

# Corrosions métaux et alliages

A. DENOIRJEAN

Chargé de Recherche CNRS

*Ab de cathode*

Octobre 2001



# Corrosion des Métaux et alliages métalliques en milieu aqueux



# Corrosion des Métaux et alliages Métalliques en milieux aqueux

3 états ≠

- État d'immunité il n'y a pas de réactif, le syst est thermodynamiquement stable

Cas des métaux nobles Au, Pt

➤ État de passivité

- Absence de corrosion, formation d'une couche d'oxyde protectrice

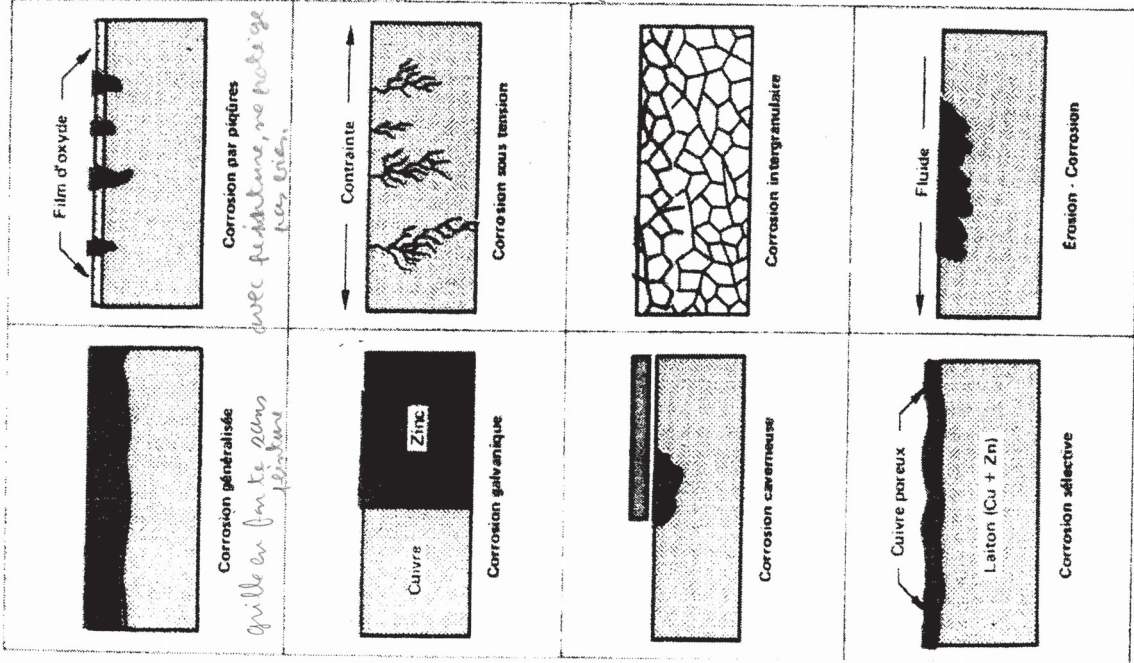
*peu se faire naturellement (ex aluminium)*

➤ État d'activité

- Corrosion du matériaux

➤ 8 modes ≠

Fig. 1. — Les différentes formes de corrosion.



*Corrosion généralisée*  
généralisée dans les aciers  
avec peinture, ne protège pas, etc.

Cuivre  
Zinc  
Corrosion galvanique

Corrosion caverneuse

Cuivre poreux  
Laiton (Cu + Zn)  
Corrosion sélective

Film d'oxyde  
Corrosion par piqûres

Contrainte  
Corrosion sous tension

Corrosion intergranulaire

Fluide  
Erosion - Corrosion

*développement de fissures. corrosion sous contrainte*

*matériaux granuleux espace entre grains.*

*attaque différentiel d'alliage*



tant qu'il y a des inhibiteurs → c'est lui qui sera affecté

**Corrosion généralisée**

- Forme la plus banale
- Attaque uniforme de la surface en contact
- Contrôlable par la mesure de perte de poids
  - Ou diminution d'épaisseur  $g/dm^2 \cdot j^{-1}$  mm/an
  - ou mesure la perte de poids ou la perte d'épaisseur

Il n'y a pas contact entre les métaux

	Vitesse de corrosion mm/an	Résistance à la corrosion
Inox	< 0.05	Très résistant TB
Laiton		
Zinc	< 0.5	Résistant B
	0.5 à 1.0	Peu résistant AB
Acier doux	> 1.0	Non résistant M

l'ordre de grandeur de la corrosion

➤ Méthode de lutte

- Choix du matériaux approprié
- Revêtement métallique ou organique
- Emploi d'inhibiteur
- Protection cathodique
  - mettre la pièce à l'entour
  - potentiel si qu'elle ne réagisse pas à l'environnement.

Si Contrainte économique ou propriétés

**Corrosion par piqûres**

- Attaque de préférence les métaux ou alliages passivés (alliage qui a le couche protectrice, si mal appliquée, on aura des piqûres. Inox et alliage d'aluminium
- Corrosion très destructrice, très localisé
  - Vitesse de corrosion élevée
  - Perforation des parois





➤ Deux étapes

① Initiation de la piqûre

Rupture locale de la couche protectrice

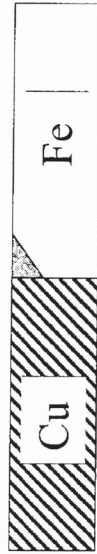
② Progression de la piqûre au sein du métal

**Corrosion par couplage galvanique**

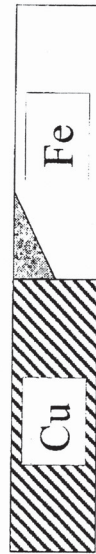
➤ Couplage électrique entre 2 matériaux ≠ plongés dans un électrolyte

*oxydés - réduits : échange d'e-*

Milieu peu conducteur



Milieu très conducteur



Cathode

Anode

Courant galvanique du métal noble vers le - noble

*c'est le métal le - noble qui va se corroder.*

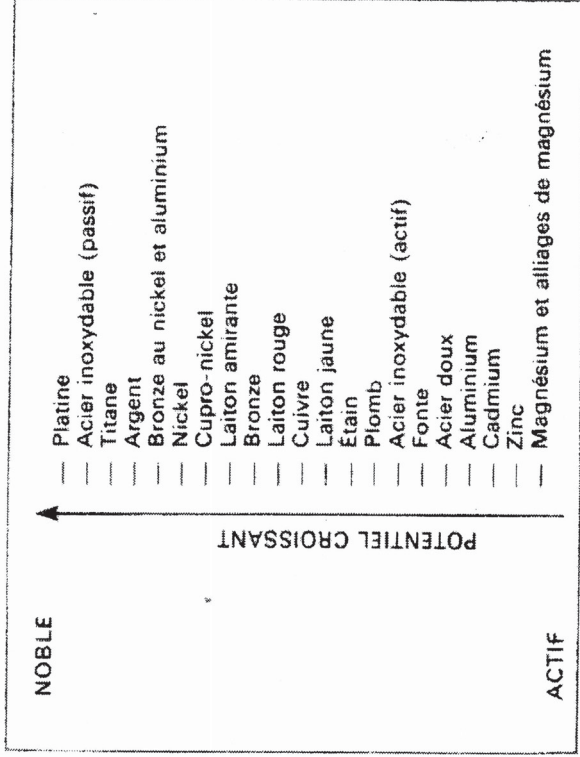


Fig. 50. — Classification galvanique des métaux et alliages dans l'eau de mer.

