

## Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière

par

G. DAUFIN\* et J. TALBOT\*\*

### PREMIÈRE PARTIE

## GENERALITES SUR LA CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES

### Introduction

La corrosion a pris de nos jours une importance considérable étant donnée l'utilisation grandissante d'appareillages métalliques de plus en plus coûteux. Du point de vue économique, le remplacement du matériel corrodé constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt nécessaire des installations pour effectuer les réparations. Dans le cas de l'industrie laitière en particulier, la corrosion du matériel peut être l'origine de contaminations chimiques du lait sous forme d'ions métalliques,  $Fe^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  par exemple. De plus, les surfaces corrodées devenues plus rugueuses rendent les opérations de nettoyage et de désinfection plus difficiles et moins efficaces et peuvent ainsi être la source de contaminations bactériennes plus importantes du lait. Ces contaminations, chimiques ou bactériennes, sont indésirables et entraînent des difficultés lors du traitement ou de la transformation du lait, ou encore lors de la conservation des produits fabriqués. L'étude des phénomènes de corrosion et la lutte anti-corrosion contribuent donc à l'amélioration de la qualité du lait et des produits qui en dérivent. Ces considérations justifient l'intérêt manifesté actuellement dans tous les domaines pour la lutte anti-corrosion et aussi les nombreux travaux [1] consacrés à l'étude de la corrosion dans l'industrie laitière.

Nous avons étudié différents problèmes de corrosion qui se posent dans l'industrie laitière et nous nous proposons de présenter quelques-uns des résultats obtenus. Il nous semble utile cependant

\* Laboratoire de Recherches de Technologie Laitière I.N.R.A., Rennes.

\*\* Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris et à l'Université Paris VI.

de consacrer la première partie de cet article à un rappel des principes généraux de la corrosion [2] afin que le lecteur non familiarisé avec cette discipline, connaisse les processus principaux suivant lesquels la corrosion se manifeste, ainsi que le principe des méthodes expérimentales qui sont le plus souvent employées dans les recherches.

### Définition de la corrosion

La corrosion est la destruction chimique ou électrochimique des matériaux métalliques par leur environnement. C'est, en fait, le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance à revenir à leur état naturel d'oxyde, sulfate, carbonate... plus stable par rapport au milieu corrosif, et ainsi à subir une dégradation de leurs propriétés. On pourrait en conclure que la corrosion étant la manifestation de l'affinité chimique des métaux pour certains éléments constitue une branche de la chimie. Malheureusement ce concept purement chimique ne permet pas d'interpréter bien des phénomènes de corrosion qui font intervenir un certain nombre de facteurs présentant un caractère chimique, électrochimique, métallurgique, mécanique, et agissant souvent simultanément.

### Processus de la corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui définissent chacun un type de corrosion.

*La corrosion chimique* est la conséquence d'une réaction hétérogène entre une phase solide et une phase liquide. Elle ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique. Il est très difficile d'en donner des exemples car elle est le plus souvent accompagnée de corrosion électrochimique.

*La corrosion électrochimique* se produit lorsqu'il existe des hétérogénéités, soit dans le métal, soit dans la solution corrosive. Ces hétérogénéités déterminent la formation à la surface du métal de micro-anodes et de micro-cathodes qui constituent des micropiles. Un courant électrique circule entre les électrodes. Les zones appelées anodes sont attaquées et les zones appelées cathodes sont le siège d'une ou plusieurs réactions de réduction. Nous reviendrons plus loin sur ce type de corrosion dont l'importance est prédominante dans l'industrie laitière.

*La corrosion bactérienne* est l'attaque des métaux par les produits du métabolisme de certains micro-organismes. Ce type de corrosion n'a pas été, à notre connaissance, rencontré dans l'industrie laitière. On l'observe le plus souvent sur les canalisations enterrées et sur les ouvrages immergés en eau de mer.

Enfin, la *corrosion avec érosion* peut se produire lorsqu'une couche de produits de corrosion adhérente et continue à la surface du métal est détruite localement par abrasion consécutive au mou-

vement du liquide lui-même ou bien à celui des particules solides qu'il contient. On observe alors une accélération de la corrosion.

Ces divers types de corrosion interviennent rarement indépendamment les uns des autres ce qui a pour effet de rendre plus complexe l'interprétation des phénomènes de corrosion.

### Morphologie de la corrosion

Le développement de la corrosion peut s'effectuer de trois manières principales qui conduisent à des formes d'attaques différentes.

*La corrosion uniforme* (ou généralisée) se traduit par une diminution régulière d'épaisseur (micrographie 1). La surface du métal



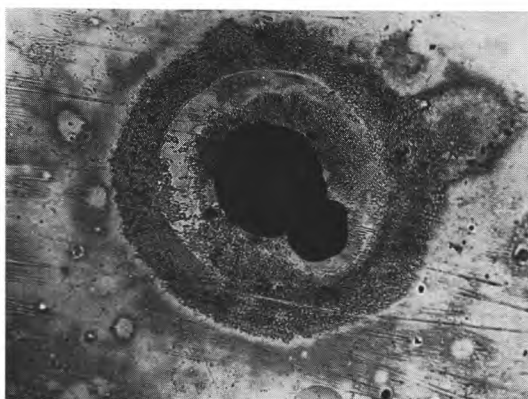
Micrographie n° 1

Corrosion uniforme : fer recouvert d'un film de rouille (x 100)

prend un aspect lisse plus ou moins brillant. L'intensité d'une corrosion uniforme peut s'exprimer soit sur la perte de poids ( $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{an}$ , par exemple), soit par la diminution d'épaisseur ( $\text{mm}/\text{an}$ ). Nous avons d'ailleurs récemment montré que, pour le matériel laitier, ces seuls critères ne suffisent pas et qu'il est nécessaire, pour mesurer la corrosion, de faire intervenir les modifications de l'état de surface [3].

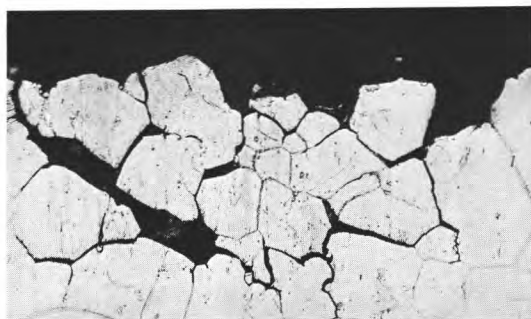
*La corrosion par piqûres* a un caractère totalement différent. Seuls certains points du métal sont attaqués et la corrosion progresse en profondeur (micrographie 2). Bien que la quantité de métal attaqué soit faible, cette forme de corrosion est très dangereuse car elle peut aboutir à la formation de trous profonds pouvant aller jusqu'à la perforation. L'intensité de corrosion est exprimée par la densité, la profondeur et le diamètre moyens des piqûres. Il est important de souligner que la perte de poids et la diminution d'épaisseur n'ont aucune signification pour mesurer une telle corrosion.

