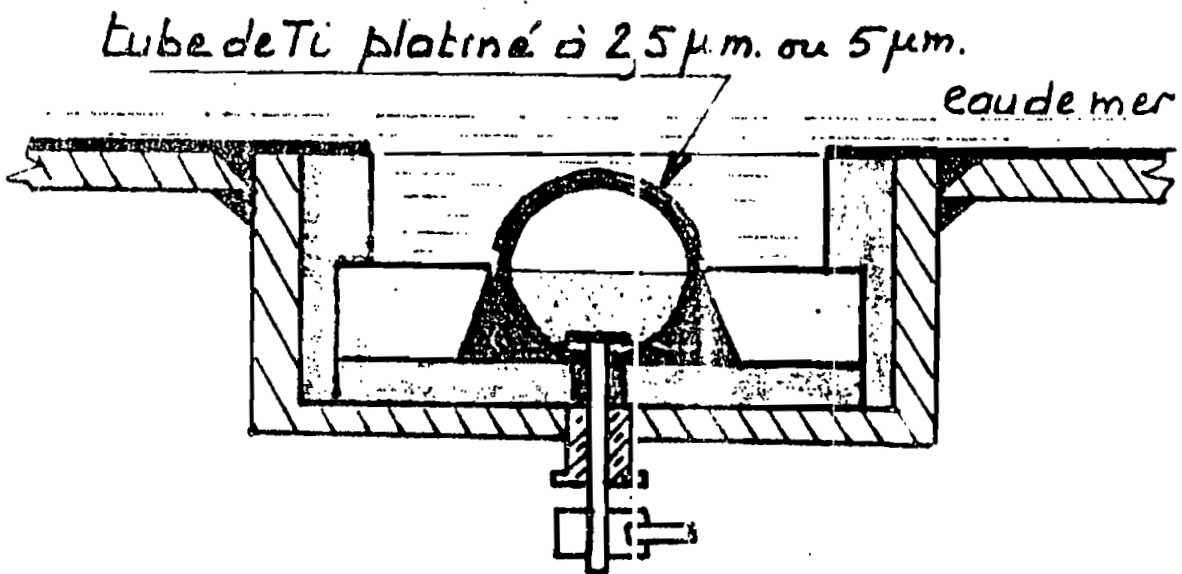
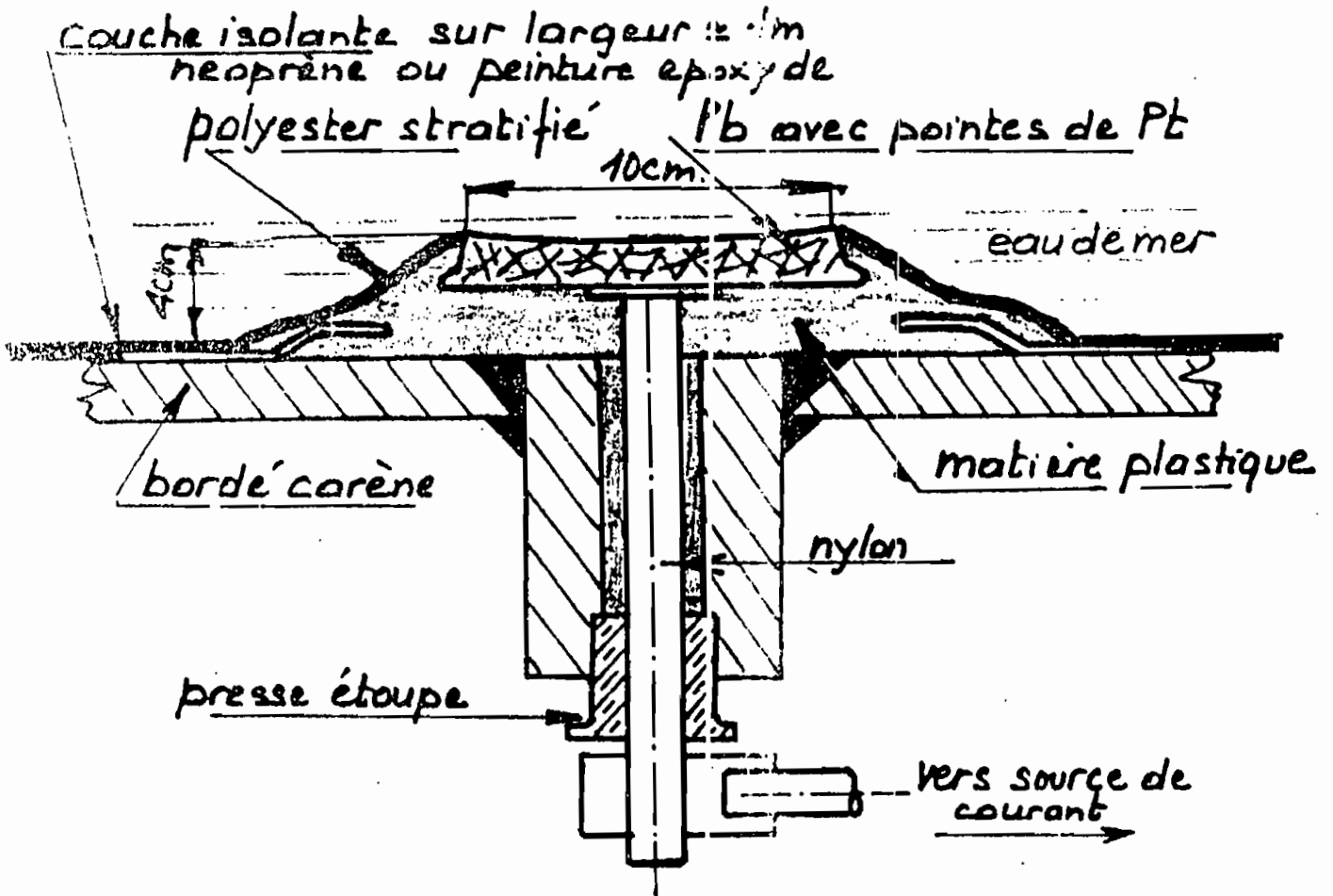
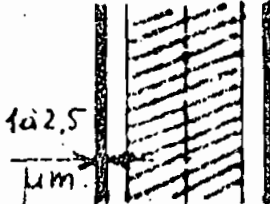
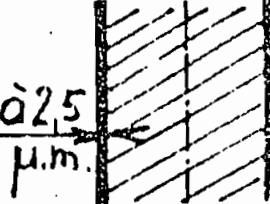
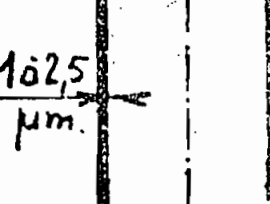


