

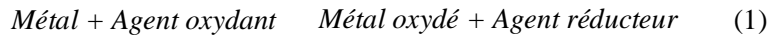
Chapitre V. Aspect thermodynamique et cinétique de la corrosion

La **corrosion** désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution. L'importance économique est énorme: on considère que chaque année, la corrosion humide provoque la destruction de *150 millions de tonnes* de fer ou d'acier, soit environ *le cinquième de la production mondiale*.

V.1. Aspect thermodynamique de la corrosion

V.1.1. Bases électrochimiques de la corrosion

La corrosion est l'oxydation non souhaitée d'un métal. Théoriquement l'oxydation d'un métal correspond à une perte d'électron(s). L'oxydation du métal *implique* la réduction de l'agent oxydant (qui capte les électrons cédés au cours du processus d'oxydation). La conséquence de ces deux réactions est la dissolution du métal sous forme d'ions métalliques :



Donc, la corrosion métallique est un phénomène fondamentalement électrochimique, car le processus d'oxydation implique un transfert d'électrons à l'interface. D'une manière générale, la corrosion dépend :

- 1) du milieu (environnement) : du pH, du pouvoir oxydant, de la présence de solutés et de la température,
- 2) du matériau (métal) : sa composition, sa structure et microstructure, son état de surface, des contraintes appliquées ou résiduelles

La figure V.1 illustre les processus de corrosion se déroulant à l'interface Fer/milieu aqueux. Le fer se transforme en ions ferreux Fe^{2+} avec un transfert de charge à deux électrons. Les électrons produits sont *consommés par le processus cathodique*; en milieu aéré, cette réaction est souvent la réduction de l'oxygène dissous. En revanche, dans un électrolyte acide ou dans un milieu désaéré, la réduction de l'eau ou du proton, avec formation d'hydrogène H_2 , est le processus cathodique majoritaire.

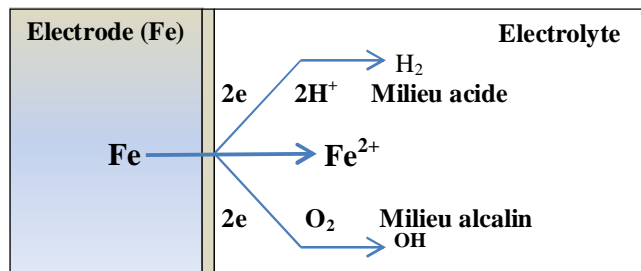
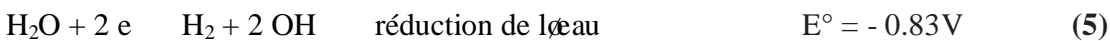
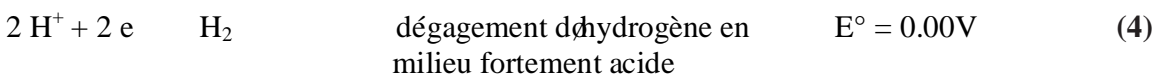
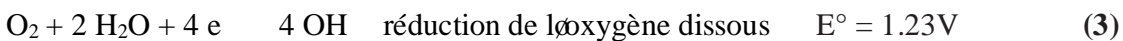
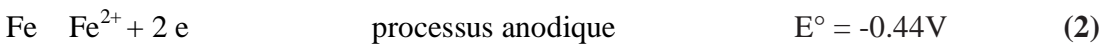


Figure V.1.

Les réactions impliquées dans la figure V.1 sont représentées par :



Compte tenu du potentiel où toutes ces røactions se døroulent simultanøment avec un bilan de charge (ølectrons) global nul, ces processus sont hors d'øquilibre et les røactions inverses peuvent øtre nøgligees. Le processus cathodique conduisant à la formation de l'hydrogène peut s'effectuer en suivant deux processus distincts (4) et (5) : dans un milieu fortement acide, c'est la røduction du proton (ou plus exactement de l'ion hydronium $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$) alors que, si la concentration de H^+ est faible, c'est la røduction de l'eau qui devient la røaction majoritaire. Rappelons que dans des conditions usuelles, la concentration de l'oxygène dissous øtant faible (quelques $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), la røaction (3) est gønøralement contrøløe par le processus de diffusion alors que les trois autres processus sont souvent røgis par l'ønergie d'activation.

Le **tableau V.1** donne une liste de potentiels standard d'ølectrode mesurøs à 25°C. Les potentiels standards des ølØments varient de faøon complexe à travers le tableau pøriodique. Mais les plus nøgatifs (les plus røducteurs) se trouvent en gønøral vers la gauche du tableau pøriodique, et le plus positifs (les plus oxydants) vers le coin supørieur droit.