*La corrosion intergranulaire* se manifeste aux joints intergranulaires, qui sont les zones de transition raccordant des cristaux d'orientation différente et provoque une véritable désagrégation du métal. Elle est liée à des modifications de la composition chimique des



Micrographie n° 2

Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable (x 230)



Micrographie n° 3

Corrosion intergranulaire du fer (x 450)

jointes de grains ou de régions voisines (micrographie 3). Rappelons que tous les métaux utilisés dans l'industrie laitière sont polycristallins.

Dans certains cas, la corrosion peut se développer à l'intérieur des cristaux. Cette forme de corrosion, appelée corrosion *intra* ou *trans-cristalline*, apparaît dans le cas de la *corrosion sous tension*.

### Les facteurs de la corrosion

La corrosion dépend d'un très grand nombre de facteurs dont nous avons dressé une liste (tab. 1), d'après Portevin. La corrosion mettant en présence deux « partenaires », le réactif et le métal ou

TABLEAU 1. — Facteurs de la corrosion

| Facteurs définissant le réactif | Facteurs définissant le métal ou l'alliage | Facteurs définissant les conditions d'emploi | Facteurs dépendant du temps                |
|---------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------|
| - concentration                 | - composition chimique.                    | - état de surface                            | - vieillissement                           |
| - teneur en oxygène             | - procédé d'élaboration                    | - forme des pièces                           | - tension mécanique                        |
| - pH                            | - impuretés                                | - sollicitation mécanique                    | - température                              |
| - addition d'inhibiteurs        | - traitements thermiques                   | - emploi d'inhibiteurs                       | - modification des revêtements protecteurs |
| - température                   | - traitements mécaniques                   | - procédés d'assemblage                      |                                            |
| - pression                      | - additions protectrices                   |                                              |                                            |

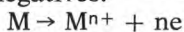
l'alliage, il est logique de penser qu'elle dépendra à la fois des caractéristiques du réactif et de celles du métal. En ce qui concerne ces dernières, il convient de souligner que la connaissance de la composition chimique est nécessaire mais tout à fait insuffisante. C'est ainsi qu'un acier inoxydable du type 18 Cr-10 Ni peut avoir un comportement tout à fait différent vis-à-vis de la corrosion, selon qu'il est hypereutecté ou refroidi lentement. Il faut donc connaître, en plus de la composition chimique, les traitements thermiques et mécaniques subis par le métal de façon à savoir quelle est sa structure.

### La corrosion électrochimique

Nous avons vu que ce type de corrosion se manifeste lorsqu'il existe des hétérogénéités dans le métal ou le réactif. Nous allons tout d'abord admettre que les échantillons sont constitués par des métaux purs c'est-à-dire ne contenant ni hétérogénéités physiques (zones écrouies) ni hétérogénéités chimiques (inclusions d'oxydes, sulfures... ou précipités).

#### I. — POTENTIEL D'UN METAL PAR RAPPORT A UN ELECTROLYTE

Supposons qu'un métal M de valence n soit plongé dans un électrolyte. Les ions  $M^{n+}$  passent en solution, tandis que dans le métal apparaissent des charges négatives.



Il se forme à l'interface Métal-solution deux couches électriques de signe contraire appelées double couche (fig. 1). Le passage des ions  $M^{n+}$  en solution est limité dans le temps car, pour quitter le métal, ces ions doivent vaincre la répulsion des ions déjà en solution et l'attraction des électrons en excès qui chargent négativement le métal. Le potentiel pris par le métal tend donc vers une valeur stationnaire.

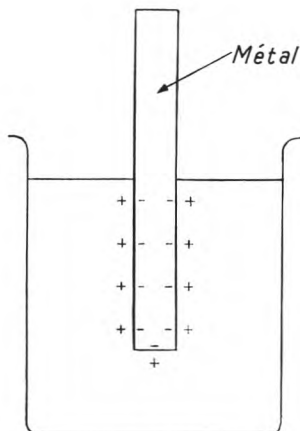


fig. 1  
Métal plongé dans un électrolyte ;  
formation de la double couche

#### A) POTENTIEL D'UNE ÉLECTRODE

##### 1) *Potentiel d'équilibre*

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels. Caractéristique du métal, il est possible de le calculer en utilisant la relation de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log a M^{n+}$$

E potentiel d'équilibre exprimé en volt

$E_0$  constante appelée potentiel normal

R constante des gaz parfaits

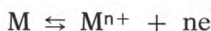
T température absolue

n valence du métal

F Faraday

a activité des ions.

L'électrode constituée par un métal plongeant dans une solution de l'un des sels est une électrode réversible puisque l'interface métal-solution ne se modifie pas avec le temps.



## 2) Potentiel de corrosion ou de dissolution

Le potentiel de corrosion est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné. Il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature, de la concentration, de la température, de l'agitation du réactif et également de l'état de surface du métal. La réaction électrochimique n'est plus réversible puisque l'interface métal-solution se modifie avec le temps. Cependant, le potentiel de corrosion tend généralement vers une valeur stationnaire dépendant du métal et de la solution. Il indique la tendance du métal à passer en solution. A titre d'exemple, nous donnons dans le tableau 2 les valeurs des potentiels de différents métaux dans la solution aqueuse à 3 p. 100 de Na Cl.

TABLEAU 2

Potentiels de dissolution dans une solution aqueuse à 3 p. 100 Na Cl par rapport à l'électrode au Calomel saturé à 20° C (volt)

|               |                 |           |        |              |                 |
|---------------|-----------------|-----------|--------|--------------|-----------------|
| Platine       | + 0,30          | Cuivre    | — 0,18 | Chrome actif | — 0,60          |
| Or            | + 0,22          | Hydrogène | — 0,24 | Fer          | — 0,60 à — 0,70 |
| Chrome passif | + 0,20 à + 0,25 | Nickel    | — 0,27 | Aluminium    | — 0,74          |
| Mercure       | 0               | Etain     | — 0,44 | Zinc         | — 1,06          |
| Argent        | — 0,05          | Plomb     | — 0,47 | Magnésium    | — 1,63          |

## 3) Mesure des potentiels

On mesure le potentiel du métal par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est connu. La mesure doit se faire en circuit ouvert pour éviter le passage d'un courant électrique qui perturberait la valeur du potentiel en favorisant la polarisation du métal. On utilise un millivoltmètre électronique dont la très haute impédance d'entrée ( $10^{12}\Omega$ ) limite à une valeur très faible l'intensité du courant débité par la pile.