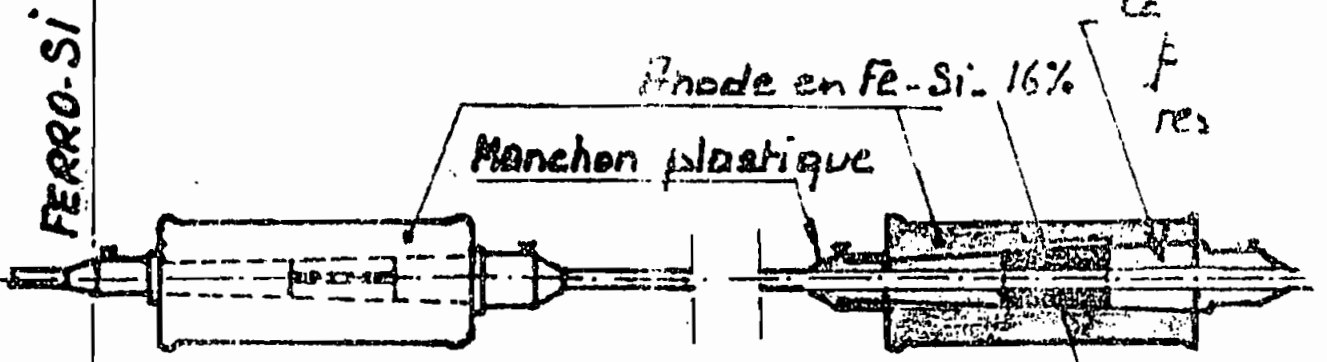
Fig 16

TYPE	NATURE	Consommation Kg/A/An	SCHEMA
Consumable	déchets Acier A-Z2	9,1 4,4	pour aciers pour A-G
Semi-Consumable	Graphite Fe-Si (15%)-Mo-Cr(5%) Pb-Ag(2%)-Mo-Nb	0,5	pour les ouvrages fixes
Non-Consumable	Fe ₃ O ₄ magnetite Co-Ag-Platiné	0,05 0,01	
	Ti-Platiné Ta-Platiné	0,01	
	Pb-Ag(2%) platiné Pb+aiguilles Pt	0,01	