(Tableau V - 1). *Potentiels standards d'ølectrodes par rapport à l'hydrogène*

Espèces	Demi-røaction de røduction	E° (V)
La forme oxydøe est fortement oxydante		
F_2/F	$\text{F}_2(\text{g}) + 2 \text{e} \rightarrow \text{F}(\text{aq})$	+ 2,87
$\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+ 1.23
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+ 0.77
$\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$	+ 0.40
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+ 0,337
H^+/H_2	$2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0, par døfinition
Fe^{3+}/Fe	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$	- 0.04
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	- 0,763
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-$	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	- 0.83
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e} \rightarrow \text{Mn}(\text{s})$	- 1.18
K^+/K	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e} \rightarrow \text{K}(\text{s})$	- 2.93
Li^+/Li	$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e} \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	- 3.05

V.1.2. Les moteurs de corrosion : les principaux oxydants

En corrosion humide, les deux principaux oxydants rencontrøs en pratique sont: les protons solvatøs et l'oxygène dissous.

D'autres oxydants peuvent aussi corroder les møtaux, tels que: Cu^{2+} , Fe^{3+} , NO_2^{δ} , NO_3^{δ} , O_3 .

À haute tempørature, certaines substances chimiques, normalement non agressives, deviennent corrosives: l'oxygène gazeux, vapeur d'eau, dioxyde de carbone, CO_2 , SO_2 , $\text{SO}_4^{2\delta}$.

V.1.3. Diagramme d'øquilibre tension-pH. Exemple du Fer.

Un diagramme de Pourbaix est døfini par les frontiøres søparant les difførents domaines de prødominance et d'existence des espøces. Il faut se fixer plusieurs conventions pour tracer ces frontiøres.

(a) Conventions gønørales

- On travaille à $T = 298 \text{ K}$ (25 °C), et l'ønon prend la valeur approchøe $(RT/F) \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$.
- On se fixe une concentration de travail C_0 en atome ølØment de l'ølØment øtudiø.

(b) Møthode de construction d'un diagramme de Pourbaix

1. Classer toutes les espèces par degré d'oxydation croissant de l'élément étudié.
2. Pour chaque degré d'oxydation, déterminer les frontières verticales séparant les domaines d'existence/prédominance des différentes espèces. Pour cela, il faut identifier la relation chimique entre les deux espèces en jeu (couple acide-base, réaction de précipitation, de complexation), écrire son bilan, et en déduire le pH à la frontière.
3. Déterminer les frontières entre les degrés d'oxydation successifs.

(c) Utilisation d'un diagramme de Pourbaix

- Un diagramme de Pourbaix ne s'utilise pas seul, mais en lui superposant le diagramme de Pourbaix d'un autre élément, ou le domaine de stabilité de l'eau.
- Les diagrammes de Pourbaix sont construits à partir de données thermodynamiques ; ils n'apportent donc aucune information sur la vitesse des réactions envisageables.

Exemple 1. Domaine de stabilité de l'eau

L'eau, qui est le solvant, est un oxydant et un réducteur.

► **L'eau oxydant** : on considère le couple H_3O^+/H_2 : $H_3O^+ + e \rightleftharpoons 1/2 H_{2(g)} + H_2O$.

Par définition, $E^0 = 0$ V. Avec $P_{H_2} = 1$ bar, la frontière a pour équation $E_a = 0,059pH$.

► **L'eau réducteur** : on considère le couple O_2/H_2O : $1/2 O_{2(g)} + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons 3H_2O$,

avec $E^0 = 1,23$ V à 25 °C. Avec $P_{O_2} = 1$ bar, la frontière a pour équation $E_b = 1,23 - 0,059pH$.

Le diagramme potentiel-pH de l'eau (Figure V.2) définit le domaine de stabilité de cet élément. Les droites du diagramme, notées conventionnellement **a** et **b** pour les équilibres H^+/H_2 et O_2/H_2O respectivement, sont reportées en pointés larges sur les diagrammes potentiel-pH des différentes éléments de la classification périodique. Pour des raisons cinétiques : $E_b + 0,4$ V Zone de stabilité de l'eau $E_a - 0,2$ V.