## 4) Electrodes de référence

Ce sont des électrodes impolarisables. L'électrode de référence dont la tension est choisie égale à zéro à toute température est l'électrode à hydrogène dans son état standard. Elle est constituée d'une lame de platine plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique dans laquelle l'activité des ions  $H^+$  est égale à 1. De l'hydrogène sous pression atmosphérique barbote dans la solution. Le potentiel de cette électrode dépend du pH.

$$\text{à } 20^\circ \text{ C } E = -0,058 \text{ pH}$$

Cette électrode est longue à préparer et difficile à manipuler. On lui préfère pratiquement l'électrode au Calomel saturé (E.C.S.) en raison de sa bonne reproductibilité et de son emploi facile. Constitué par la chaîne Hg-Hg<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> - K Cl saturé, son potentiel est lié à celui de l'électrode à hydrogène par la relation.

$$E_{E.C.S.} = E_{H_2} + 0,24 \text{ Volt à } 25^\circ \text{ C}$$

#### B) VARIATION DU POTENTIEL DE CORROSION EN FONCTION DU TEMPS

Lorsque l'on mesure le potentiel de corrosion d'un métal, on observe qu'il n'atteint pas immédiatement une valeur stationnaire. En effet, lors de l'immersion du métal dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions du métal et le potentiel stationnaire est long à atteindre. D'autre part, l'interface métal-solution peut être modifiée par formation ou destruction d'un film protecteur. Les courbes potentiel-temps peuvent présenter différents aspects visibles sur la figure 2.

Sur la courbe a, le potentiel devient de plus en plus positif. Il y a passivation du métal par formation à sa surface d'un film protecteur.

Sur la courbe b, le potentiel devient plus négatif. Il y a attaque continue du métal.

Sur la courbe c, le potentiel devient d'abord plus négatif puis tend vers des valeurs plus positives. Il y a attaque suivie de passivation.

Sur la courbe d, le potentiel devient d'abord plus positif puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsque le métal est recouvert d'une couche protectrice au moment de l'immersion. La couche se développe pendant une durée plus ou moins longue puis est détruite.

## II. — PHENOMENES DE POLARISATION

Lorsque deux métaux A et K, isolés électriquement l'un de l'autre sont plongés dans un électrolyte, ils prennent par rapport à la solution un potentiel de corrosion  $E_A$  et  $E_K$ . Supposons  $E_A < E_K$ . Si l'on réunit A et K par un conducteur métallique, un courant électrique circule entre les deux métaux. A constitue l'anode de la pile. En effet, ce métal possède une charge négative plus élevée que celle de K. Des électrons vont donc se déplacer de A vers K de sorte que le potentiel de A devient moins négatif et celui de K plus négatif. Il en résulte que les cations de K ne peuvent plus quitter le métal. Le problème qui se pose du point de vue de la corrosion est de savoir comment varie le potentiel des deux électrodes K et A en fonction de l'intensité qui circule dans la pile. Ce problème est très important car il correspond à des cas pratiques, corrosion galvanique ou bimétallique, corrosion d'une éprouvette contenant plusieurs phases.

### Courbes de polarisation

En circuit ouvert, le potentiel des deux métaux est  $E_0$  pour l'anode et  $E_{K0}$  pour la cathode. Lorsqu'un courant  $i$ , circule dans la pile, on constate (fig. 3) que le potentiel de l'anode augmente ( $E_{A1}$ ) et celui de la cathode diminue ( $E_{K1}$ ). On appelle  $E_{A1} - E_{A0} = \eta_A$  la surtension anodique,  $E_{K0} - E_{K1} = \eta_K$  la surtension cathodique. En faisant varier  $i$ , on pourra tracer les courbes de polarisation anodique

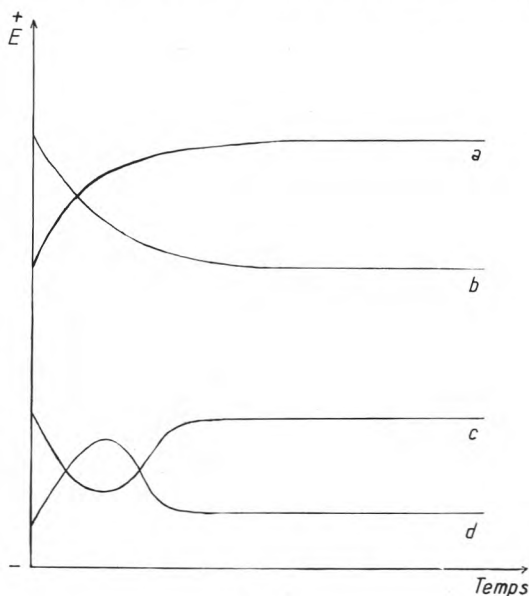


fig. 2

Principales formes de courbes  
Potentiel-temps

( $E_A = f [i]$ ) et cathodique ( $E_K = f [i]$ ). Pour une certaine valeur  $i_c$  de l'intensité du courant, le potentiel de l'anode et celui de la cathode sont égaux et prennent la valeur  $E_c$ . Ce potentiel est le potentiel de corrosion du couple A-K dans le milieu donné,  $i_c$  est l'intensité du courant de corrosion.

L'intensité du courant de corrosion est une grandeur très intéressante à connaître car elle permet de calculer la perte de poids  $m$  subie par le métal en fonction du temps en utilisant la loi de Faraday.

$$m = \frac{A i_c}{nF} t$$

- A masse atomique du métal de valence  $n$   
 F Faraday  
 t temps.

Le diagramme d'Evans (fig. 3) permet de constater que pour diminuer  $i_c$  il faut donner aux surtensions anodique ou cathodique ou bien aux deux surtensions une valeur aussi élevée que possible.

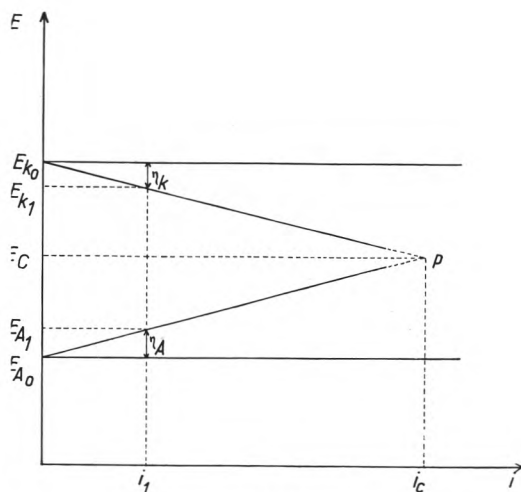


fig. 3

Diagramme d'Evans.  
Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation peuvent être représentées par les relations :

$$E_A = E_{A0} + f \left( \frac{i}{S_A} \right)$$

$$E_K = E_{K0} - f \left( \frac{i}{S_K} \right)$$

ou  $i$  représente l'intensité débitée par la pile et  $S_A$  et  $S_K$  respectivement les surfaces de l'anode et de la cathode. Il s'ensuit que la pente des courbes de polarisation varie avec la surface des anodes et des cathodes.

