

Chapitre 4 : Passivation

4.1 Principe de passivation

La passivation représente un état des métaux ou des alliages dans lequel leur vitesse de corrosion est notablement ralentie par la présence d'un film passif naturel ou artificiel, par rapport à ce qu'elle serait en l'absence de ce film.

Grâce à la présence du film passif, la dissolution passive qui correspond à un certain potentiel est plus lente que la dissolution active. Elle dépend, entre autres, des propriétés du film, notamment de sa solubilité dans l'électrolyte.

La figure 4-1 illustre la courbe de polarisation linéaire et logarithmique de l'acier API 5L X42 en milieu H_2SO_4 . Le tableau 4-1 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues [8].

Table 4-1 : Les valeurs des paramètres électrochimiques de l'acier API 5 L X42 en milieu H_2SO_4 à 35°C

Milieu	E_{corr} (mV)	E_f (mV)	E_{pit} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	I_{pass} ($\mu A/cm^2$)	-bc (mV/dec)	ba (mV/dec)	R_p (Ω)
H_2SO_4	-473	394	1137	2624	178	124	92	8,7

La zone I représente le domaine de dissolution active, La cinétique de corrosion est entièrement fixée par les réactions de transfert de charge. Lorsque le courant imposé augmente, il se forme sur l'acier un film qui est en majorité $FeSO_4$ (zone II) et le courant diminue. A partir de certaine valeur de potentiel ($E_f = 394$ mV/ECS), on observe une chute brusque de la densité de courant ($I_{pass} = 178 \mu A/cm^2$) (zone III). Pour cette valeur, le film de $FeSO_4$ s'est dissout et il est remplacé par un autre film passif qui est stable. Le potentiel de Flade E_f correspond au potentiel de formation du film passif. Le courant varie peu avec le potentiel. Ensuite, au-delà d'une certaine valeur appelée potentiel de piqure (E_{pit}), le courant augmente à nouveau rapidement. Le film passif, devenu instable à ce potentiel, est dissous et sa protection disparaît. C'est le domaine transpassif (zone IV).

La courbe de polarisation de l'acier API 5L X42 en milieu H_2SO_4 1M comporte donc trois domaines de potentiel :

- le domaine actif,
- le domaine passif,
- le domaine transpassif.