*corrosion galvanique : peut être que les 2 conducteurs et en contact;*

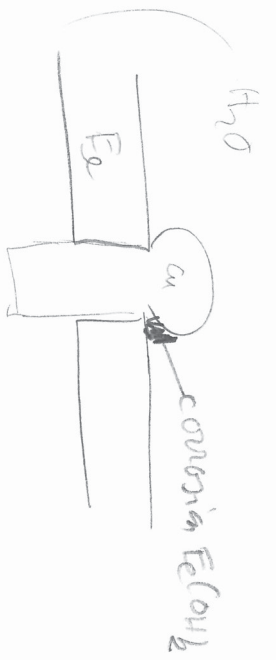
➤ Le couplage galvanique

➤ Conduit à ↗ la résistance de la corrosion de l'alliage le + noble (cathode) \*

➤ Réduit la résistance du - noble (anode)

Ex : ballon d'eau chaude en tôle galvanisée raccordée à un tube de cuivre

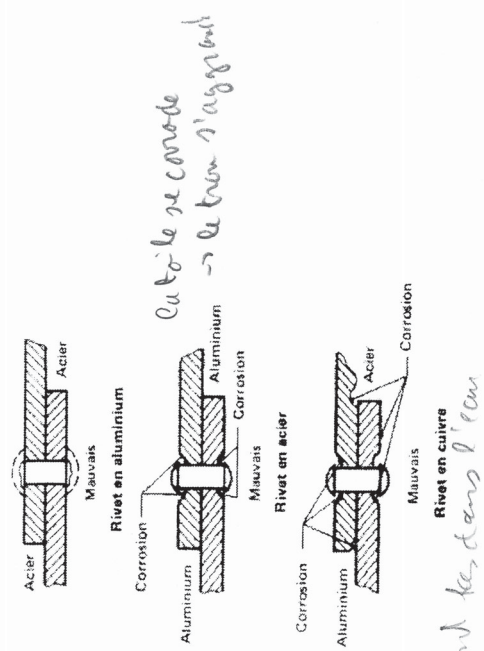
*\* on met le patinier des coques de bateau en métal du zinc.*



qu'ils ont réagi & on peut voir qu'ils  
se trouvent dans l'eau.



- Concentré sur les zones de contact
- Surface anodique << surface cathodique
- Dégradation rapide du métal actif



Méthode de lutte

- Matériaux aussi proche que possible (noblesse)
- Surface anodique > surface cathodique
- Isolation des matériaux par joints non conducteur
- Inhibiteur de corrosion

ou au moins galvaniser par l'isolant

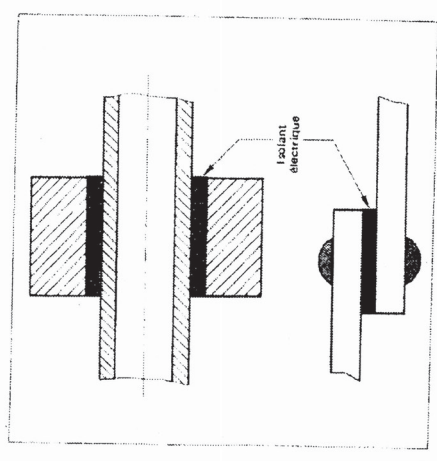


Fig. 6 - Assemblage de deux métaux différents avec une isolation électrique de façon à éviter la corrosion galvanique.

Corrosion sous contrainte

- Action conjuguées
  - Contraintes mécaniques de traction *ou serrage d'usinage en serrant*
  - Milieu agressif
- Processus en 2 phases
  - ① Défaut local en surface (piqûre)
  - ② Piqûre ⇨ fissure se propage



➤ Dépend

- Intensité des contraintes
- Matériaux
  - composition chimique
  - Orientation des grains
  - Composition & distribution des inclusions *si les fissures se trouvent et se concentrent dans les grains moins → corrosion granulaire*
- État de surface *grains ≠ cristaux*
- Milieu corrosif et température

➤ Origines des contraintes mécaniques

⇨ Contraintes de tractions

- dilatation différentielle
- Pression
- Assemblage rigide

⇨ Contraintes résiduelles

- Traitement thermique *Tous ces traitements contribuent à créer des contraintes résiduelles*
- Écrouissage
- Soudure
- Coup d'outil
- Procédé

▪ Fissure ⊥ aux contraintes

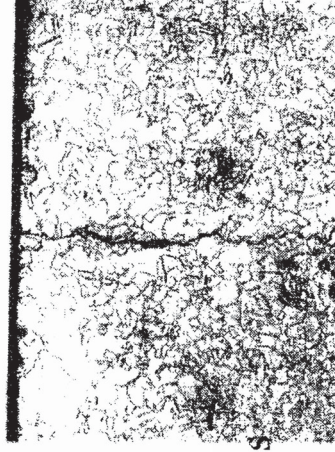


Fig. 7 — Fissuration transgranulaire d'un acier inoxydable en contact avec une eau chaude chlorurée (G. - 100).

▪ Inter ou intra granulaire

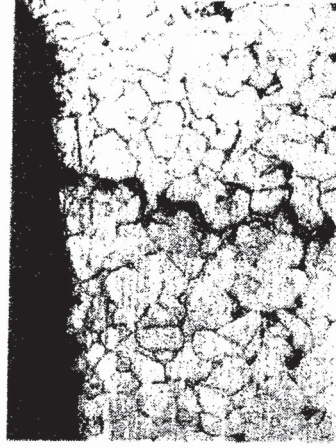


Fig. 8 — Fissuration intergranulaire d'un acier au carbone en présence de vapeurs saturées dans un cycle de fabrication d'engrais (G. - 200).

▪ Limite de contrainte

< pas de propagation de fissure

*soit la limite de contrainte soit en œuvre.*

métal	milieux
Air	eau de mer sable $H_2SO_4$ , $HNO_3$
Fer	acide et base de $O^-$ eau de mer
Cu et alliage de cu.	ammoniacale eau, vapeur d'eau
Al et alliage ( <sub>6</sub> )	$O^-$ eau de mer

### Méthode de lutte

- Réduire les contraintes résiduelles
- Élimination de l'espèce chimique responsable

Ex ion Chlorure — Pour les inox  
O<sub>2</sub>

- Changement de matériaux
- Inhibiteur de corrosion
- Protection cathodique

### Corrosion caverneuse

Hétérogénéité physique et chimique de la solution

Forme de la pièce

↳ Couple anode/cathode

➤ Volume de solution stagnante dû

- à cavités
- Surface jointives
- Dépôt discontinus

*corrosion est surtout localisée sous les joints.*

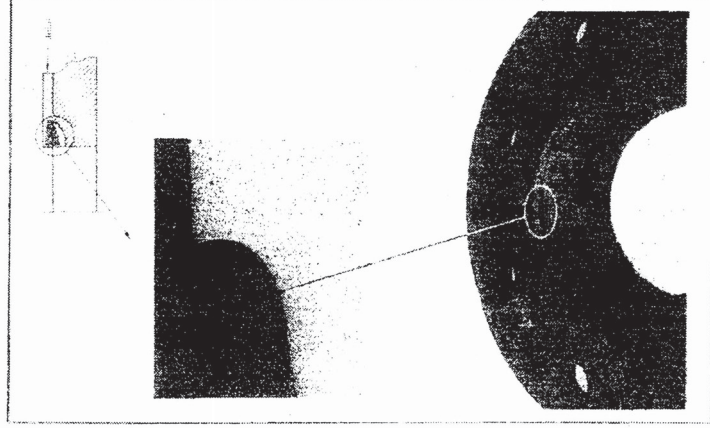


FIG. 11. ... Corrosion par « aération différentielle » sous un joint d'anchéte.

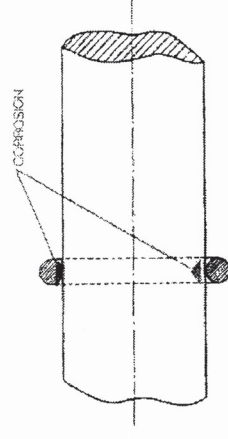


FIG. 10. ... Corrosion sous joint par « aération différentielle » d'un arbre de pompe.

*⇒ éviter les sol<sup>s</sup> stagnants.*





Fig. 12 ... Formation d'une pustule par « aéraul » différentielle à l'intérieur d'une canalisation d'eau.

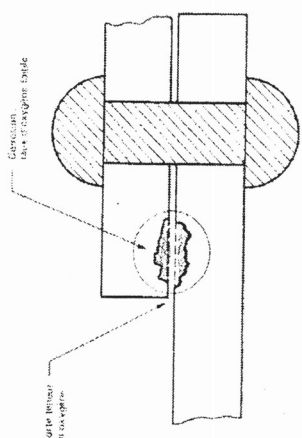
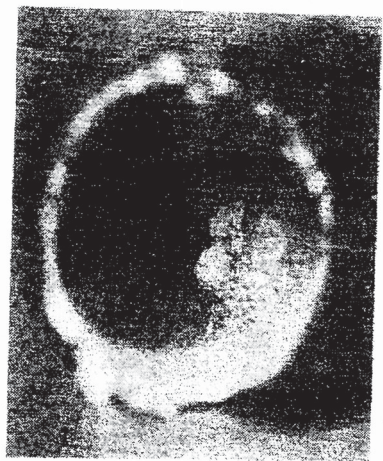


Fig. 9 ... Corrosion par « aération différentielle » d'un assemblage riveté (d'après [1]).