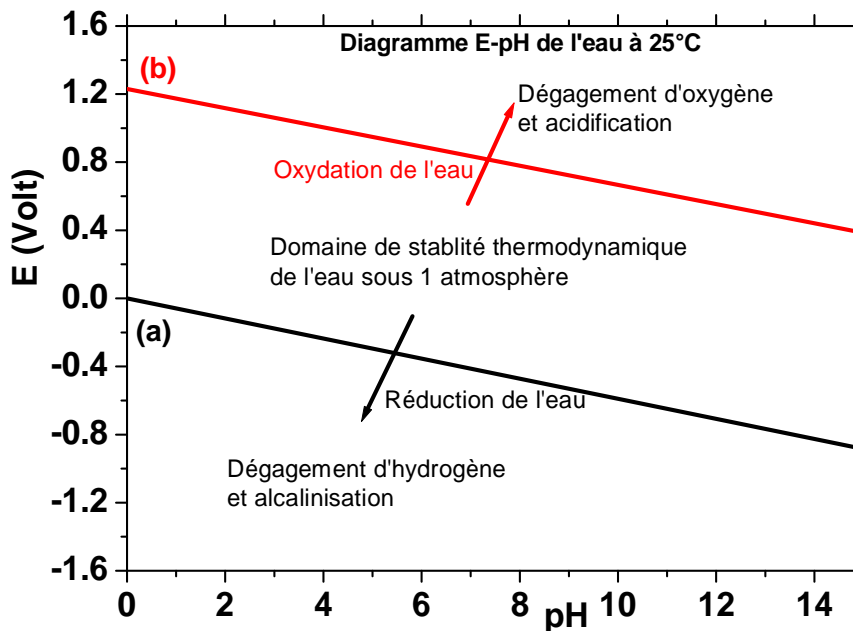


Figure V.2. Diagramme E-pH de l'eau à 25°C.

Døun point de vue thermodynamique, un møtal est oxydø par l'øau si son potentiel (de Nernst) est inførieur à celui de l'øau :

$$E_{M+/M} < E_{H+/H_2} \quad (5)$$

Exemple 1. Le fer

A/ Øtude des øquilibres de prøcipitation



Cette røaction chimique est caractørisøe par une constante de solubilitø : K_s = 10^{-15.1} (pK_s = 15.1). Pour obtenir la valeur de pH de passage de Fe²⁺ à Fe(OH)₂, il faut døterminer la valeur de pH qui correspond au transition Fe (II+)/Fe(OH)_{2(s)}.

K_s = [Fe²⁺][OH⁻]², de møme K_e = [H⁺][OH⁻], donc K_s = [Fe²⁺].(K_e/[H⁺])², avec K_e = 10⁻¹⁴ à 25°C.

Ceci conduit à : pH₁ = 6,45 + 0.5 log [Fe²⁺] ou bien pH₁ = 6,45 - 0.5log C.

- Si C = [Fe²⁺] = 10⁻² mol.l⁻¹, le premier grain de Fe(OH)_{2(s)} apparait à pH₁ = 7.45

- Si C = [Fe²⁺] = 10⁻⁶ mol.l⁻¹, le premier grain de Fe(OH)_{2(s)} apparait à pH₁ = 9.45

L'hydroxyde ainsi formø peut se redissoudre selon la røaction suivante :



d'øù pH₂ = 18.3 + log[HFeO₂⁻] = 18.3 + logC

- Si C = 10⁻² mol.l⁻¹, le dernier grain de Fe(OH)₂ se redissout en formant HFeO₂⁻ à pH₂ = 16.3.

- Si C = 10⁻⁶ mol.l⁻¹, le dernier grain de Fe(OH)₂ se redissout en formant HFeO₂⁻ à pH₂ = 12.3.



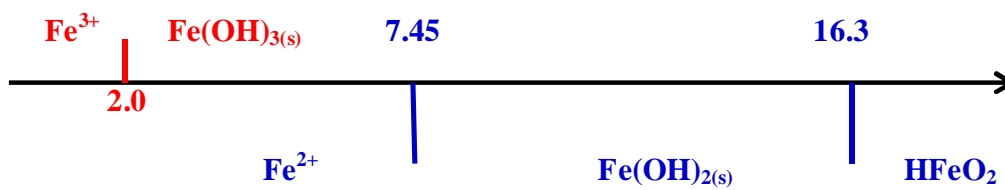
Cette røaction chimique est caractørisøe par une constante de solubilitø : K_s = 10⁻³⁸ (pK_s = 38).

K_s = [Fe³⁺][OH⁻]³ = [Fe³⁺].(K_e/[H⁺])³. On obtient donc : pH₃ = 1.333 + 1/3log[Fe³⁺] = 1.333 - 1/3logC

- Si C = 10⁻² mol.l⁻¹, le premier grain de Fe(OH)₃ apparait à pH₃ = 2.