ANODES ENERGISEES

Fig. 15

ANODES SUR CABLE ISOL



$L = 300\text{mm}$ $I = 10\text{A}$
 $L = 600\text{''}$ $I = 20\text{A}$
 $L = 750\text{mm}$ $I = 30\text{A}$

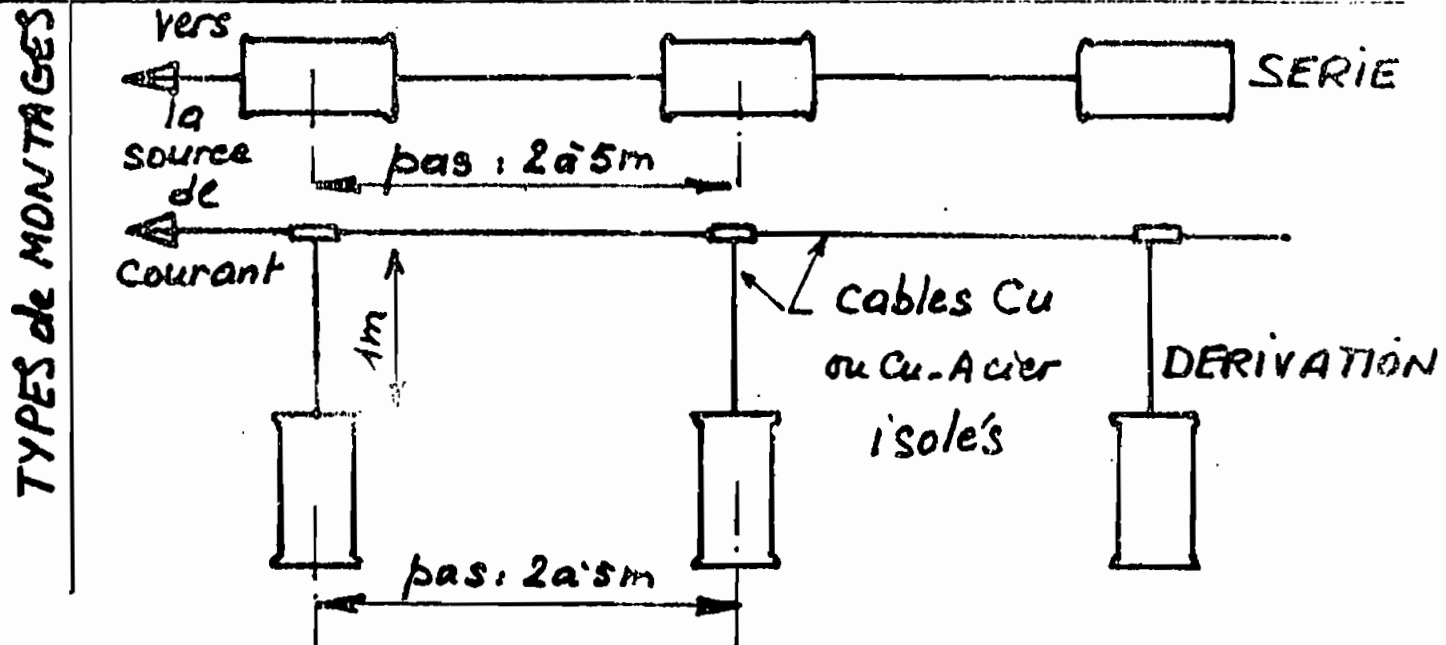
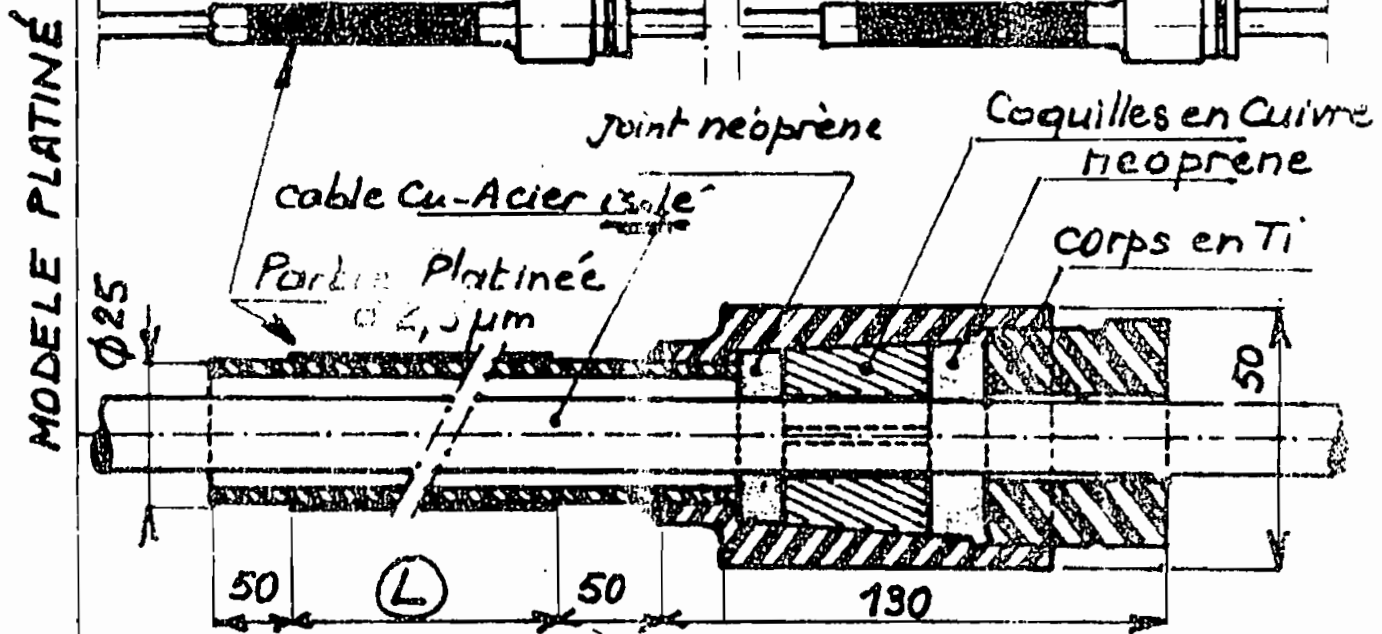