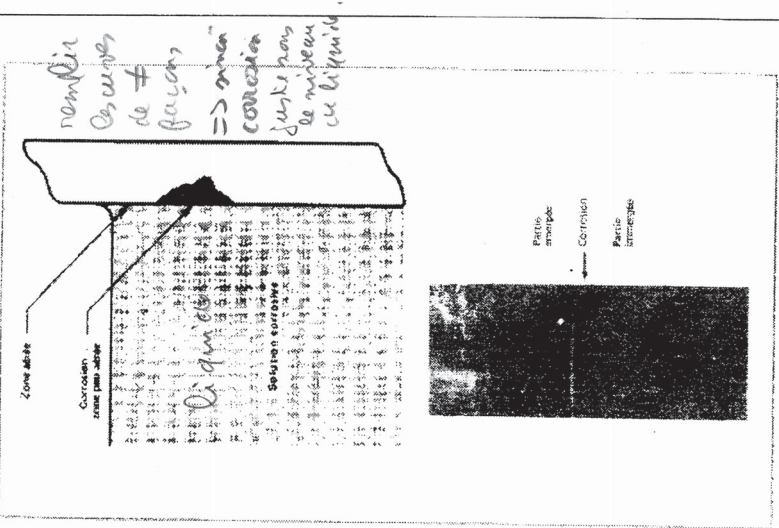


Fig. 13 ... Corrosion à la ligne d'eau par aération différentielle.

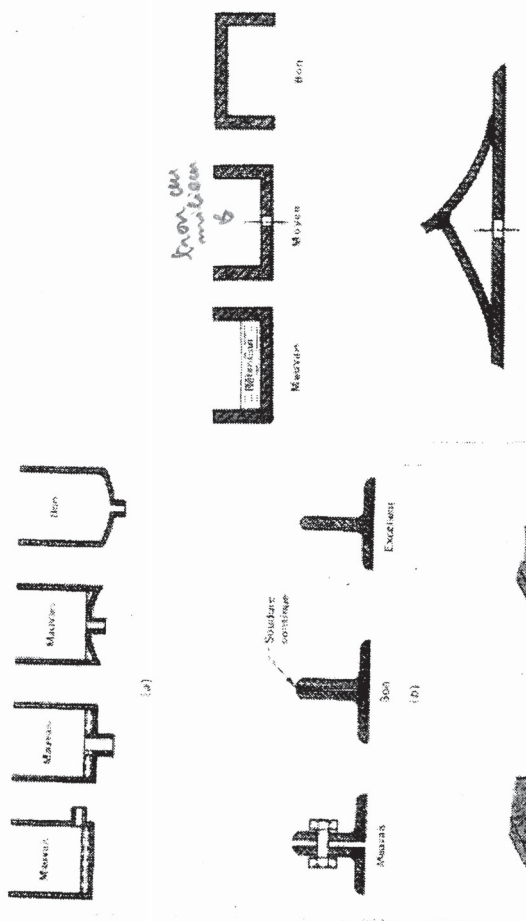
- ↑
- Défaut aération sous le dépôt
- Produit de corrosion sous forme de pustule
- ↳ Peut limiter fortement le débit
- Ne pas laisser un niveau constant dans une cuve

## Méthode de lutte

Lors de la conception

- Éviter les zone de rétentions
- Assemblage par soudure bord à bord
- Joint non absorbant

*à fond plat, l'eau reste à l'eau.*



*s'il n'y a pas de cordon de soudure l'eau va se évaporer.*



## Corrosion inter granulaire

➤ Matériaux granulaires

↳ Zone de composition ≠ joints de grain



- Présence d'impureté
  - Enrichissement
- Appauvrissement des éléments d'addition

*l'impureté + corrosion, la  
attaque.  
un fois l'élément va au joint  
de grain*

⇨ Micro couplage galvanique

Entre les grains et les joints de grains  
+ *noble* — *noble*

⇨ Responsable du « déchaussement des grains »

➤ Dépend de la nature

la taille

la distribution des précipités

➤ Acier inoxydable : attaque des zones appauvrissement en Cr par précipitation de carbure de chrome

## Méthode de lutte

Traitement thermique pour resolubiliser les précipités *qd éléments c'est associé aux joints de grains*



Il faut qu'il n'y ait pas réapparition en cours de service

## Corrosion sélective

➤ Dézincification des laitons

- Attaque en surface couche poreuse
- ↳ Dissolution du zinc
- Couleur rougeâtre en surface
- ↳ Propriétés mécaniques



➤ Désaluminization pour les alliages cupro aluminium

- idem que précédemment (Al)
- Eau de mer ou polluée

➤ Dénickélisation des alliages cupro nickel

- Idem que précédemment (Ni)

➤ Graphitisation des fontes

- Graphite + noble provoque la dissolution du fer

↳ Graphite reste en surface

Couche grisâtre, poreuse

- Ex : immersion de fonte grise dans eau potable (faiblement acide)

- Nb : pour acier de décolletage : sulfures de Mn attaqués préférentiellement à la matrice

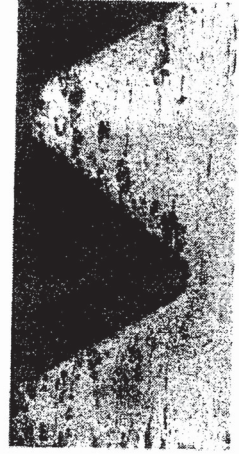


Fig. 16 ... Corrosion d'un acier de décolletage, attaque préférentielle des sulfures (S. J. 2000)

*Il considère ça → au met des inclusions, on fait un revêtement, on se charge le matériau.*

Érosion corrosion

*Désalumin*

- Déplacement de fluide en contact de paroi
  - Attaque préférentielle des aciers passivables
  - Couches de passivation détruite par l'écoulement
  - Piqûres orientées selon écoulement
- Faible dureté

Méthode de lutte

- Éviter zone d'obstacle à l'écoulement du liquide
- Augmentation des épaisseur sur zone sensible

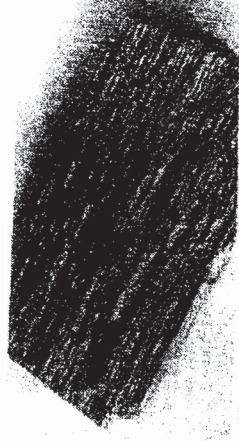


Fig. 17 ... Erosion-corrosion d'un acier inoxydable Z 2 CN 18-10 en présence d'un écoulement rigide d'acide nitrique

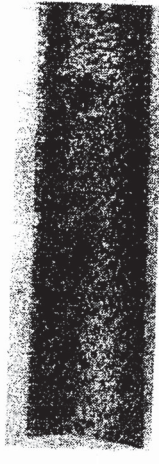


Fig. 18 ... Erosion-corrosion d'un acier en fuite de l'air par écoulement rapide d'eau.

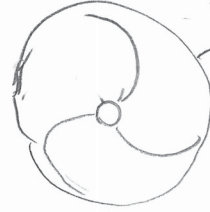


## Érosion cavitation

- Explosion de bulles de vapeur présentes dans le liquide
- ↳ Destruction des couches protectrices

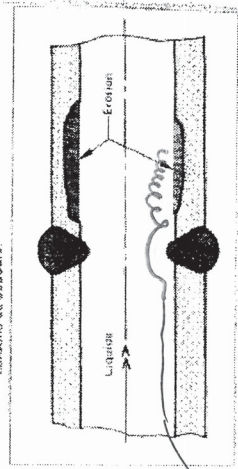
### Méthode de lutte

- Éviter ≠ de pression
- Diminuer rugosité de surface
- Protection cathodique
- Ajouter inhibiteur
- Choisir un revêtement ductile



on a l'exemple, de l'exemple par le milieu, l'eau est accélérée sur les bords et repulsée à l'extérieur. selon la pression il y a des bulles de vapeur qui explosent.