- Si C = 10⁻⁶ mol.l⁻¹, le premier grain de Fe(OH)₃ apparait à pH₃ = 3.33.

On peut donc prøsentier les difførentes transitions comme suivant (C = 10⁻² mol.l⁻¹):



N. B. Les droites (4) et (9) correspondent aux pH de précipitation des hydroxydes et la droite (10) correspond à la redissolution de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pour former HFeO_2 .

B- Etude des potentiels dans les intervalles de pH :

Fe^{2+}/Fe , $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}$, HFeO_2/Fe

B1/ $\text{pH} < \text{pH}_1$

Le couple Fe^{2+}/Fe , $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}_s$, $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{V}$

$$E_1 = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0.059/2 \log [\text{Fe}^{2+}]/a_{\text{Fe}}, \quad a_{\text{Fe}} = 1 \text{ (solide)}, \quad \text{sur la droite } [\text{Fe}^{2+}] = C$$

Donc, $E_1 = -0.44 + 0.059/2 \log C$, (1) *E_1 indépendant de pH mais dépend de C.*

- Si $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $E_1 = -0.499\text{V}$,

- Si $C = 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$, $E_1 = -0.617\text{V}$

B2/ $\text{pH}_1 < \text{pH} < \text{pH}_2$.

Le couple $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Fe}_s$,

$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} + 2\text{e} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}_s + 2\text{H}_2\text{O}$, $E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Fe}_s) = -0.06\text{V}$

$$E_2 = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}/\text{Fe}_s) + 0.059/2 \log [\text{H}^+]^2,$$

Donc, $E_2 = -0.06 - 0.059\text{pH}$, (2) *E_2 dépend de pH mais indépendant de C.*

B3/ $\text{pH} > \text{pH}_2$

Le couple $\text{HFeO}_2/\text{Fe}_s$,

$\text{HFeO}_2 + 2\text{e} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}_s + 2\text{H}_2\text{O}$, $E^\circ(\text{HFeO}_2/\text{Fe}_s) = 0.480\text{V}$

$$E_3 = E^\circ(\text{HFeO}_2/\text{Fe}_s) + 0.059/2 \log [\text{HFeO}_2][\text{H}^+]^3,$$

Donc, $E_3 = 0.480 - 0.0885\text{pH} + 0.0295 \log C$, (3) *E_3 dépend de pH et de C.*

- Si $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $E_3 = 0.421 - 0.0885\text{pH}$,

- Si $C = 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$, $E_3 = 0.303 - 0.0885\text{pH}$

Pour une concentration fixe (par exemple $C = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$), la valeur de la pente (de $E = f(\text{pH})$) change d'un système à un autre.

Traçage du diagramme E-pH pour les trois systèmes (1, 2 et 3).

- On commence tout d'abord par la détermination des valeurs de pH correspondant à l'intersection des droites (1) et (2) et des droites (2) et (3). Tenant en compte $C = 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$.

$$\rightarrow E_1 = E_2 \Rightarrow -0.44 + 0.059/2 \log C = -0.06 - 0.059 \text{pH}$$

Ou bien, $-0.617 = -0.06 - 0.059 \text{pH}$ si en remplaçant C par sa valeur.

Ceci conduit à **pH = 9.44** (qui est bon accord avec la valeur de pH_1 obtenue en A)

$$\rightarrow E_2 = E_3 \Rightarrow = 0.480 - 0.0885 \text{pH} + 0.0295 \log C$$

Ou bien, $-0.06 - 0.059 \text{pH} = 0.303 - 0.0885 \text{pH}$ si en remplaçant C par sa valeur.

On obtient une valeur de **pH = 12.30** (qui est bon accord avec la valeur de pH_2 obtenue en A)

La figure suivante présente le digramme de Pourbaix pour les trois systèmes (1, 2 et 3).