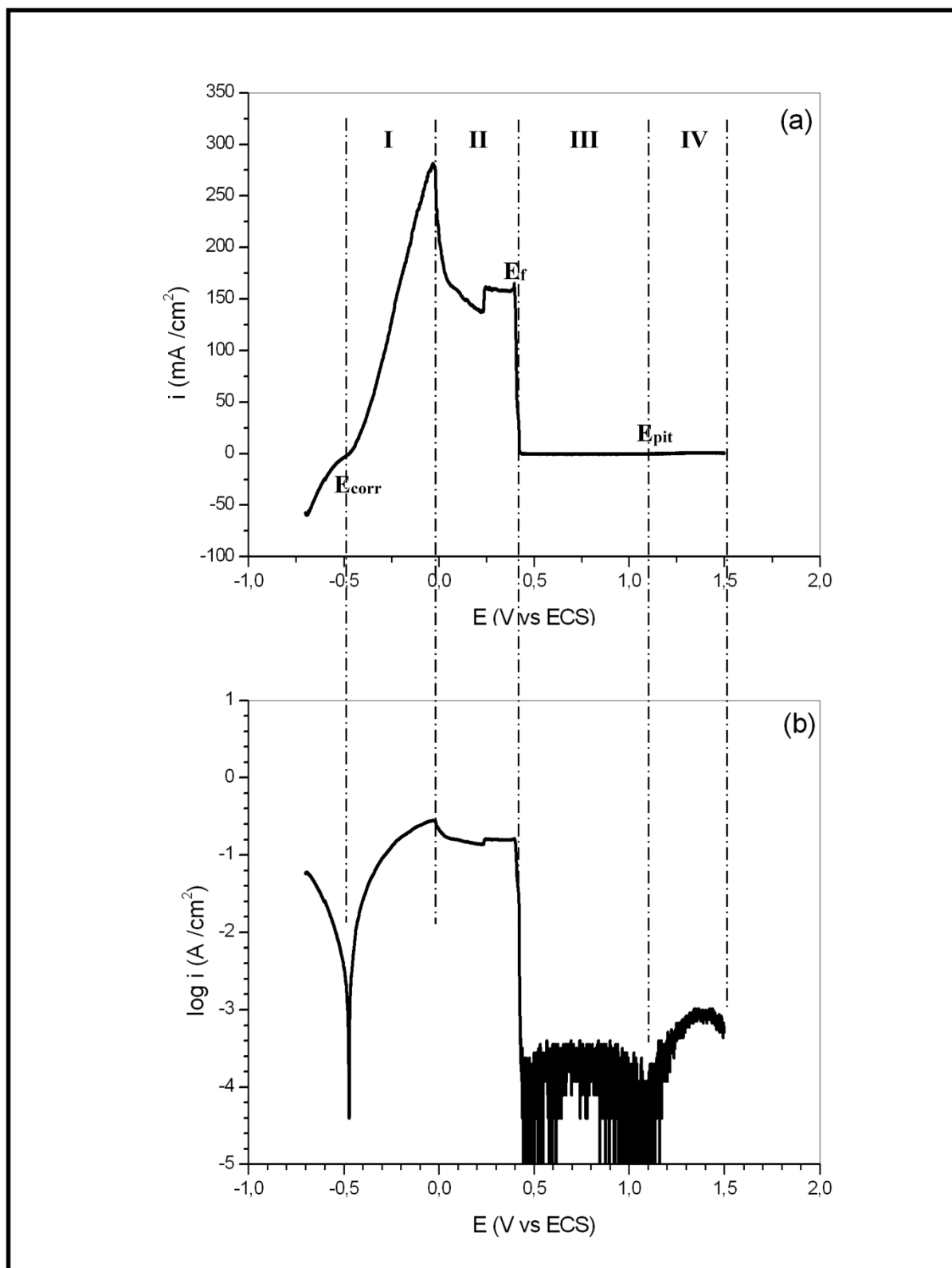


Figure 4-1 : Courbes de polarisation de l'acier API 5 L X42 en milieu H_2SO_4 à 35°C , (a) courbe linéaire, (b) courbe logarithmique [8]

La passivation d'un métal n'a lieu que si son potentiel dépasse le potentiel de Flade (passivation) $E > E_f$. On peut atteindre cette condition de deux façons :

- par polarisation anodique (passivation imposée),
- par réaction d'un oxydant (passivation spontanée).

Si le potentiel de corrosion d'un métal se situe dans le domaine actif, $E_{COR} < E_f$, la passivation n'a pas lieu. Pour passer le métal, il faut lui imposer un potentiel anodique $E > E_f$, en le branchant comme anode dans une cellule électrochimique. Dans ce cas, le métal perd généralement sa passivité dès qu'on déclenche le circuit électrique.

Si le potentiel de corrosion d'un métal se situe dans le domaine passif, la passivation spontanée a lieu.

4.2 Alliages passivables

Les métaux passifs possèdent en surface une couche mince d'oxyde, le film passif, qui sépare le métal de l'électrolyte, contrairement aux métaux actifs, qui conservent un contact direct avec la solution. La plupart des métaux et des alliages résistant bien à la corrosion sont à l'état passif. Au total, les métaux et alliages réellement utilisés pour leur passivité se limitent aux aciers inoxydables, aux alliages d'aluminium, de nickel, de titane et de zirconium, au niobium et au tantale.

Pour tous ces alliages, les principes généraux gouvernant les phénomènes de corrosion et de passivité restent toujours les mêmes. Cependant, si les lois électrochimiques sont les mêmes, les circonstances sont différentes pour chaque famille d'alliages. Les paramètres critiques sont ainsi rarement les mêmes d'une famille d'alliages à l'autre, et les critères de bonne résistance sont de ce fait différents. On peut même dire, à la limite, que dans la lutte contre la corrosion, il existe un mode de raisonnement propre à chaque famille d'alliages [9].

4.2.1 Usage général et usages particuliers

La sévérité d'un milieu corrosif dépend, on le sait, de très nombreux paramètres. Néanmoins, on peut en général retenir les quatre paramètres principaux suivants, à savoir le pH, la présence de chlorures (ou d'autres halogénures), le pouvoir oxydant et la température.

➤ *Usage général*

Les aciers inoxydables et les alliages d'aluminium sont les deux grandes familles d'alliages passivables à usage général. Ces deux familles sont extrêmement vastes. Dans

chacune d'elles, toutes les nuances d'alliages ne sont d'ailleurs pas nécessairement à usage général. Certaines nuances ont des usages extrêmement spécifiques, et nous n'en parlerons pas. Nous nous attacherons, au contraire, à donner une vue générale de chaque famille.