### III. — CORROSION ELECTROCHIMIQUE PAR HETEROGENEITE DU METAL

On ne sait pas préparer un métal idéalement pur. Il contient, en effet, toujours des hétérogénéités physiques constituées, par

exemple, par des zones écrouies situées à côté de zones bien recristallisées, ou chimiques qui correspondent à la présence d'impuretés, d'inclusions, de précipités... Le potentiel de corrosion de ces domaines est différent de celui de la matrice. Il en est de même dans le cas des alliages qui, en plus des hétérogénéités précédentes, possèdent le plus souvent plusieurs phases différentes de la matrice. C'est le cas par exemple des aciers au carbone qui, à l'état recuit, sont formés de ferrite et de cémentite. Dans les deux cas, on a affaire à des électrodes composites constituées de micro-anodes et de micro-cathodes en court-circuit dont on ne connaît ni la position dans le métal, ni la surface qu'elles occupent.

Une telle électrode composite plongée dans un électrolyte est donc le siège de phénomènes de corrosion électrochimique. Les anodes sont attaquées à une vitesse qui dépend de l'intensité débitée par les piles locales. Cette intensité ne peut pas être mesurée par la méthode précédente (Diagramme d'Evans), car les anodes et cathodes ne sont pas individualisées si bien que l'on ne peut pas tracer les courbes de polarisation qui leur correspondent. Cependant, le raisonnement qui a été utilisé reste valable pour les électrodes composites. D'autres méthodes que nous indiquerons par la suite permettent de calculer l'intensité du courant de corrosion.

On peut donner un exemple simple d'électrode composite dans le cas d'un acier laminé à chaud. Cet acier est recouvert d'une couche d'oxyde qui n'est pas parfaitement continue, si bien qu'en certains points l'acier est à nu. La couche d'oxyde constitue la cathode et l'acier l'anode. Plus la surface exempte d'oxyde est grande, plus l'intensité du courant de corrosion est élevée. Il est important de noter que la connaissance de cette intensité n'est pas suffisante pour déterminer la forme de corrosion. En effet, si la surface des anodes est petite, il est possible que la densité locale de courant soit très élevée et qu'une piqûre puisse se développer en profondeur. Le métal pourra alors être percé localement. Par contre, si la surface des anodes est grande, bien que la quantité du métal attaqué soit élevée, la diminution d'épaisseur pourra être faible et l'utilisation de la pièce corrodée sera plus longue.

#### IV. — CORROSION ELECTROCHIMIQUE PAR HETEROGENEITE DU REACTIF D'ATTAQUE

Un phénomène de corrosion électrochimique peut apparaître lorsqu'un métal pur est plongé dans un électrolyte présentant une dissymétrie de composition. C'est ce qui se produit lorsqu'on immerge partiellement une éprouvette de fer dans une solution aqueuse contenant 3 p. 100 de Na Cl, préalablement désaérée. Si on ajoute à la solution quelques gouttes de phénol phtaléine et de ferricyanure de potassium, on observe au bout de quelques minutes l'apparition d'une coloration rose en haut de l'éprouvette de fer caractérisant la présence d'ions  $\text{OH}^-$ , et d'une coloration bleue caractéristique des

ions  $\text{Fe}^{2+}$  en bas de l'éprouvette (fig. 4). Dans la région médiane apparaît de la rouille. Des observations semblables sont faites lorsque l'on dépose une goutte de la solution précédente sur une plaquette de fer horizontale (fig. 5). Au centre de la goutte se développe rapidement une coloration bleue tandis qu'une coloration rose apparaît à la périphérie. La région centrale est de faible surface et une piqûre se forme. Dans la région médiane apparaît de la rouille tandis que la région périphérique n'est pas attaquée.

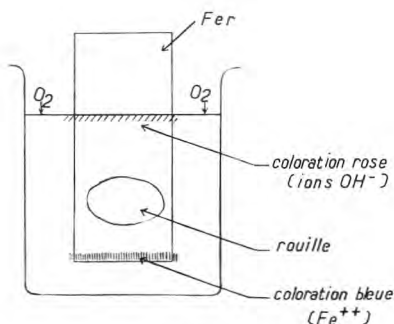


fig. 4

Corrosion par différence de concentration en oxygène de la solution

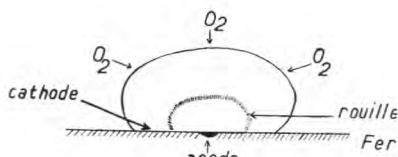


fig. 5

Corrosion d'une plaque de fer par une goutte de solution de Na Cl

L'interprétation des phénomènes précédents est simple. On peut penser que les régions où apparaissent les ions  $\text{OH}^-$  jouent le rôle de cathode, siège de la réaction de réduction de l'oxygène ( $\text{O}_2 + 4e + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$ ). La région où apparaît la coloration bleue constitue l'anode et est attaquée. Il faut donc admettre qu'un courant électrique circule entre les différentes régions d'une même plaquette de fer. L'existence de courant peut être mise en évidence en isolant électriquement ces régions l'une de l'autre et en les reliant avec un milliampèremètre.

Une telle pile est appelée *Pile Evans*. Le fonctionnement des piles Evans peut être interprété de la manière suivante (fig. 6). La solution désaérée est au contact de l'air, et de l'oxygène va diffuser de haut en bas dans la solution. Des atomes ou molécules d'oxygène vont s'adsorber à la surface du métal où ils vont capter des électrons pour donner des ions  $\text{O}^-$ . La région supérieure du fer prendra donc une charge moins négative que celle de la région inférieure. Des électrons vont circuler dans le métal de bas en haut, s'opposant dans la région supérieure à la formation d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et favorisant l'ionisation de l'oxygène. Le haut de l'éprouvette constitue donc bien la cathode de la pile. La rouille qui apparaît dans la région centrale de l'éprouvette résulte de l'action des ions  $\text{OH}^-$  et des ions  $\text{Fe}^{++}$ .

Dans une solution uniformément aérée, des microcathodes apparaissent aux endroits où s'adsorbe l'oxygène. La position de ces anodes varie avec le temps de telle sorte que la corrosion progresse de façon uniforme.

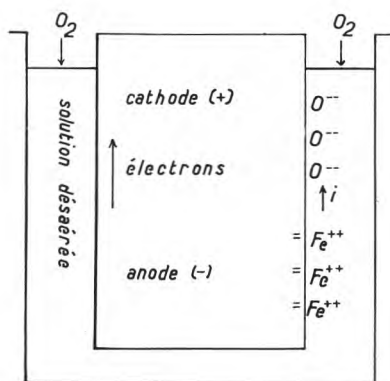


fig. 6

Fonctionnement d'une pile d'Evans

Pratiquement, ces phénomènes de corrosion par différence de concentration en oxygène apparaissent lorsque sur une pièce métallique, l'oxygène accède difficilement à certains points. Ce peut-être le cas par exemple sous tous les joints en caoutchouc ou plastique, sous des têtes de rivets, des boulons, ou encore sous des dépôts de saleté non éliminés par le nettoyage.

Si la différence de concentration en oxygène constitue le cas typique d'une hétérogénéité du réactif d'attaque, il en existe bien d'autres qui peuvent avoir une importance plus ou moins déterminante sur l'apparition de la corrosion. On peut citer par exemple des différences de concentration locale en produits corrosifs dans le cas où des cristaux de produits détergents et désinfectants se dissolvent mal. L'effet Evans peut également se produire sur des métaux autres que le fer, en particulier sur les aciers inoxydables.