Fig. 20 — Érosion-corrosion due à des turbulences produites par les carbons de soudure.



le liquide qui rencontre l'obstacle → il est dévié et après fait des tourbillons.





# Corrosion des Aciers Inoxydables



## Corrosion des Aciers Inoxydables

Acier inoxydable c'est :

- Fe + élément d'addition + noble

↳ PASSIVATION

Ex : 12 % Cr ⇔ inox

- Résistance à la corrosion dépend :

- Composition
- Structure
- Traitements thermiques subis

Classement selon structure métallographique en 3 groupes :

### ➤ Aciers Martensitiques

- Cr rarement > 14 %
- $R_{\text{corrosion}}$  très moyenne

Affectée par addition de C nécessaire à  
↗ de Hv par trempé et revenu

Z pour le carbone

Z 12 C 13

0.08 – 0.15 % C      ↗      11.5 – 13.5 % Cr

### ➤ Aciers Ferritiques

- Cr ≥ 12 %
- C ≤ 0.1 %
- Addition de Mo ou Ti pour améliorer la résistance à la corrosion

↗  $R_{\text{corrosion}}$

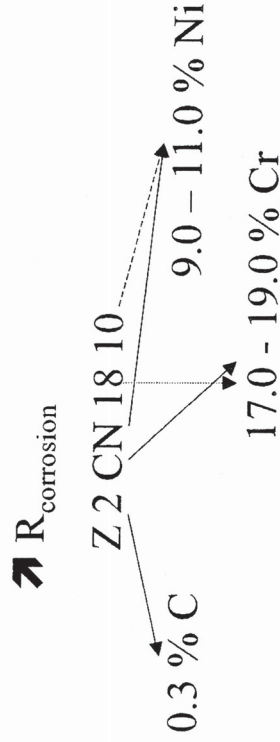
Z 8 C 17

≤ 0.1 % C      ↗      16.0 – 18.0 % Cr



➤ Aciers Auténitiques

- Ni ≥ 6 %  
permet de stabiliser la phase austénitique
- Cr ≥ 16 %
- Addition de Mo, Cu, Al, Ti, .....



Corrosion généralisée *c'est lié à la teneur en Cr*

- Résistance à la corrosion due à la possibilité de passivation
  - ↗ % Cr et Ni (enrichissement des couches d'oxydes natifs) *à Cr vient de l'air et de l'acier*
- ⇒ Élargie domaine de passivité



Le milieu doit contribuer à la formation et à la stabilisation de la couche d'oxyde

- Avant utilisation traitement de passivation
- ⇒ Formation et renforcement de la couche d'oxyde

Après nettoyage de la surface

- Soit un contact avec l'atmosphère (qq jours)
- Immersion de courte durée dans solution aqueuse oxydante (acide nitrique)



Austénitique > Ferritique et Martensitique  
 $R_{\text{résistance}}$  >  $R_{\text{cin}}$   
Corrosion généralisée > Corrosion généralisée

### Corrosion par piqûres

➤ Apparition rapide de piqûres en présence de Cl-  
Cl- pénètre la couche d'oxyde  
et contribue  
⇒ Rupture locale du film

⇒ Mise à nu de l'acier ⇒ Corrosion

➤ ↗ Des piqûres si | T° de l'électrolyte ↗  
Teneur en oxygène ↗  
(pile active-passive)

➤ L'alcalinisation des solutions chlorées à PH > 12  
⇒ inhibition

⇒ réduction très forte de la corrosion

➤ Aciers martensitiques et ferritiques très sensibles

↪ il faut en Ⓣ

↪ 20 % Cr et 2 % Mo pour obtenir une  $R_{\text{corrosion}}$  correcte

➤ Aciers austénitiques au Mo ont une bonne  $R_{\text{corrosion}}$

### Corrosion intergranulaire

➤ Si Acier Austénitique subit 500 à 750 °C

➤ Précipitation de carbure de chrome aux joints de grains (appauvrissement de Cr dans les zones adjacentes)

Liée à teneur en Cr

↪  $R_{\text{corrosion}}$

Diminue fortement dans les zones ou Cr ↗

↓

Couplage entre région « déchromatisée » et intérieur des grains





S anode  
Avec rapport ----- faible  
S cathode

↳ Corrosion accrue

Amélioration de la  $R_{corrosion}$

- TTH 1050-1100°C + refroidissement rapide
  - Resolubilisation des carbures
  - Traitement d'hypertrempe après opération de soudage par exemple (restauration des zones en périphérie du cordon de soudure)
- Acier Austénitique à faible teneur en C (< 0.03%)
  - Évite formation des carbures
- Acier austénitique stabilisé au Ti ou Nb
  - Éléments + avide en C que le Cr

 Possibilité de corrosion dans acide nitrique des carbures de titane

on essaye de voir si on peut tirer de les propriétés mécaniques.  
on s'aggrave de les propriétés de résistance

## Corrosion sous tension (CST)

- Condition de contrainte requise
- Milieux favorables :
  - Milieux aqueux chlorurés à  $T > 60^\circ\text{C}$
- Seul la disparition totale des Cl- peut protéger
- ↳ Corrosion transcrystalline (fracture les grains)
  - Milieux alcalin à haute  $T^\circ$
  - ↳ Fissuration inter ou transcrystalline
  - Milieux contenant hydrogène sulfuré
  - ↳ Fissuration transcrystalline
- Ajout de Mo ↗  $R_{CST}$  + de Mo, + on ↑ la résistance
  - ↳ Action de passivation importante par réduction de la phase initiale
- Acier ferritique – vulnérable
  - 20-30 % Cr et 1 % Mo
  - ↳ Bonne tenue



➤ Ni joue un rôle non négligeable

≥ 12 % Risque de corrosion CST ➔

40 % Risque de corrosion est nulle



# Corrosion du Cuivre et de ses Alliages



## Corrosion du Cuivre et de ses Alliages

Intérêt :

- Conductivité Thermique et électrique ↗
- Usinabilité aisée
- Bonne aptitude au soudage
- Bonne résistance mécanique

Résistance à la corrosion liée à formation de couche d'oxyde protectrice

↳ Bonne résistance à l'eau et atmosphérique

Résistance à la corrosion par piqûre faible en présence :

- Milieu oxydant et soufrés
- Solution acide et fortement alcaline
- Composé ammoniacaux

Si propriétés physiques et mécaniques requises :

Alliages

- Cuivre Zinc  
Cu Zn 10 (laitons)
- Cuivre Etain  
Cu <sup>5/5</sup>Sn 8 (bronze)
- Cuivre Nickel  
Cu Zn Ni 18 (cupro nickel)
- Cuivre Aluminium  
Cu Al 9 (cupro aluminium)

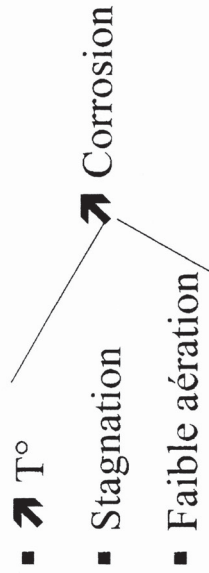




## Dézincification des laitons

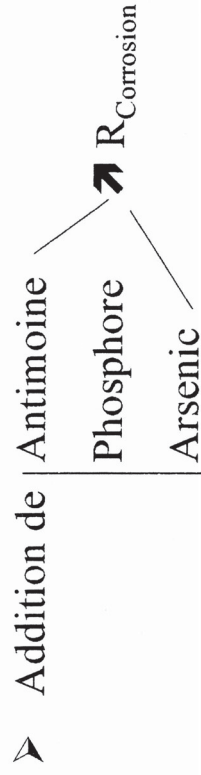
- Couleur rougeâtre en surface Zn ➔
- Nature spongieuse de la surface
- Apparition + fréquente :

Milieu acide ou fortement alcalin



- Alliage à forte teneur en Zn sont très sensible

⇒ D'autant + si Fe et Mn



⇒ Arsenic est l'ajout le + efficace (0.05 %)

- Deux mécanismes sont envisagés
- ① Dissolution partielle du Zn diffusant vers l'interface métal-Électrolyte
- ② Dissolution simultanée du Cu et du Zn

- Redéposition du Cu en couche poreuse
- Zn reste en solution

## Criquer saisonnière (corrosion sous tension des laitons)

- Application de contrainte (résiduelle)
- + milieu corrosif

si on a des contraintes + 1 agent corrosif  
⇒ corrosion sous contraintes.