Fig 17

Couche

PROTECTION PAR COURANT IMPOSÉ

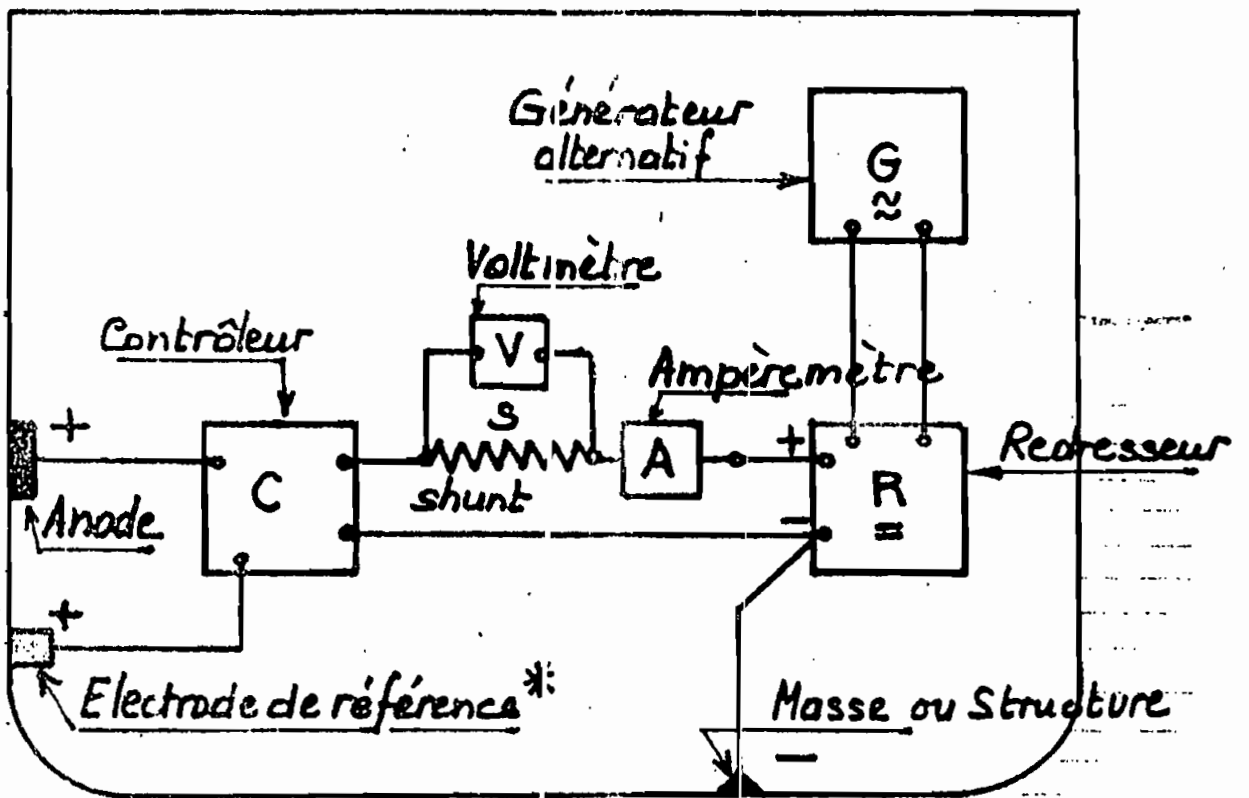
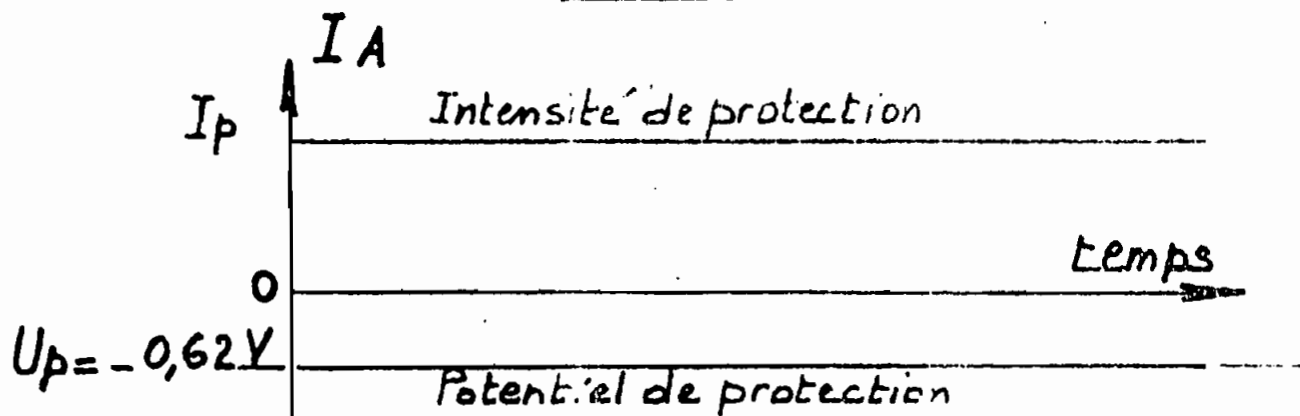