### Courbes intensité-potentiel mesures de l'intensité du courant de corrosion

On pourrait penser que le déplacement du potentiel de corrosion d'un métal vers des valeurs plus nobles signifie que ce métal devient plus résistant à la corrosion. L'examen des schémas de la

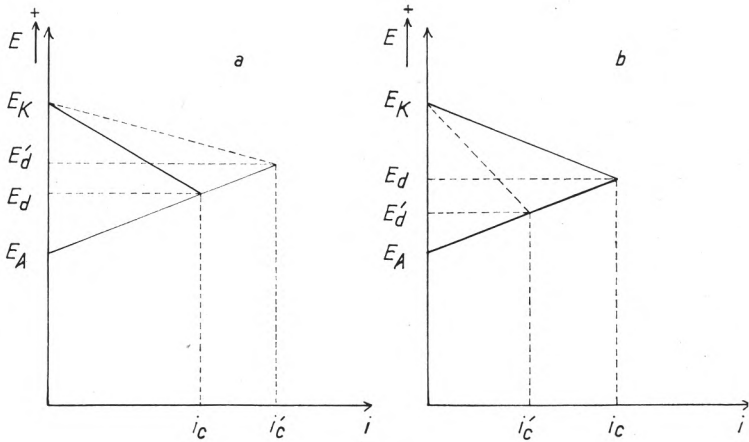


fig. 7

Variations de l'intensité du courant de corrosion en fonction  
des variations du potentiel de corrosion

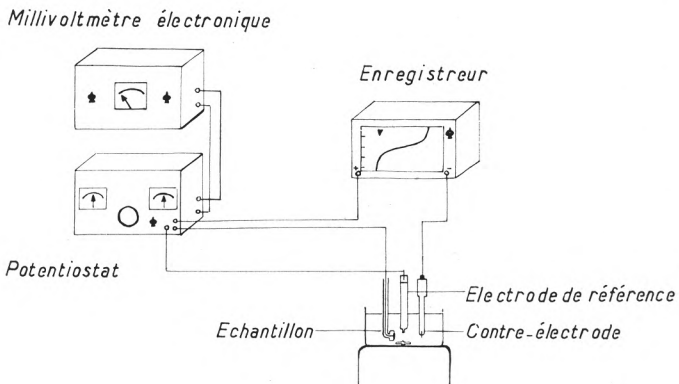


fig. 8

Appareillage utilisé pour le tracé des courbes intensité-potential

figure 7 montre que ce n'est pas toujours le cas. Le schéma a montré en effet que lorsque le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus nobles ( $E'_a > E_a$ ) par suite d'une diminution de la surtension cathodique, l'intensité du courant de corrosion augmente. Inversement le schéma b montre qu'une diminution du potentiel de corrosion ( $E'_a < E_a$ ) s'accompagne d'une diminution de l'intensité du courant de corrosion.

La connaissance de la variation du potentiel de corrosion est donc insuffisante pour déterminer le sens dans lequel évolue le phénomène de corrosion et il est indispensable de mesurer parallèlement la valeur de l'intensité du courant de corrosion.

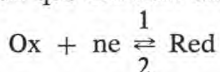
### I. — COURBES INTENSITE-POTENTIEL

Les courbes intensité-potentiel donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode métallique étudiée et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé au métal étudié, repéré par rapport à une électrode de référence. La figure 8 indique le schéma de l'appareillage utilisé. Le potentiel imposé au métal, fourni par un potentiostat, varie linéairement en fonction du temps. Au début de l'expérience le métal ou l'alliage étudié constitue la cathode de la cellule. Ensuite, le potentiel devenant de plus en plus positif le métal devient l'anode de la cellule à partir d'un certain potentiel. Par convention, on admet que l'intensité est négative si le métal est cathode, positive lorsqu'il est anode.

Pour bien comprendre le principe de cette méthode, il convient de rappeler quelques notions simples concernant les méthodes électrochimiques.

#### A) CAS D'UN MÉTAL INATTAQUABLE [4]

Supposons que le métal utilisé soit inattaquable (par exemple du platine) dans la solution qui contient un système oxydo-réducteur.



La réaction (1) est une réduction, la réaction (2) est une oxydation. En l'absence de tout courant imposé, un échange continu d'électrons s'effectue entre la solution et le métal et finalement l'échange dans le sens (1) est égal à l'échange dans le sens (2). A cet instant l'électrode prend par rapport à la solution, un potentiel défini par la loi de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{(\text{Ox})}{(\text{Red})}$$

(Ox) et (Red) sont les activités de l'oxydant et du réducteur, E le potentiel d'oxydo-réduction du système Ox/Red.

Si, à l'aide d'un courant extérieur fourni par un potentiostat, on impose un potentiel différent de E, la réaction s'effectue dans le

sens 1 ou le sens 2 selon le sens du passage du courant. On peut alors tracer les courbes  $I = f(E \text{ cathode})$  et  $I = f(E \text{ anode})$ . Ces deux courbes sont appelées courbes élémentaires cathodique et anodique (fig. 9). On peut définir pour les deux réactions des seuils de potentiels  $E_K$  et  $E_A$  qui correspondent respectivement au cas où le courant cathodique et anodique peuvent être négligés (par exemple  $10^{-8}$  Ampère).

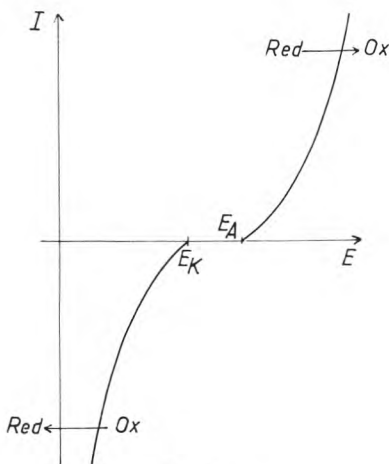


fig. 9

Courbes élémentaires  
lorsque  $E_A > E_K$

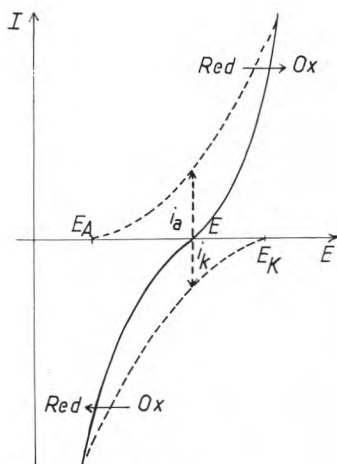


fig. 10

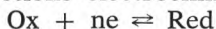
Courbe globale  
intensité-potential  
lorsque  $E_A < E_K$

La courbe globale (résultante des deux courbes élémentaires) obtenue en faisant varier le potentiel de l'électrode de façon continue depuis le domaine cathodique jusqu'au domaine anodique, a une forme qui dépend de la position relative des deux courbes élémentaires (fig. 9 et 10). Au potentiel  $E$  de la figure 10, pour lequel  $I = 0$ , l'intensité du courant cathodique ( $i_K$ ) est égale en valeur absolue à celle du courant anodique ( $i_A$ ).