- Milieu corrosif
  - Composé ammoniacaux +  $O_2$  + humidité
  - Sels de Hg
  - Gaz sulfureux
  - Métal fondu (soudure étain)
  - En atmosphère naturelle

Variation d'humidité et de  $T^\circ$

Terme anglo-saxon (season cracking)

- Il n'y a pas d'inhibiteur efficace
  - ⇒ Élimination du milieu corrosif
  - ⇒ Suppression des contraintes
    - parfois on peut faire (3)*
    - ↳ Recuit de détente (250-325 °C 30 min à 2 h)
    - pour éliminer les contraintes*



# Corrosion de l'Aluminium et de ses Alliages



## Corrosion de l'Aluminium et de ses Alliages

*les caractéristiques nécessaires*

Utilisée lorsque nécessaire :

- Légèreté
- Ductilité
- Bonne conductivité électrique et Thermique
- Haut pouvoir de réflexion de la lumière et de la chaleur
- Innocuité alimentaire
- Excellente tenue à la corrosion

➤ Aluminium pur présente une faible résistance mécanique

↳ Addition de Cu, Mg, Si, Zn, Mn

➤ Aluminium est protégé naturellement par une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$

↳ Utiliser en traitement électrochimique

(anodisation) → *obtenir d'une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  + épaisseur que normalement!*

➤ Attaque violente de l'Al en milieu fortement acide ou Alcalin

### Corrosion par piqûre

La + courante (inhérent aux métaux à passivation)

↳ Perforation de la couche protectrice par ions Cl et Cu





➤ Addition de Mn et Mg assure une bonne protection

### Corrosion sous tension

➤ Attaque préférentiellement alliage :

- Aluminium-cuivre
- Aluminium-Zinc- Mg
- Al-Mg (Mg < 3 %)

➤ Rupture intercristalline

### Corrosion intergranulaire

➤ Alliage Al-Cu ⇨ joints de grains ⇨ CuAl<sub>2</sub>

⇓

+ noble que les zones contigues

*grains d'Al  
si agent corrodif*

⇨ Corrosion



# Protection des Métaux contre la Corrosion



## Protection des Métaux contre la corrosion

### Revêtements métalliques

#### Objectif :

- Protection contre la corrosion
- Amélioration des propriétés physiques de la surface
  - Résistance à l'usure
  - Meilleur coefficient de frottement
- *peut faire de la* Décoration

*Ainsi + leur fond' de 1 n revêtement*

Revêtements jamais parfaits

- Défectuosité du métal de base
- Tension interne des dépôts
- Porosité inhérente au procédé
- Blessure au cours de la manutention
- ↳ Revêtement et substrat forme un système bimétallique
  - ↳
  - Corrosion galvanique



Deux famille de revêtement

➤ Revêtement cathodique ou nobles

Métal déposé + noble que le substrat

⇒ Dissolution préférentielle en fond de pore

⇒ Qualité de la protection est reliée aux défauts du revêtement



Il faut essayer d'obtenir une répartition uniforme pour réduire courant galvanique

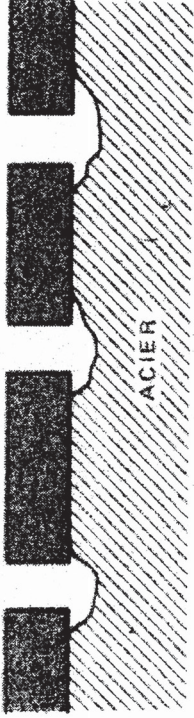
(↗ surface cathodique du dépôt)

Ni / Acier ou Zinc

Cr / -----

Cu / -----

+ il ya de trous + il y a corrosion



(a) Revêtement cathodique ou noble : corrosion du substrat.

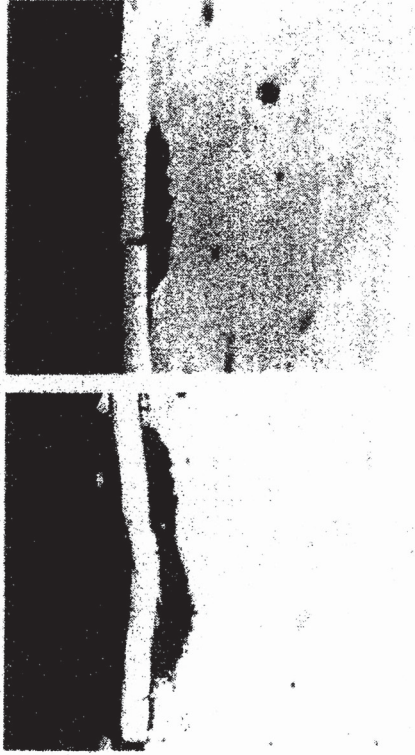


Fig. 29. --- Corrosion d'un système « substrat + revêtement noble » (revêtement de chrome/acier).





➤ Revêtement anodiques ou sacrificiels

Métal déposé - noble que le substrat

⇨ Protection cathodique grâce à la porosité du revêtement

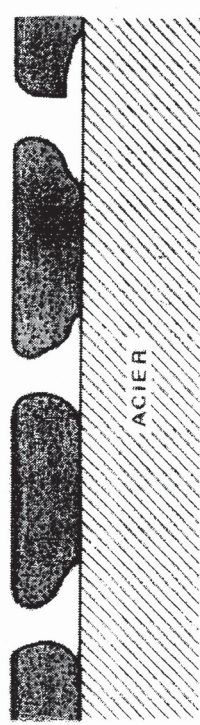
⇨ Qualité de la protection dépend de l'épaisseur du revêtement

*2-3 mm de revêtement*

Zn / Acier

Cd / -----

Sn / -----



(b) Revêtement anodique ou sacrificiel : corrosion du revêtement

➤ Selon les applications le dépôt doit posséder également :

- Adhérence
- Dureté
- Rugosité
- Brillance
- Coefficient de dilatation adaptée (dilatation différentielle)
- Conductivité électrique

➤ Le choix des méthodes de protection est conditionné par

- Nature du substrat et du revêtement
- Forme et taille de la pièce
- Coût économique



➤ Les procédés les + couramment utilisés

- Projection à chaud (schoopage)
- Electrodeposition
- Déposition électrocatalytique
- Déposition par immersion en bain de sel métallique fondu

### Projection à chaud (Métallisation)

#### - Schoopage

*en se mouvant avec*

➤ Métal ou Alliage

Zn, Al, Zn-Al

➤ Oxyde Métallique (céramique)

ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

*remonte bien à l'usage de l'air.*

➤ Matière plastique

Rilsan, Téflon

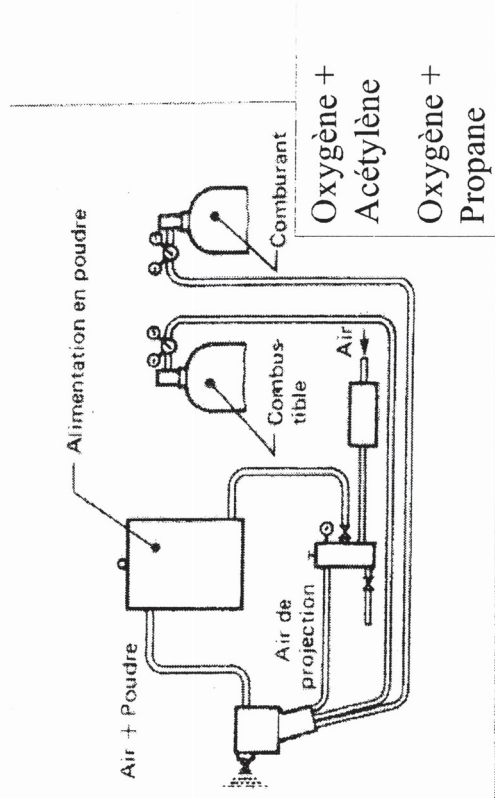
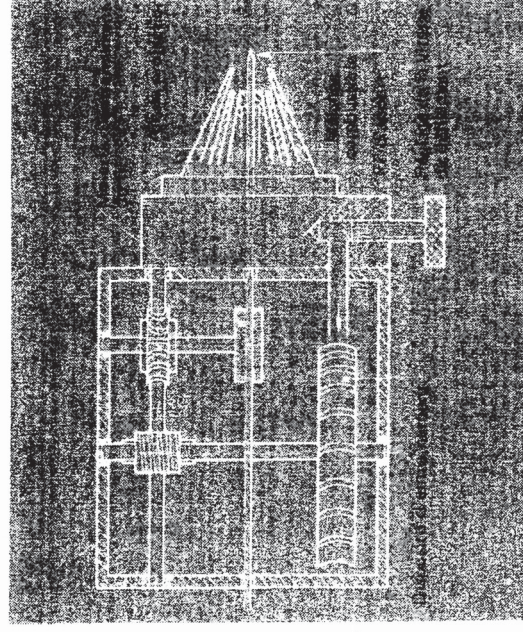
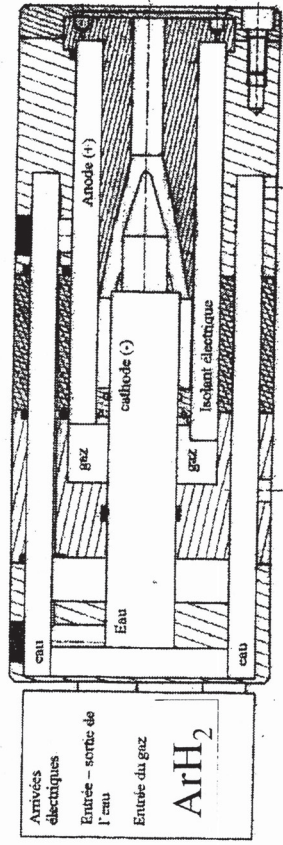