Fig 18

* Lorsque l'électrode de réf. est en Zn elle est au -

PROTECTION CONTINUE



PROTECTIONS DISCONTINUES

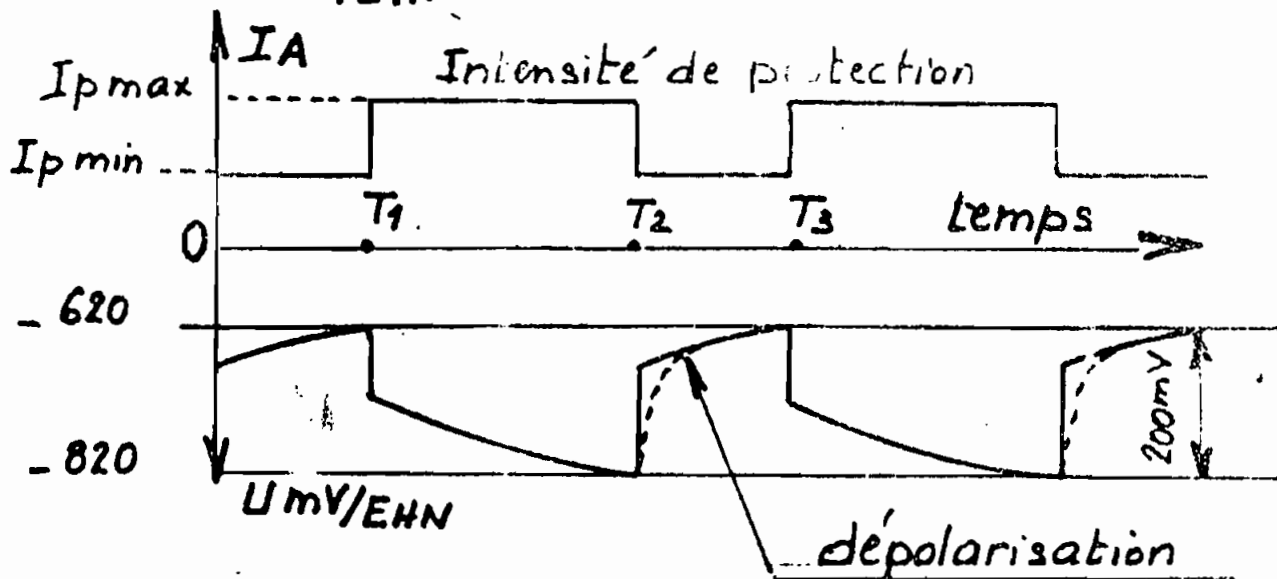
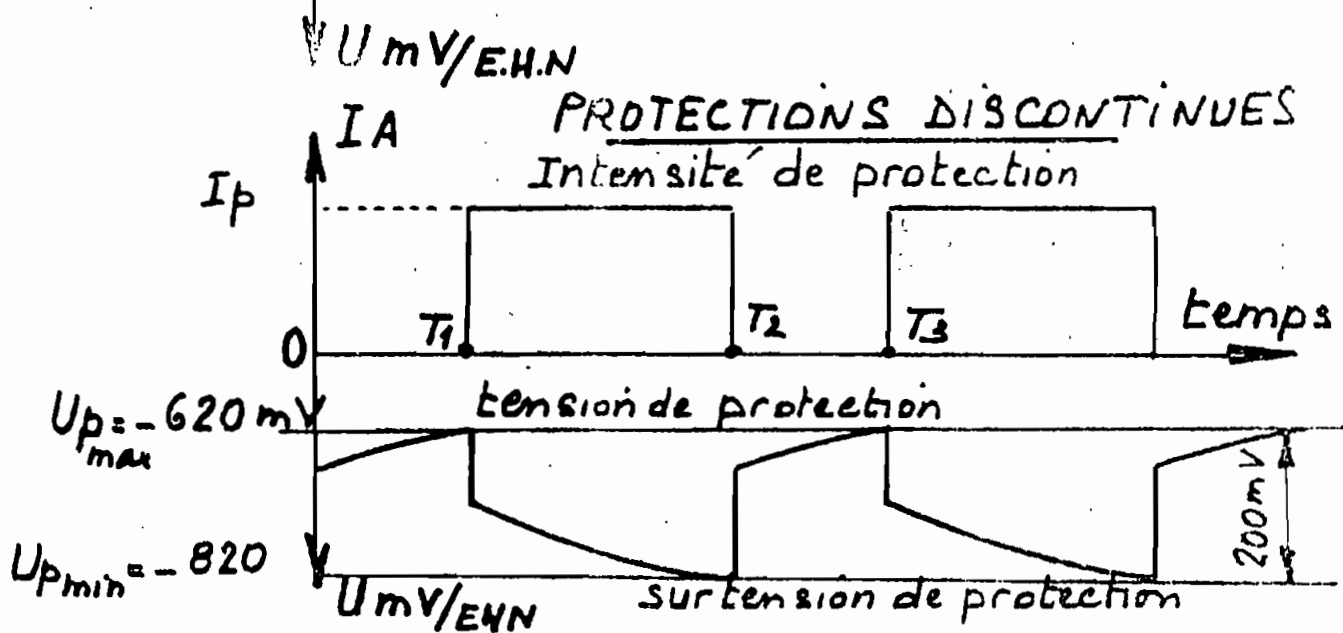