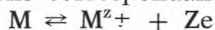
$$|i_K| = |i_A|$$

#### B) CAS D'UN MÉTAL CORRODABLE

Dans ce cas, aux réactions électrochimiques précédentes :



il faut ajouter les réactions correspondant à l'équilibre :



où  $Z$  représente la valence du métal corrodable.

Le système  $M/M^{z+}$  est caractérisé par deux courbes élémentaires représentatives des réactions.

$M \rightarrow M^{z+} + Ze$  réaction de dissolution du métal et

$M^{z+} + Ze \rightarrow M$  qui correspond à la décharge des ions  $M^{z+}$  à l'électrode.

Lorsque l'on fait varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode depuis le domaine cathodique jusqu'au domaine anodique, on obtient une courbe globale dont la forme dépend de la position relative des quatre courbes élémentaires. En général, les réactions  $M^{z+} + Ze \rightarrow M$  et  $Red \rightarrow Ox + ne$ , peuvent être négligées car la solution ne contient que des traces d'ions  $M^{z+}$  et de l'espèce Red. En conséquence, il n'y aura à considérer que les deux réactions élémentaires :

|               |                               |     |
|---------------|-------------------------------|-----|
| anodique      | $M \rightarrow M^{z+} + Ze^-$ | (1) |
| et cathodique | $Ox + ne \rightarrow Red$     | (2) |

Les courbes de polarisation anodique et cathodique élémentaires ne sont généralement pas accessibles à l'expérience ce qui ne permet pas de déterminer l'intensité du courant de corrosion. Par contre, la courbe de polarisation globale résultante des deux courbes élémentaires, peut être tracée expérimentalement (fig. 11). Le potentiel

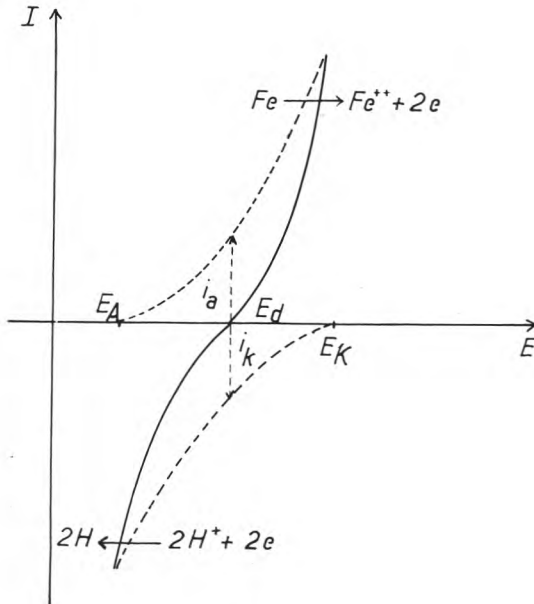


fig. 11

Courbe intensité-potentiel relative au fer dans une solution acide désaérée

$E_a$  pour lequel l'intensité imposée  $I$  est nulle a une signification particulière. C'est le potentiel de corrosion du métal dans le milieu considéré.

La figure 11 représente la courbe globale relative à la corrosion du fer par une solution acide désaérée. Dans ce cas, il faut envisager deux réactions.



Dans ces conditions, au potentiel de corrosion  $E_d$  la vitesse de corrosion est :

$$i_c = |i \text{ réduction des protons}| = |i \text{ dissolution du fer}|$$

C'est cette intensité du courant de corrosion  $i_c$  qu'il va falloir déterminer par un certain nombre de techniques permettant de reconstituer les courbes élémentaires ou tout au moins d'en déterminer certaines caractéristiques.

La surtension  $\eta = E_i - E_a$  ou  $E_c$ ,  $E_i$  étant le potentiel de l'électrode lorsqu'un courant d'intensité  $I$  circule dans la pile, mesure le degré de polarisation de l'électrode. On peut envisager trois types principaux de polarisation.

#### a) Polarisation d'activation pure

La polarisation d'activation correspond aux variations d'énergie libre de l'interface métal-solution liées au passage des atomes métalliques à l'état d'ions ou inversement au passage d'ions en solution à l'état d'atome sur la surface du métal. On démontre que les courbes  $I = f(E)$  représentant une polarisation d'activation sont de la forme :

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

ou  $\eta$  est la surtension définie précédemment,  $I$  l'intensité variable du courant imposé,  $a$  et  $b$  des constantes. Cette relation est connue sous le nom de loi de Tafel. Mais cette loi n'est valable que si une seule réaction élémentaire intervient, c'est-à-dire pour des potentiels  $E > E_c$  dans le cas d'une polarisation anodique et pour des potentiels  $E < E_a$  dans le cas d'une polarisation cathodique.

Dans ces conditions, si la courbe globale est tracée en portant  $\log I$  en fonction de  $E$ , on obtient une droite cathodique ou anodique suivant le cas lorsque l'une ou l'autre des réactions élémentaires intervient seule. Si on trace  $\log I = f(E)$  on peut déterminer la valeur de l'intensité du courant de corrosion en extrapolant la droite de Tafel cathodique ou anodique, ou bien les deux, jusqu'au potentiel de corrosion  $E_c$ . On préfère, en général, utiliser la droite cathodique plus précise et plus reproductible. La figure 12 montre comment la construction peut être effectuée de 2 manières différentes.

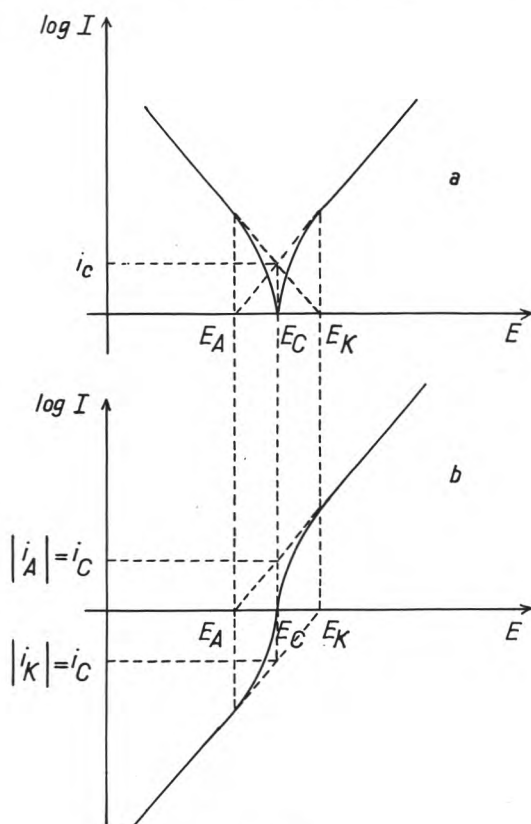


fig. 12

Détermination de l'intensité du courant de corrosion par le tracé des droites de Tafel

b) La polarisation de résistance est due à la formation d'un film à la surface de l'électrode. Ce film peut être solide (oxyde) ou gazeux (hydrogène ou oxygène absorbé, par exemple). L'intensité du courant de corrosion est plus faible puisque le film formé sur l'électrode introduit une résistance supplémentaire au passage du courant.