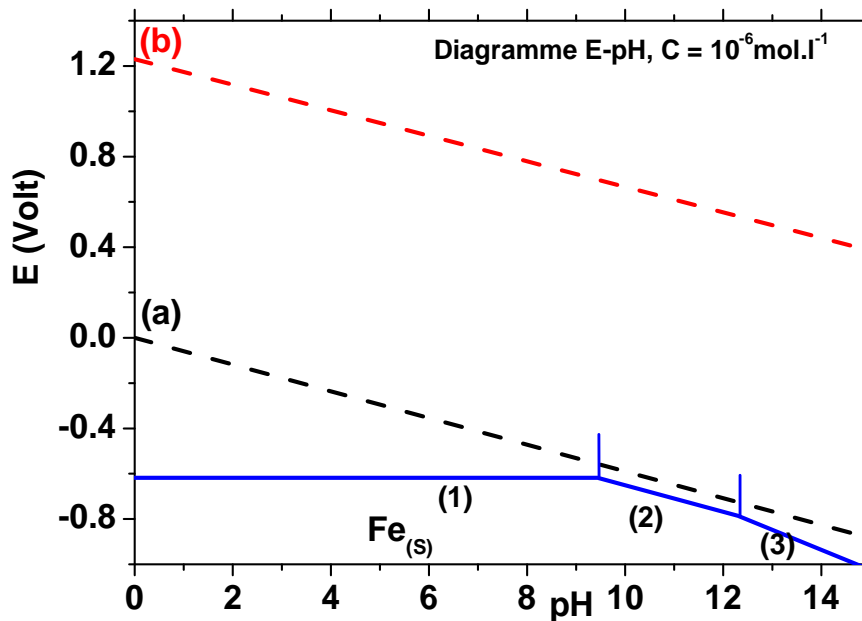


Figure V.3a

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{HFeO}_2$

B5/ $\text{pH} < \text{pH}_3$ le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$,

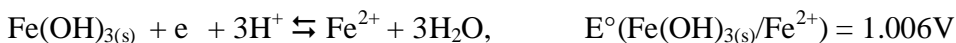


$$E_5 = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \log [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}], \quad \text{avec} \quad [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] = C$$

Sur la frontière (droite) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ on a $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = C/2$, donc $\log [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 0$,

Donc, $E_5 = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$, E_5 indépendant de pH et de C.

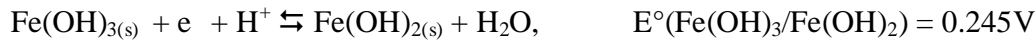
B6/ $\text{pH}_3 < \text{pH} < \text{pH}_1$ le couple $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}^{2+}$,



$$E_6 = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \log [\text{H}^+]^3/[\text{Fe}^{2+}],$$

Donc, $E_6 = 1.006 - 0.177\text{pH} + 0.059\log C$, E_6 dépend de pH et de C.

B7/ $\text{pH}_3 < \text{pH} < \text{pH}_1$ le couple $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$,



$$E_7 = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2) + 0.059\log [\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}]/[\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}] - 0.059\text{pH},$$

$$\log [\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}]/[\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}] = 0$$

$$E_7 = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2) - 0.059\text{pH},$$

Donc, $E_7 = 0.245 - 0.059\text{pH}$, E_7 dépend de pH et indépendant de C.

B8/ $\text{pH} > \text{pH}_2$ le couple $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{HFeO}_2$,



$$E_8 = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{HFeO}_2) - 0.059\log [\text{HFeO}_2] = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}/\text{HFeO}_2) - 0.059\log C,$$

Donc, $E_8 = -0.835 - 0.059\log C$, E_8 dépend de C et indépendant de pH.

Traçage du diagramme E-pH pour les trois systèmes (4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10).

- De la même manière, on commence par la détermination des valeurs de pH correspondant à l'intersection des droites (5) et (6), (6) et (7), (7) et (8). Tenant en compte : $C = 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$.

$$\rightarrow E_5 = E_6 \quad \Leftrightarrow \quad 0.77\text{V} = 1.006 - 0.177\text{pH} + 0.059\log C$$

Ou bien, $0.77 = 1.36 - 0.177\text{pH}$ si en remplaçant C par sa valeur.

Ceci conduit à **pH = 3.33** (qui est bon accord avec la valeur de pH_1 obtenue en A)

$$\rightarrow E_6 = E_7 \quad \Leftrightarrow \quad 1.006 - 0.177\text{pH} + 0.059\log C = 0.245 - 0.059\text{pH}$$

Ou bien, $1.36 - 0.177\text{pH} = 0.245 - 0.059\text{pH}$ si en remplaçant C par sa valeur.

Ceci conduit à **pH = 9.44** (qui est bon accord avec la valeur de pH_1 obtenue en A)

$$\rightarrow E_7 = E_8 \quad \Leftrightarrow \quad 0.245 - 0.059\text{pH} = -0.835 - 0.059\log C$$

Ou bien, $0.245 - 0.059\text{pH} = -0.481$ si en remplaçant C par sa valeur.

Ceci conduit à **pH = 12.30** (qui est bon accord avec la valeur de pH_1 obtenue en A).