Fig. 21

BASSIN ELECTRIQUE

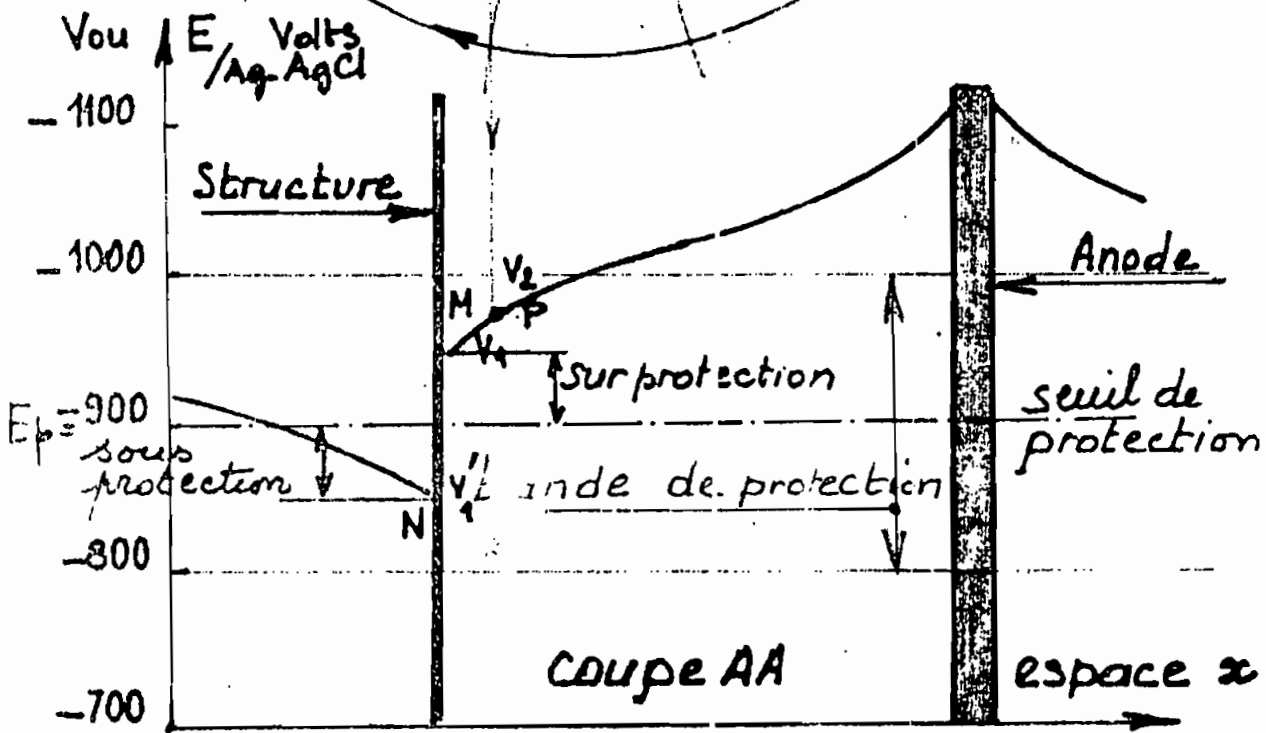