FIG. 31. — Schéma de l'installation complète d'un pistolet à poudre.

FIG. 32. — Schéma simplifié d'un pistolet à fil à entraînement par turbine à air (d'après [1]).







- Nombreux paramètres conditionnent caractéristiques du dépôt :
  - Composition du mélange de gaz utilisé
  - Débit, pression
  - Diamètre du fil, gamme granulométrique des poudres
  - Vitesse du fil
  - Vitesse relative
  - .....

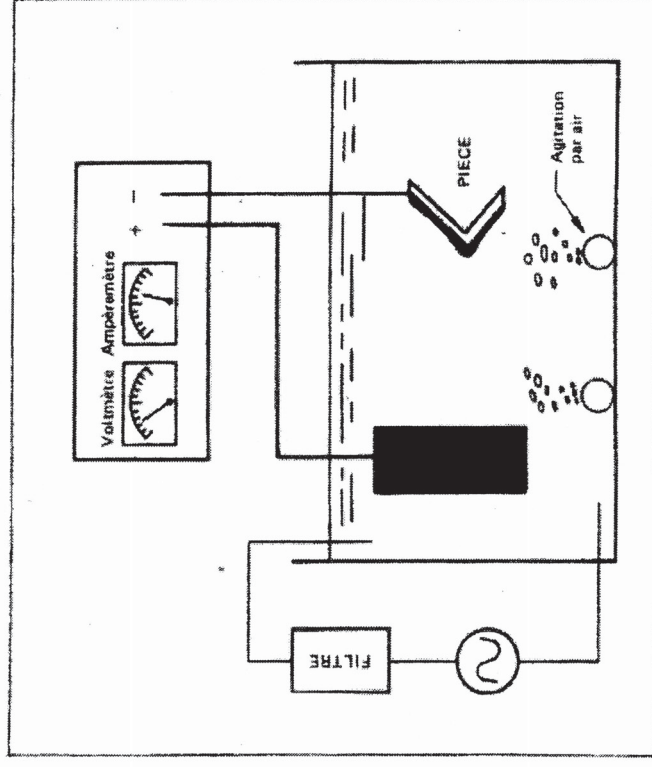
- Dépôt généralement poreux avec trace d'oxyde

*Le revêtement n'est épanoué dense.*

## Électrodéposition

- Substrat conducteur relié au pôle négatif (cathode)
- Solution aqueuse de sel du métal à déposer
- Anode (métal à déposer) réduit appauvrissement de la solution

Fig. 33. — Présentation schématique d'un poste d'électrodéposition.

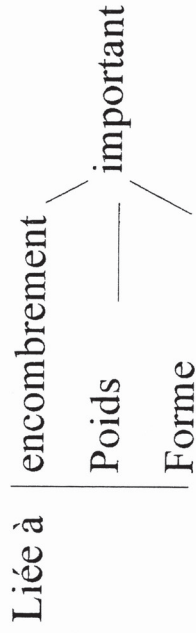




➤ Deux mode de fonctionnement

- Electrodeposition à l'attache

Traitement pièce par pièce



- Electrodeposition en tonneau

Traitement en vrac de petite pièce  
*le tonneau tourne → en général pour des petites pièces*

➤ Vitesse de dépôt faible  $\mu\text{m}/\text{min}$

⇒ On peut l'augmenter

- Emploi de bains concentrés
- Mise en circulation rapide du bain
- Courant pulsé
- Mise en œuvre de champs ultrasons

*si on ne brasse pas les ions au vent se déplacent  
très vite*

➤ Le courant est utilisé pour 2 réactions

- Dépôt du métal
- Formation d' $\text{H}_2$  et création d'oxygène.

⇒ Rendement faradique cathodique  $\text{Ca}^{2+}$   
*opté d'Equiva va mothe.* ↓

Quantité d'électricité effectivement utilisée pour réaliser le dépôt

15 à 100 %

➤ Dégagement d' $\text{H}_2$  provoque

- Fragilisation des aciers ⇒ TTH nécessaire
- Bulle de gaz à la surface / interface du dépôt

⇒ Agitation du bain pas assez importante





## Propriétés des dépôts :

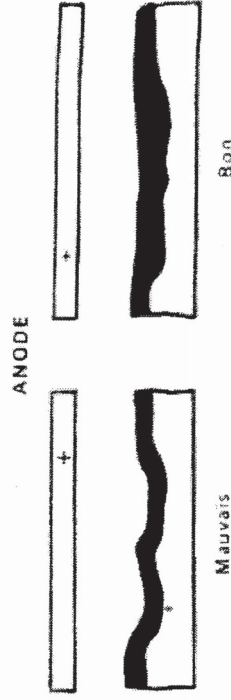
### Porosité :

- Se bouche au fur et mesure de ↗ de l'épaisseur du dépôt
- Apparition liée à
  - Défautuosité du métal de base
  - Impureté dans le bain
  - Formation d' $H_2$

*porosité se bouche au fur et à mesure de l'épaisseur du dépôt.*

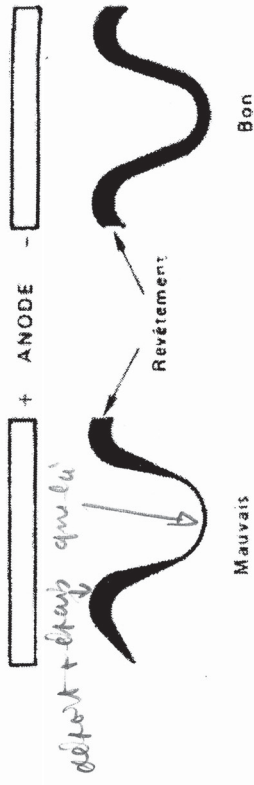
### Pouvoir couvrant ① et nivelance ② :

- ① Aptitude à recouvrir les zones de faible densité de courant



### Pouvoir de répartition :

dépôt uniforme sur géométrie complexe



Pouvoir de répartition

*on peut rajouter de la*

### Brillance :

En général dépôt aspect mat

- ⇨ Ajout de composé organique donne brillance.
- Peu d'effet sur propriété du dépôt

### Tension interne :

Compromet la  $R_{\text{CORROSION}}$  par fissuration du dépôt



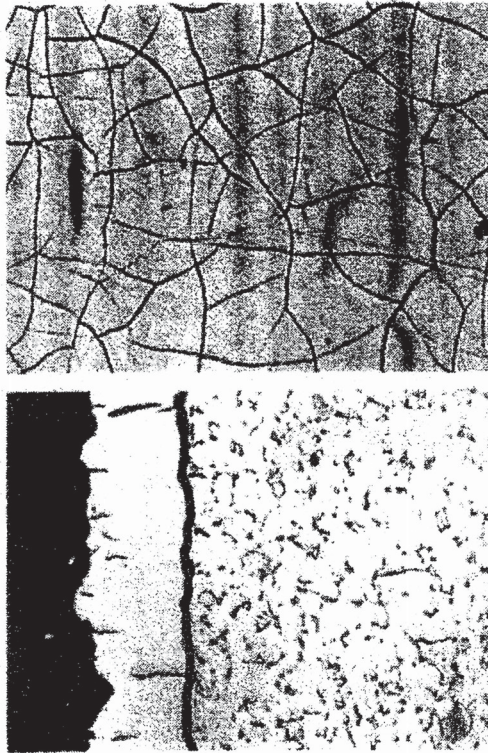
## Dépôts usuels :