c) La polarisation de concentration intervient lorsque la vitesse de diffusion d'une molécule ou d'un ion vers l'électrode limite la vitesse de réaction à l'électrode. L'intensité du courant tend vers une valeur limite très sensible à l'agitation. La courbe a de la figure 13 montre que l'intensité du courant de corrosion est égale à l'intensité limite du courant de diffusion. Dans le cas de la courbe b de la figure 13, obtenue lorsque la solution est agitée, l'intensité du courant de corrosion est plus élevée ( $i' > i$ ), mais reste inférieure à l'intensité limite ( $i$ ) du palier de diffusion. On notera ici l'import-

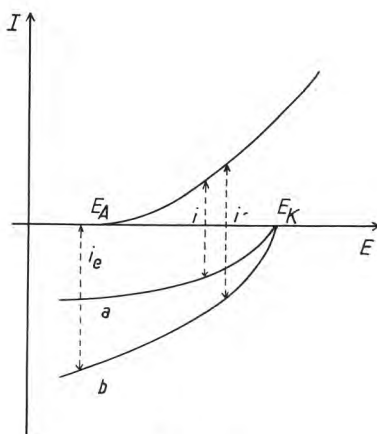


fig. 13

Courbes intensité-potential dans le cas d'une polarisation de concentration

tance que peut prendre l'agitation dans de très nombreux cas de corrosion.

#### C) MÉTHODE D'OBTENTION DES COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL

Les courbes intensité-potential peuvent être obtenues de deux façons principales : Dans la méthode *potentiocinétique*, on fait varier le potentiel appliqué au métal à étudier à l'aide d'un potentiostat et, pour chaque valeur du potentiel, on enregistre l'intensité du courant qui circule entre le métal et une contre-électrode de platine. Dans la méthode *intensiocinétique*, on fait varier l'intensité du courant qui circule entre les deux électrodes et l'on enregistre le potentiel pris par le métal. La première méthode est utilisée de préférence lorsque la courbe intensité-potential correspond à un système lent (fig. 14 a), c'est-à-dire lorsqu'à une forte variation de E correspond une faible variation de I. La seconde méthode est utilisée pour l'étude d'un système rapide (fig. 14 b) c'est-à-dire lorsqu'à une faible variation de E correspond une forte variation de I.

#### D) DÉTERMINATION DE L'INTENSITÉ DU COURANT DE CORROSION PAR LA MÉTHODE DE RÉSISTANCE DE POLARISATION

La méthode de résistance de polarisation présente l'avantage de faire intervenir la courbe de polarisation globale au voisinage immédiat du potentiel de corrosion du métal, dans la région où cette courbe est linéaire. En effet, si les mesures sont faites à  $\pm 10$  mV environ autour du potentiel de corrosion, on montre que :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1}{2,3i_c} \frac{\beta a + \beta c}{\beta a + \beta c}$$

$\beta_a$  et  $\beta_c$  étant les pentes des droites de Tafel anodique et cathodique. La pente  $\frac{\Delta E}{\Delta I}$  de la portion linéaire de la courbe de polarisation

peut être déterminée graphiquement. Elle a les dimensions d'une résistance, d'où le nom donné à cette méthode qui, comme on le voit, ne dispense pas de la détermination des pentes  $\beta_a$  et  $\beta_c$ . Cependant lorsqu'une grande précision n'est pas nécessaire, on peut prendre les valeurs de  $\beta_a$  et  $\beta_c$  dans la bibliographie. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'elle permet de faire rapidement un grand nombre de mesures et de comparer entre elles les valeurs de l'intensité du courant de corrosion lorsqu'un facteur est modifié, par exemple, l'état de surface du métal ou la concentration du réactif corrosif. De plus cette méthode ne modifie pas l'état de surface du métal puisque, contrairement au cas où l'on utilise la méthode des courbes globales, il suffit de polariser les échantillons d'une dizaine de millivolts autour de leur potentiel de corrosion.

## II. — COURBES INTENSITE-POTENTIEL DES METAUX ET ALLIAGES SUSCEPTIBLES DE SE PASSIVER

Dans certains milieux, différents métaux et alliages (fer, chrome, nickel, aciers, aciers inoxydables...), sont susceptibles de se passiver lorsqu'ils sont portés à un potentiel anodique suffisant à l'aide d'un courant imposé. Les courbes intensité-potentiel relatives à ces métaux présentent alors une forme particulière (fig. 15). En effet, pour une certaine valeur de potentiel anodique appelé potentiel de Flade, l'intensité du courant subit une chute brutale et reste ensuite constante pour un domaine plus ou moins grand des valeurs du potentiel. Le palier d'intensité est appelé palier de passivation. L'intensité qui lui correspond est faible. Elle ne commence à augmenter de nouveau que pour des valeurs plus élevées de potentiel imposé. Cette augmentation peut correspondre à plusieurs cas : corrosion par piqûres, transpassivité ou oxydation d'ions ou molécules en solution.

L'existence d'un palier de passivation suggère une nouvelle méthode de protection des métaux et alliages. Elle consiste à maintenir la structure à protéger à un potentiel compris entre les valeurs correspondant aux deux extrémités du palier. C'est la méthode de protection anodique.

## III. — INTERPRETATION ELECTROCHIMIQUE DE LA FORME DES COURBES INTENSITE POTENTIEL

La forme des courbes intensité-potentiel peut être interprétée en étudiant la position relative des courbes élémentaires cathodique et anodique. Si le métal ou l'alliage n'est pas susceptible de se passiver, la forme des courbes est celle représentée sur la figure 14. Par

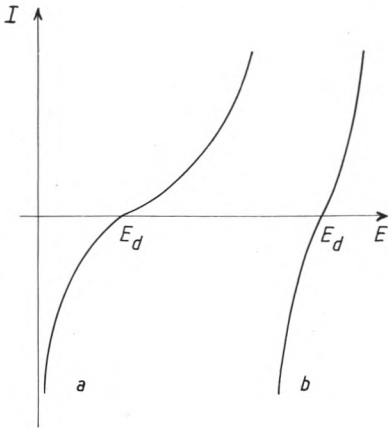


fig. 14

Différents types de courbes intensité-potentiel :  
 a) système lent  
 b) système rapide