Les lignes en bleu délimitent les différentes zones de prédominance des espèces formées sous des conditions bien définies de pH et de potentiel.

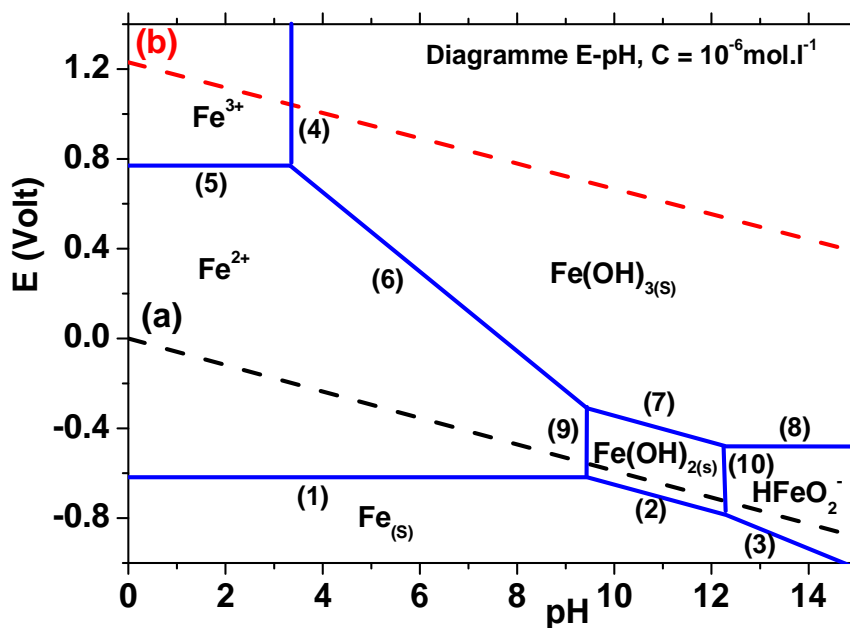
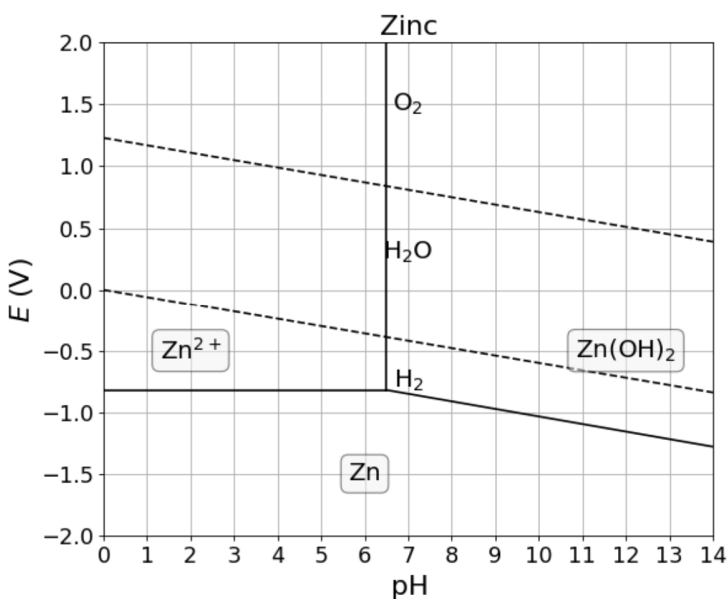


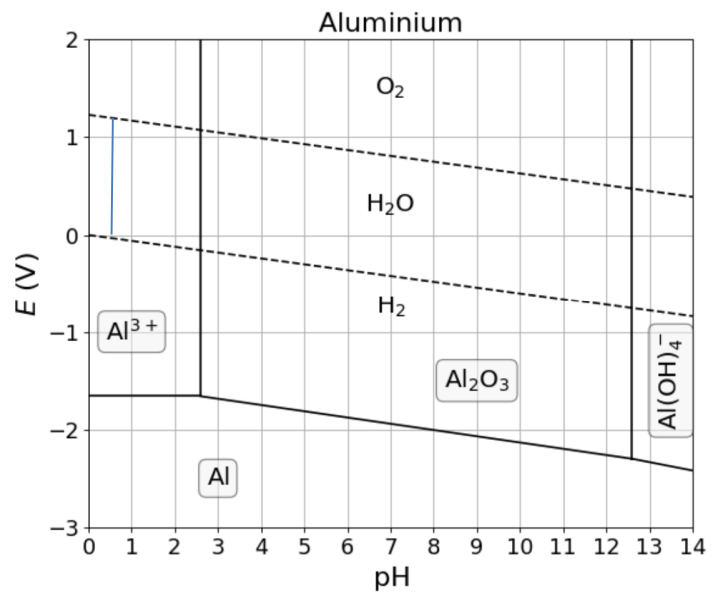
Figure V.3b

Exemple 3. Zinc, Aluminium

Pour le zinc, la différence de potentiel est plus grande que pour le fer. D'un point de vue thermodynamique, l'oxydation du zinc est donc plus favorable que celle du fer.