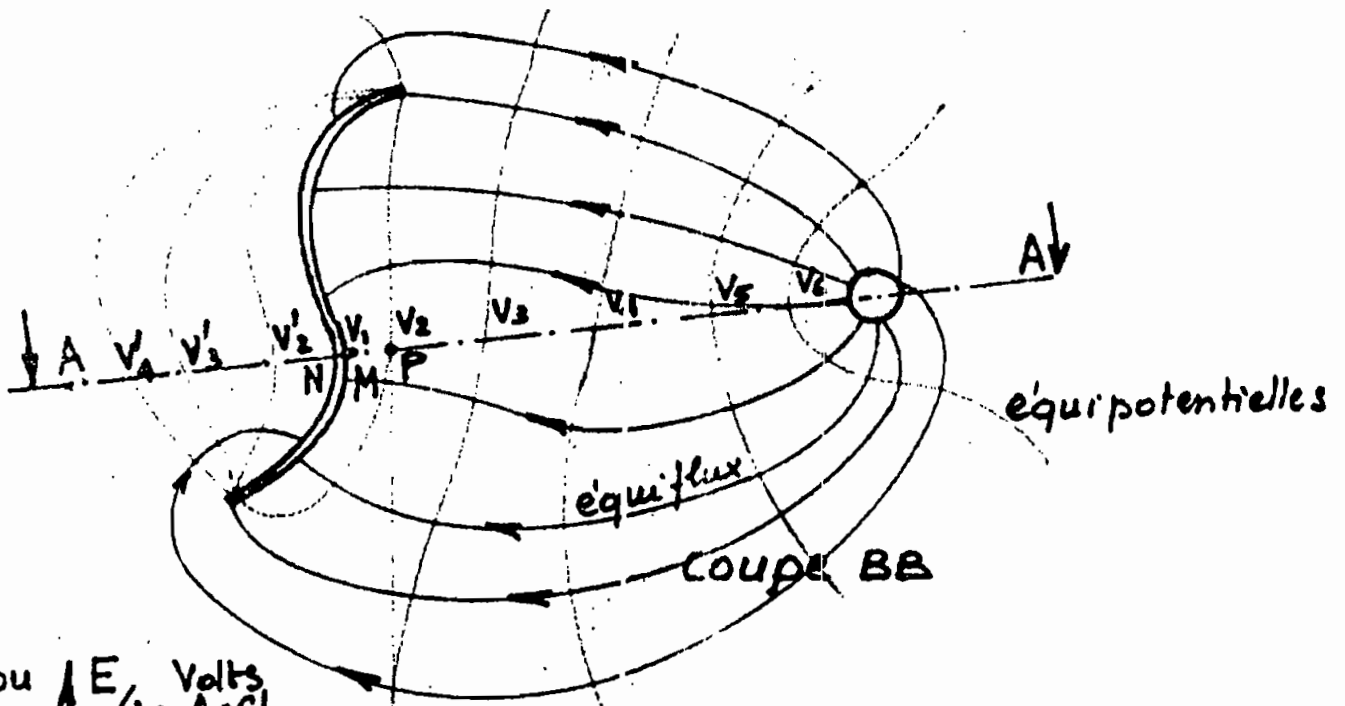
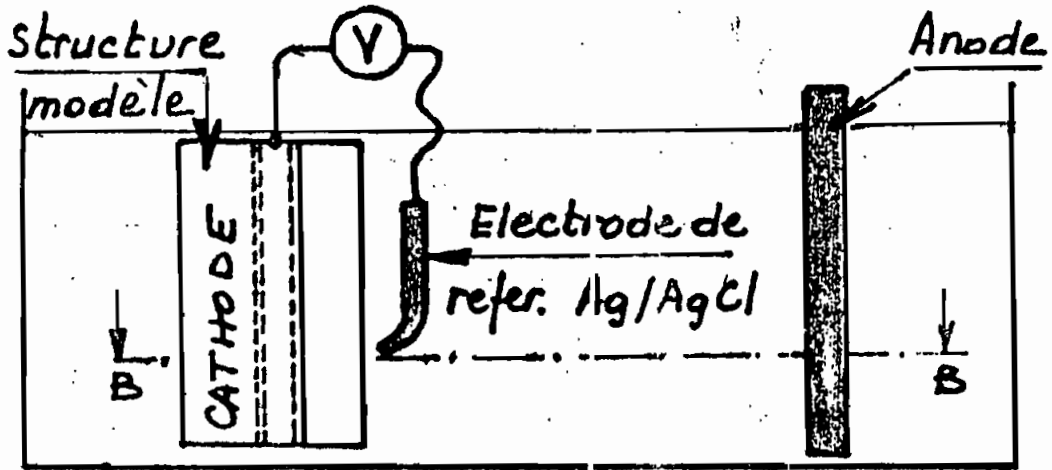


Fig. 22