### Chrome :

- Le + employé | Décoratif
- Anticorrosion
- Anti-usure

- Dépôt  $\mu$ fissuré en réseau

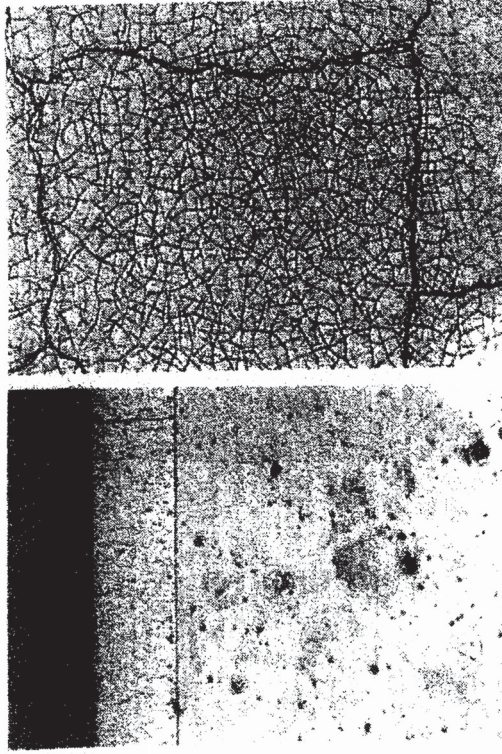
Contribue à  $\blacktriangleright$  du courant de corrosion galvanique



(a) En coupe  
(b) En surface  
Fig. 37. — Dépôt de chrome et fissuration (G : x 200).

drone matriciel de, que m'as-tu en demande hier ?  
peut se fissurer

Fig. 38. — Dépôt de chrome : double réseau de fissuration dû à une rectification défectueuse (G : x 100).



(a) En coupe  
(b) En surface

Risque de décollement du dépôt

- Bain classique
  - Acide chromique 250-400 g/l
  - Acide sulfurique 25g/l
  - T° de 50 °C
- Rendement de 18 %

⚠ Pollution Cr<sup>VI</sup>



### Cuivre :

- Rare sauf pour application électronique
- Sous-couche pour autre dépôt électrolytique
  - ⇨ Simplification de gamme de polissage
  - ⇨ Bonne accrochage en particulier pour alliage de Zn
- Type de Bain
  - alcalin cyanuré
  - Acide de sulfate de cuivre
  - Alcalin ou pyrophosphate de cuivre

### Nickel :

- Couramment utilisé
- Fort rendement ~100 %

➤ Aditif permettant dépôt brillant

Semi brillant  
mat

- Résistance + élevée pour les dépôts mat et semi brillant
- 35  $\mu\text{m}$  au minimum pour obtenir une bonne protection
- Type de Bain
  - Chlorure et sulfate de nickel
  - Sulfanate de nickel

### Zinc :

- Convient dans le cas de conditions peu sévère
- Type de Bain
  - Alcalin cyanuré
  - Alcalin sans cyanure
  - Acide



### Cadmium :

- Essentiellement pour la visserie et boulonnerie
- 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur
- Type de Bain
  - Cyanure de cadmium (20 à 30 °C)

NB : Zingage et cadmiage sont généralement suivi d'une immersion dans une solution passivante de sel de chrome  
⇒ Chromatation

### Dépôt auto catalytique (Nickel chimique)

- Ex dépôt de Cu sur Fe immergée dans une solution de sulfate de Cu
- Seul le Ni est intéressant industriellement
  - ⇒ Peut atteindre 1000 Hv
- Vitesse de croissance 0.3 à 0.5  $\mu\text{m}/\text{min}$

### Déposition en bain de métal fondu

*On peut faire des revêtements en soulevant les bords de métal fondu.*

- Métaux à bas point de fusion  
Zn, Sn, Al, (Pb)
- 3 étapes
  - ① Traitement de surface
    - Dégraissage, rinçage
    - Décapage, rinçage
  - ② Fluxage
    - Dissolution des oxydes en surface
    - ↗ Mouillage du métal fondu
  - ③ Immersion dans le bain de métal
    - Alliage par diffusion
    - T° des bains pour Zn 430-470 °C  
Al 700-720 °C  
Sn 280-300 °C





➤ Épaisseur du dépôt fonction :

- Tension superficielle
- Fluidité du bain
- Vitesse de solidification

➤ Zingage à chaud (10-30  $\mu\text{m}$ )

Sur acier anode sacrificielle

➤ Aluminium / acier

Selon les milieux revêtement noble  
ou  
Sacrificiel

➤ Étain / acier

Dépôt épaisseur 4 à 7  $\mu\text{m}$

## Revêtements Organiques

➤ Coût modéré *simplicité*

➤ ≠ Étapes

① Traitement de surface

- Décapage mécanique chimique

- Dégraissage

② Traitement de surface spéciaux

- Phosphatation des aciers
- Passivation chromiques des alliages légers

③ Application d'un primaire, laque de finition

④ Étuvage



- Après cuisson la couche de peinture forme une « carapace »
- Pour être efficace et selon les conditions d'usages :
  - Bonne résistance chimique vis à vis des agents corrosifs
  - Porosité nulle sans épaisseur trop forte
  - Bonne résistance aux ultraviolets
  - Excellente adhérence conditionnée par la préparation de surface préalable
  - Bonne résistance à l'abrasion

### Constituant de la peinture

- Liant
  - ⇨ caractéristiques physique et chimique
- pigments
  - Particule solide ⇨ couleur
  - Inhibiteur de corrosion (poudre de Zn)

- Solvant *- il y en a + c'est partout.*
- ⇨ Mise en oeuvre
- Aditif et adjuvant
  - siccatif ⇨ séchage + rapide
  - Surfatif ⇨ dispersion des pigments
  - Épaississant, fongicide, .....

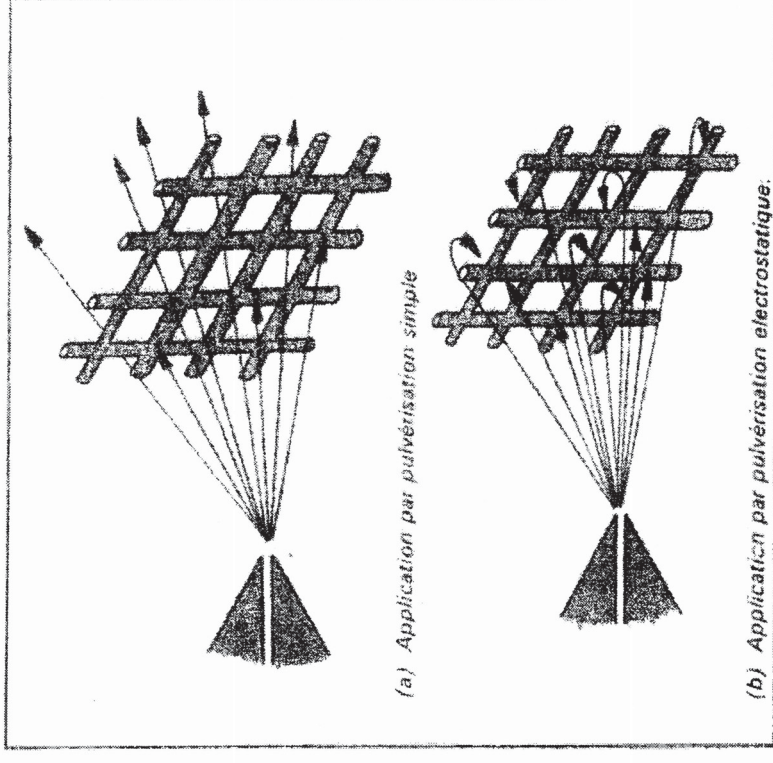
### Traitement spéciaux avant peinture

- Phosphatation des aciers
  - Mise en contact d'une solution d'acide phosphorique contenant phosphate de zinc et manganèse
- Passivation chromique des alliages
  - Acide chromique et sulfurique