L'Al est extrêmement oxydable. Les pièces en Al sont pourtant couramment utilisées (sans aucune protection) et semblent résister très longtemps à la corrosion. Ce paradoxe s'explique par la formation d'une couche d'oxyde Al_2O_3 sur la surface du métal. Cette couche mince très dense, d'une épaisseur de quelques nanomètres, empêche le métal sous-jacent de subir une oxydation supplémentaire, ce qui a pour effet de stopper la corrosion. Ce phénomène est appelé passivation. Le film d'oxyde est appelé film passif. Les métaux très oxydables (dont le potentiel est très bas) sont souvent passivables. Dans le cas de l'Al, le diagramme E-pH montre qu'il y a un domaine de pH de passivité. En milieu très acide, l'Al est très fortement oxydé et se dissout dans l'eau.



Utilisant les diagrammes de Pourbaix (E-pH), on définit des domaines de corrosion, passivité et immunité (les frontières étant calculées pour des concentrations d'espèces solutés à 10^{-6} mol/l aspect thermodynamique

Édomaine de la corrosion : c'est la région du E-H où le métal se trouve sous forme ionique (à la concentration faible conventionnelle de 10^{-6} mol/l). Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble.

Édomaine d'immunité : c'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal. Dans tout ce domaine, le métal ne peut pas s'oxyder et donc il n'y a pas corrosion. La corrosion étant impossible thermodynamiquement ne peut donc pas se produire (la cinétique n'intervient pas dans ce cas).

Édomaine de passivité : c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur. On voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal.

Exemple du Fer :

Écorrosion : celle-ci intervient en milieu acide, le fer étant oxydé en ion Fe^{2+} puis éventuellement en ion Fe^{3+} et également en milieu basique par suite de l'existence de l'ion ferrite HFeO_2^- (cet ion existe en quantité non négligeable à cause de la valeur de la concentration choisie).

En traçant la droite de réduction de l'eau, $E = -0,06$ pH, on constate la possibilité thermodynamique d'oxydation du fer dans ces deux domaines, $\text{Fe}(s)$ et H_2O ayant des DP disjoints.

Éimmunité : celle-ci s'étend dans tout le domaine de stabilité du métal.

Épassivité: celle-ci résulte de la formation d'une couche d'oxyde ferrique protectrice, pour des pH intermédiaires.

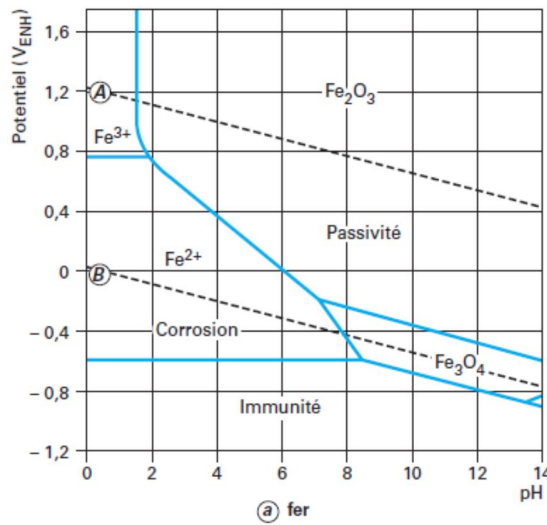


Figure V.4 ó Diagrammes de potentiel-pH (a) du fer en milieu chloruré

V.2. Aspect cinétique de la corrosion (voir le chapitre IV du module cinétique électrochimique (UF05))

V.3. Mécanisme de dissolution des métaux

La dissolution électrochimique des métaux comprend deux groupes principaux de phénomènes :

- la dissolution provoquée (forcée) sous l'effet du courant extérieur (dite aussi dissolution anodique des métaux),
- la dissolution spontanée par suite de l'interaction chimique avec le milieu environnant.

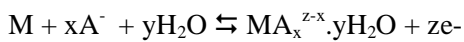
La dissolution spontanée du métal, ainsi que sa dissolution anodique, est couramment appelée, au cas où ces phénomènes sont indésirables, destruction corrosive ou corrosion des métaux.