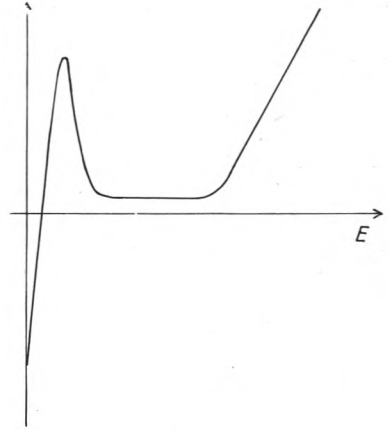


fig. 15

Courbe intensité-potentiel dans le cas où le métal peut se passer

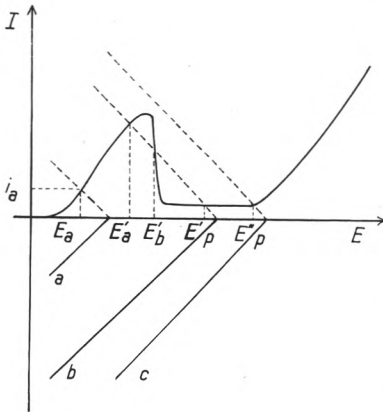


fig. 16

Interprétation de la forme des courbes intensité-potentiel dans le cas où le métal peut se passer

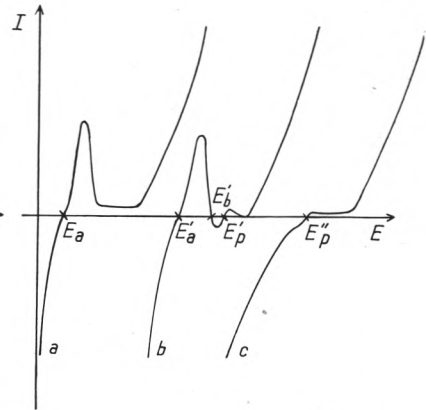


fig. 17

Différentes formes de courbes globales dans le cas où le métal peut se passer :  
 a) métal actif  
 b) métal actif ou passif selon le cas  
 c) métal passif

contre, si le métal est susceptible de se passiver, la courbe élémentaire anodique présente généralement un pic caractéristique. Supposons, pour simplifier le schéma, que la courbe cathodique soit une droite et traçons sa symétrique par rapport à l'axe des potentiels. L'abscisse du point d'intersection de la courbe anodique et du symétrique de la courbe cathodique détermine le potentiel pour lequel les intensités anodique et cathodique sont égales en valeur absolue. C'est le potentiel de corrosion. Trois cas sont à envisager (fig. 16).

A) L'INTERSECTION SE FAIT AVANT LE MAXIMUM DE LA COURBE ÉLÉMENTAIRE ANODIQUE

Le potentiel de corrosion  $E_a$  est un potentiel actif. Si le métal est plongé dans l'électrolyte en l'absence de courant imposé, l'intensité du courant de corrosion est  $i_a$ . La courbe globale correspondante est celle de la figure 17a. C'est le cas du fer dans une solution diluée d'acide nitrique.

B) LES COURBES SE COUPENT EN TROIS POINTS

Le potentiel  $E'_a$  correspond à un état actif et le potentiel  $E'_p$  à un état passif. Si le métal est introduit dans la solution à l'état actif, il prendra le potentiel  $E'_a$  et l'intensité de courant de corrosion sera  $i'_a$ . Par contre, si le métal est introduit dans la solution à l'état passif il prendra le potentiel  $E'_p$  et restera passif. Bien entendu, le passage de l'état actif à l'état passif peut être obtenu par passage d'un courant imposé. L'énergie à fournir au métal est donnée par l'aire comprise entre la courbe globale dans la région anodique précédent le palier et l'axe des potentiels. Inversement, le passage de l'état passif à l'état actif peut s'effectuer si la passivité est détruite par exemple par un moyen mécanique, chimique ou par une polarisation cathodique.

Le potentiel  $E'_b$  correspondant au troisième point d'intersection entre les courbes élémentaires est représentatif d'un état instable qui n'a pas de signification physique simple.

Ce type de courbe (fig. 17b) est obtenu dans le cas d'un acier inoxydable de type 18 p. 100 Cr- 8 p. 100 Ni plongé dans de l'acide sulfurique 7 N.

Notons que la courbe intensité-potentiel repasse dans le domaine cathodique pour des potentiels compris entre  $E'_b$  et  $E'_p$  qui sont cependant anodiques.

C) L'INTERSECTION SE FAIT EN UN SEUL POINT DANS LE PALIER DE PASSIVATION

Le potentiel de corrosion  $E''_p$  correspond à un état passif stable. Le métal se passive naturellement dans le milieu considéré. C'est le cas d'un acier inoxydable du type 18-8 contenant 3 p. 100 de Molybdène, plongé dans l'acide sulfurique 7 N contenant de l'oxygène dissous.

Dans ce cas, l'existence du pic d'activité anodique peut se traduire sur la courbe globale par un maximum dans le domaine cathodique (fig. 17c).

### Conclusion

L'examen des courbes intensité-potential permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement d'un métal plongé dans un réactif donné, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation et aussi sa tendance à la corrosion intergranulaire ou par piqûres. Cependant, il importe de signaler que la forme et les caractéristiques des courbes sont très sensibles à un certain nombre de facteurs tels l'état de surface, l'état structural du métal, l'agitation du réactif, la présence des traces d'impuretés dans la solution, etc. Il en résulte qu'il est souvent difficile d'effectuer des expériences dans des conditions correspondant exactement à la réalité.

Les méthodes potentiostatique et cinétique ne constituent donc pas la panacée et elles doivent toujours être complétées par d'autres méthodes d'étude comme la micrographie, toujours indispensable, la détermination de la perte de poids en fonction du temps et la mesure des variations des caractéristiques mécaniques des alliages.

(à suivre)

### Résumé

En introduction à une série d'articles concernant l'étude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière, les auteurs rappellent les principes généraux de la corrosion des matériaux métalliques et montrent comment les méthodes électrochimiques modernes permettent d'étudier le comportement des métaux et alliages vis-à-vis des diverses formes de corrosion.

### Summary

As an introduction to a succession of articles about the study of a few corrosion problems in the dairy industry, the authors recall the general principles of the corrosion of metallic materials and they show how the electro-chemical methods allow to study how the metals and alloys react in regard to different forms of corrosion.

### Bibliographie

- [1] DAUFIN (G.) et SAINCLIVIER (M.) (1967). — Revue bibliographique sommaire des travaux consacrés à la corrosion métallique en laiterie. *Le Lait*, XLVII, 469-470, 613-632.
- [2] BENARD (J.), MICHEL (A.), PHILIBERT (J.) et TALBOT (J.) (1969). — Métallurgie générale. 324-356, *Masson et Cie*, Paris.
- [3] DAUFIN (G.), ROBLOT (Anne-Marie) et SAINCLIVIER (M.) (1970). — Sur l'estimation de la corrosion de l'almasilium (A.S.G.) par divers produits de nettoyage et de désinfection utilisés dans l'industrie laitière. *Le Lait*, L, 495/496, 257-276.
- [4] CHARLOT (G.), BADOZ-LAMBLING (J.), TREMILLON (B.) (1959). — Les réactions électrochimiques, *Masson et Cie*, Paris.

Reçu pour publication en mars 1971.