## Procédé d'application

- Manuelle
- Trempée  
En continu 0.02-1 m/min
- Électrophorèse *travailleur en suspension à grande*
  - Peinture conductrice à l'eau
  - Générateur dont le pôle positif est relié à pièce
  - Le courant assure épaisseur régulière
- Application par pulvérisation simple
  - Pistolet à peinture
  - Réservoir sous pression (50 bar)



- Application par pulvérisation électrostatique
  - Générateur haute tension (100 000 volts)
  - Champ électrique enter pistolet et surface
  - Particule se dépose même sur endroit difficile d'accès



➤ Poudrage électrostatique

- Pas de solvant
- T° 100 à 200 °C
- Bain fluidisé électrostatique
- Type de film
  - Polyéthylène
  - PVC
  - Polyester chloré
  - PA (rislan)
  - Ester de cellulose
  - PTFE (téflon)

Autres moyens

Inhibiteur de corrosion

- Composé minéral ou organique qui ajouté en faible quantité réduit la corrosion
- Mécanisme complexe lié à couple milieu corrosif – métal
- Classement général selon le mode d'action
  - Amines ou polyamines à très haut poids moléculaire
    - Longue chaîne
    - Adsorption sur le métal formant une couche qui diminue la dissolution du métal
    - Modification des réactions anodiques-cathodiques
  - Agents oxydant ou passivant
    - Chromate, Nitrites, bichromates





- Agit sur métaux ou alliage passivant
- Soit diminution de la dissolution du film de passivation
- Soit stabilisation des oxydes protecteurs
  - ⇨ Accélération de la vitesse de réformation
  - ⇨ Précipitation des composés insoluble dans les porosité
- Éventuellement désorption de la surface métallique des anions agressifs

▪ Phosphate, polyphosphate silicates

- Renforce la passivation des métaux
- Hydrazine ou sulfite
  - Utiliser dans le cas ou O<sub>2</sub> contrôle la dissolution du métal
  - Fixation préférentielle de l'O<sub>2</sub> sur l'inhibiteur

Protection cathodique

- Moyen important et largement développé
- Permet de maintenir des structures métalliques pendant plusieurs années au contact du sol et de milieux aqueux
- Principe

Corrosion d'un métal : 2 réactions

- Réaction anodique  $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$
  - Réaction cathodique  $nH^{+} + ne^{-} \rightarrow n/2 H_2 \nearrow$
- ⇨ Réaction anodique dissolution du métal

Protection cathodique

↳ Impose un courant électrique opposé au flux d'électron issu de réaction anodique

- ⇨ Processus anodique disparaît
  - ⇨ Accélération de la réaction cathodique
- Métal polarisé « cathodiquement »



Deux méthodes :

- ① Source de courant extérieur
  - Pole positif à une anode graphite ou fer
  - Pole négatif sur métal à protéger
  - Intensité du courant dépend de l'agressivité du milieu et de la conductivité
- ② Anode électrochimique moins noble que le métal à protéger en contact avec lui
  - Dissolution lente de l'anode par couplage galvanique
  - Anode en Mg ou alliage de Mg, Zn, voir Al

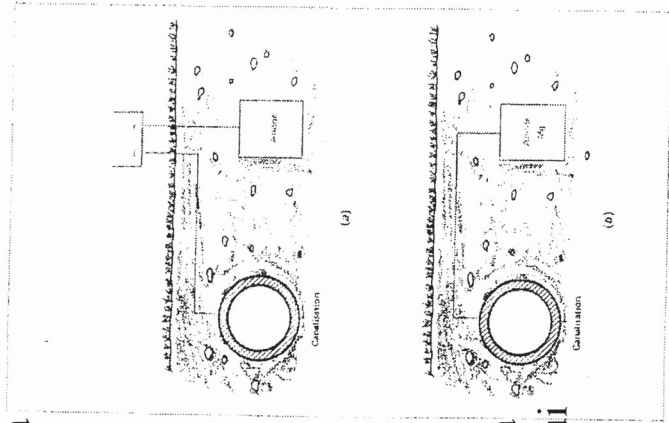


FIG. 46. ... Protection cathodique d'une canalisation.  
(a) par une source de courant extérieur.  
(b) par couplage galvanique.

## Protection anodique *on met la pièce en anode*

- Réduction de la vitesse de dissolution
- Appliquée essentiellement sur les métaux à l'état naturel passif

Fe, Cr, Ni, Ti et leurs alliages

- Inopérant sur le Zn, Mg, Cd, Ag, Cu et ses alliages
- Principe

- Application d'un potentiel anodique dans le domaine de passivité
- Potentiel imposé entre métal et électrode de référence
- Électrode auxiliaire
- Récupère courant de fuite

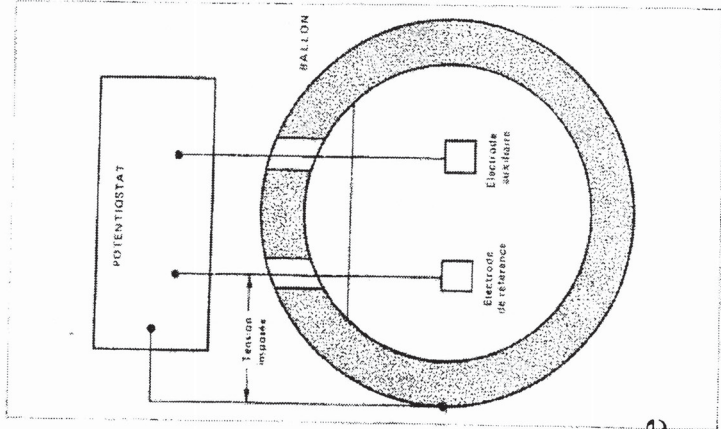


FIG. 47. ... Protection anodique d'un ballon de stockage.



## Oxydation anodique

- Procédé électrolytique
- Création d'un dépôt d'oxyde protecteur
- Échelle industrielle pour l'Al et ses alliages
- Possibilité avec Mg, Ti, Ta, V, Zr
- Couche dure et compacte
- Bonne résistance à l'abrasion et à la corrosion atmosphérique
- Traitement
  - Immersion dans bain d'acide sulfurique à 20 %
  - pièce reliée à pôle positif
  - Durée 10 à 60 min selon épaisseur désirée (jusqu'à 30  $\mu\text{m}$  pour 2 A/dm<sup>2</sup>)
  - Rinçage et immersion dans eau bouillante ou chromate de potassium
  - Bouchage des porosité du film
  - Possibilité d'ajout de pigment pour coloration de la couche

## Émail vitrifié

- Fusion substance vitreuse entre 500 et 850 °C
- Fritte (préparée entre 1200 et 1300 °C)
- Contient
  - Silicate et oxyde borique
  - Oxydes de métaux alcalin
  - Fluorures
- Point de fusion du milieu fondant
- Viscosité
- Revêtement noble et performant

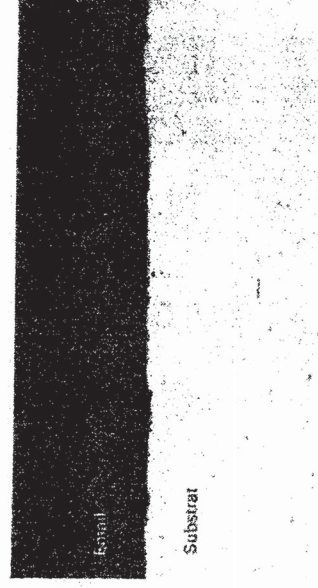


Fig. 49. — Émailage vitrifié blanc: application en direct sans couche de masse (G : x 100).



➤ Qualités physiques et chimiques exceptionnelles :

- Dureté élevée
- Bonne résistance à l'abrasion, rayure, fissuration
- Excellente adhérence chimique et mécanique
- Résiste à la plupart des agents chimiques (sauf à l'acide fluorhydrique et les solutions chaudes ou en fusion de produits fortement alcalins)
- Non toxique
- Bonne stabilité des couleurs
- Non conducteur électrique

➤ Mais Coût élevé