La dissolution anodique d'un métal avec passage de celui-ci dans la solution sous forme d'ions hydratés simples (ou complexes). Le phénomène à l'anode débute par la destruction du réseau cristallin et se termine par la formation d'ions métal en solution.

La réaction globale de dissolution anodique d'un métal, en cas où elle conduit à des ions hydratés simples, peut s'écrire sous forme de l'équation suivante :



Ou bien, si elle fournit des ions métal complexes:



Les métaux se dissolvent normalement à l'anode aux potentiels plus positifs que les potentiels d'équilibre correspondants, c'est-à-dire que leur dissolution est accompagnée d'une polarisation anodique.

V.4. Applications : Fer et acier,

Les aciers inoxydables sont auto-passivables et le schéma le plus utilisé pour décrire le mécanisme de formation de leur couche passive est emprunté à Okamoto et Shibata. Sa représentation schématique est donnée à la figure V.5. Les principaux éléments constituant le film passif sont d'une part des cations M^{z+} de valence z provenant du substrat et ayant une grande affinité pour l'oxygène. Il s'agit, pour l'essentiel, de Cr^{3+} et de Fe^{3+} , bien que le fer puisse se trouver sous la forme de Fe^{2+} . D'autre part, aux éléments en provenance du substrat, vont être associées des molécules d'eau provenant de la solution. Certaines molécules d'eau ayant perdu des protons H^+ , de manière à équilibrer la présence des cations métalliques donnent naissance à des ions OH^- et O^{2-} , constitutifs de l'hydroxyde ou de l'oxyde. Le film passif des aciers inoxydables est de type « bicouche ». La couche interne, en contact direct avec le substrat métallique, est formée d'oxydes de type $(Fe, Cr)_2O_3$ et la couche externe est essentiellement constituée par des hydroxydes de type $Cr(OH)_3 \cdot n H_2O$. La représentation schématique de ce modèle bicouche est donnée à la figure V.6.

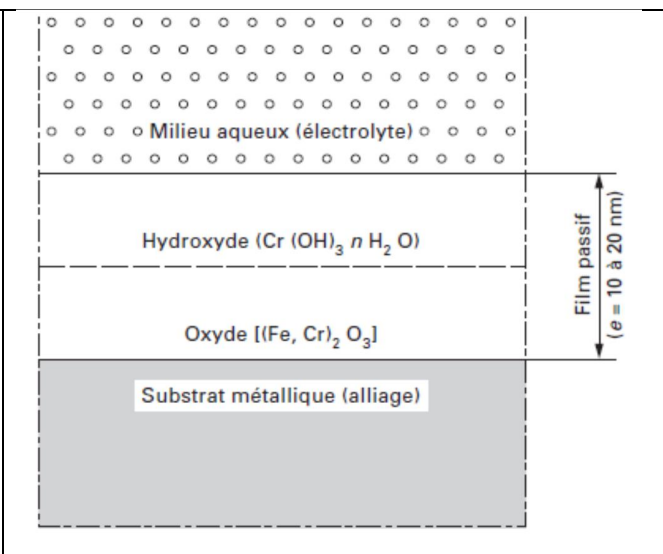
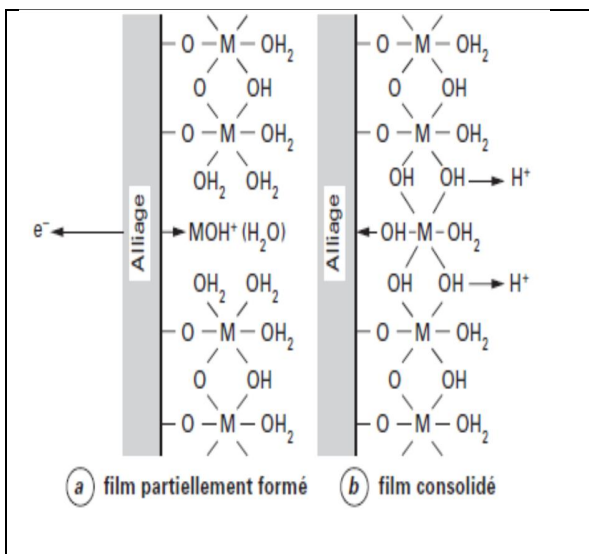


Figure V.5 Représentation schématique du film passif des aciers inoxydables, selon Okamoto et Shibata .

Figure V.6 Modèle bicouche du film passif