- Aciers inoxydables

L'appellation d'acier inoxydable est une appellation normalisée, définissant des alliages à base de fer comportant plus de 11 à 12 % de chrome (la limite varie suivant les normes nationales). La résistance à la corrosion des aciers inoxydables repose fondamentalement sur la présence d'éléments d'alliages en solution solide, essentiellement chrome, nickel et molybdène. La résistance à la corrosion est toujours une des finalités principales des aciers inoxydables, même si elle s'accompagne parfois d'autres préoccupations.

Les aciers inoxydables ont un domaine de passivité extrêmement large s'étendant à température ambiante depuis des pH inférieurs à 2 à 3 jusqu'aux milieux alcalins concentrés. L'acidité et la présence de chlorures sont alors les deux paramètres fondamentaux, car ils déterminent le type de la corrosion éventuelle, c'est-à-dire la nature du risque de corrosion.

- Alliages d'aluminium

La famille des alliages d'aluminium s'articule selon un schéma totalement différent de la famille des aciers inoxydables. Tout d'abord, l'élément fondamental de la résistance à la corrosion est cette fois le métal de base, et non plus les éléments d'alliages. Par exemple, pour l'aluminium non allié (série 1 000), la résistance à la corrosion est d'autant meilleure que la pureté du métal est plus élevée. Ensuite, la résistance à la corrosion n'est, dans l'ensemble, pas très différenciée. Il en résulte que, pour un très grand nombre d'alliages, la justification de leur existence ou de leur emploi n'est pas la résistance à la corrosion mais une toute autre propriété : propriété d'emploi comme la conduction thermique ou électrique, les caractéristiques mécaniques, la densité (en réalité le rapport résistance/densité), ou encore propriété de mise en œuvre comme l'aptitude au filage, au moulage, au soudage, au polissage, à la gravure, à l'anodisation, etc. Dans les alliages pour anodes sacrificielles, la fonction recherchée est même, à l'inverse, la dissolution du métal. Enfin, les éléments d'alliages sont présents à la fois en solution solide et sous forme de précipités de phases intermétalliques. Pour certains alliages, et en particulier pour les alliages à haute résistance des séries 2 000 et 7000, il en résulte que la résistance à la corrosion est intimement liée à l'état métallurgique de l'alliage, et donc aux caractéristiques mécaniques correspondantes.

L'aluminium est un métal amphotère, et donc capable de se dissoudre à la fois en milieu acide, sous forme de cation Al^{3+} , et en milieu alcalin sous forme d'anion AlO_2^- . Il en résulte

que, d'une manière générale, la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium se limite aux milieux neutres ou très proches de la neutralité ($4 < \text{pH} < 9$).

Dans ces milieux, les alliages d'aluminium sont naturellement passifs. Toutefois, en présence de chlorures (ou d'autres halogénures), les alliages d'aluminium peuvent eux aussi subir divers types de corrosion localisée, tels que corrosion par piqûres, corrosion intergranulaire, corrosion sous tension.

➤ *Usages particuliers*

Dans cet immense ensemble représenté par les variations de quatre paramètres (le pH, la présence de chlorures (ou d'autres halogénures), le pouvoir oxydant et la température), les conditions d'emploi les plus extrêmes sont rarement rencontrées, et elles ne sont de toute manière accessibles qu'à un nombre relativement restreint d'alliages. Il s'agit donc typiquement d'usages particuliers. Ces usages particuliers doivent être étudiés cas par cas, en fonction des objectifs et des contraintes spécifiques propres à chaque situation. Ces usages particuliers correspondent en général à des milieux relativement bien définis (exemple de la filière électronucléaire : eau à 300 °C des circuits primaires ou secondaires, milieux nitriques concentrés et chauds du retraitement des combustibles irradiés). Les propriétés de résistance à la corrosion peuvent alors être caractérisées directement par les limites d'emploi des matériaux, limites exprimées par exemple en termes de température ou de concentration maximales. Ces usages particuliers sont souvent ceux où les tables de corrosion s'avèrent à la fois les plus utiles, et les plus faciles à utiliser. Ce sont aussi ceux pour lesquels les systèmes experts ont été développés en premier.

Les principaux matériaux passivables à usage particulier sont :

- Les alliages de nickel (Milieux chlorurés, Milieux acides concentrés et chauds, et Milieux alcalins concentrés et chauds)
- Les alliages de titane (industries du chlore, implants chirurgicaux et industries alimentaire)
- Les alliages de zirconium (les centrales électronucléaires)
- Le Niobium (alliages réfractaires et d'alliages supraconducteurs)
- Le tantale (industrie de l'acide sulfurique, industrie des halogènes, industrie des métaux précieux et chirurgie et industrie pharmaceutique)

Chapitre 5 : Les différentes formes de corrosion