

Chapter 8

Corrosion and tribo-corrosion

Mécanismes de corrosion, méthodes électrochimiques d'évaluation

Marwan Azzi, Maître d'enseignement
Polytechnique Montréal

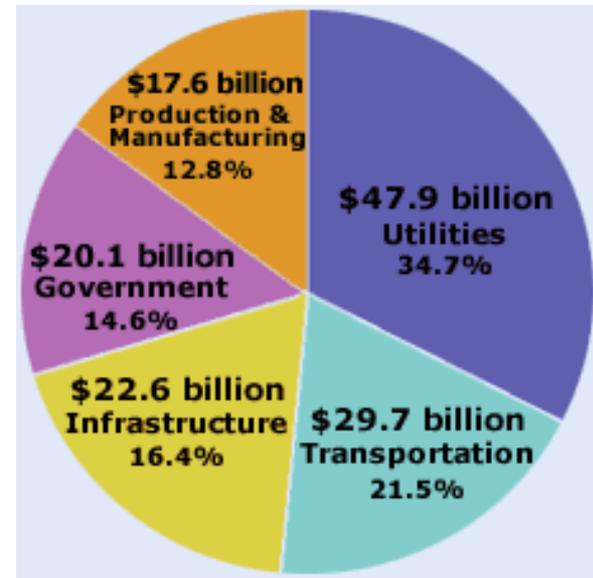
22 mars 2024

Sommaire

- Corrosion dans l'industrie
- Principe de la corrosion
- Formes de corrosion
- Méthodes électrochimiques pour mesurer la corrosion
- Passivation et Anodisation
- Exemples de mesure de corrosion
- Résumé (Corrosion)
- Tribocorrosion

Corrosion

Selon une étude du National Association of Corrosion Engineers (NACE), le coût de la corrosion en USA (2002) s'élevait à 276 billions \$ (3.1% de PIB).



Transport

Transport routier



Transport ferroviaire



Transport maritime



Transport aérien



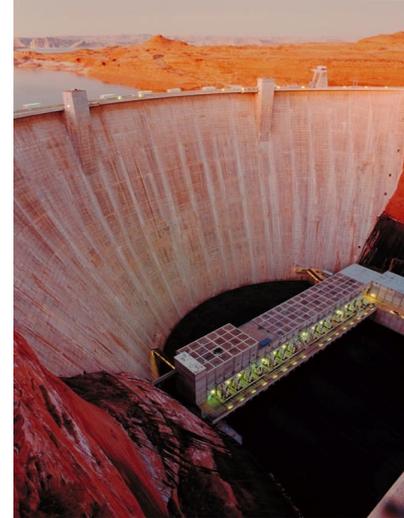


Infrastructure

Pipelines



Ports et barrages



Chemin de fer



Ponts





Industrie

Agriculture



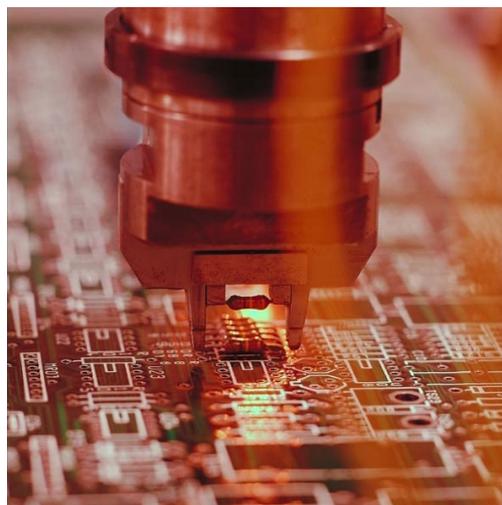
Mines



Chimiques



Alimentaire



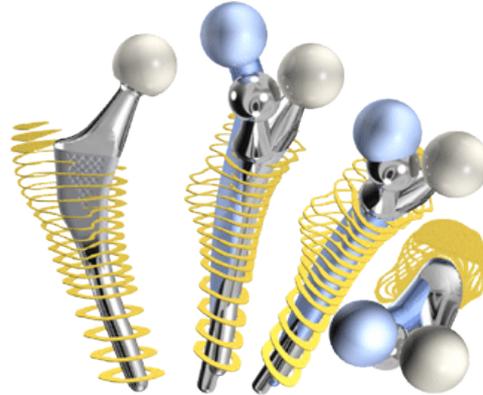
Microélectronique



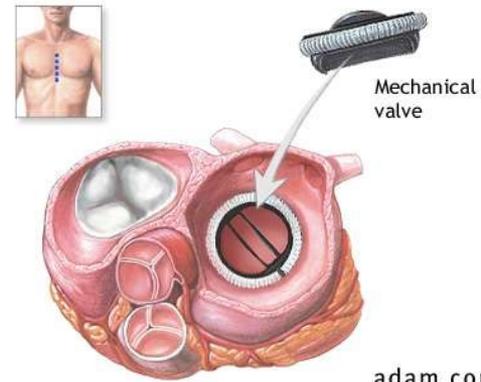
Pétrolière

Industrie pharmaceutique

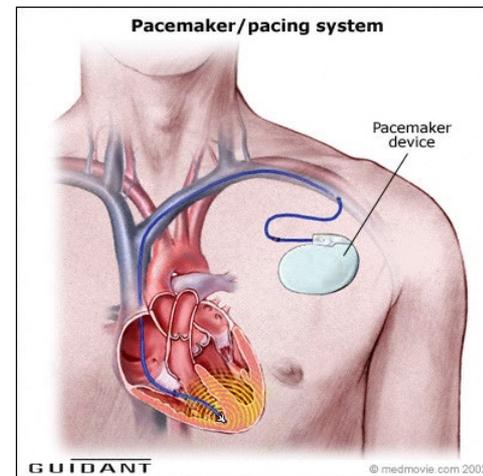
Joint replacements



Heart valves



Pacemakers

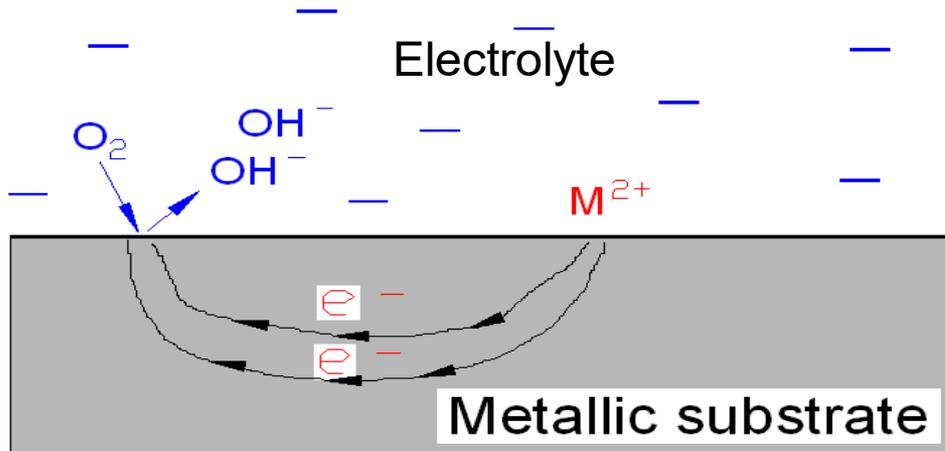


Protection contre la corrosion

Méthodes de protection

- Couches protectrices (protective coatings)
- Anodisation
- Métaux et alliages
- Protection cathodique
- Protection anodique
- Anode sacrificielle

Principe de la corrosion



Potentiel libre de corrosion
 Courant de corrosion



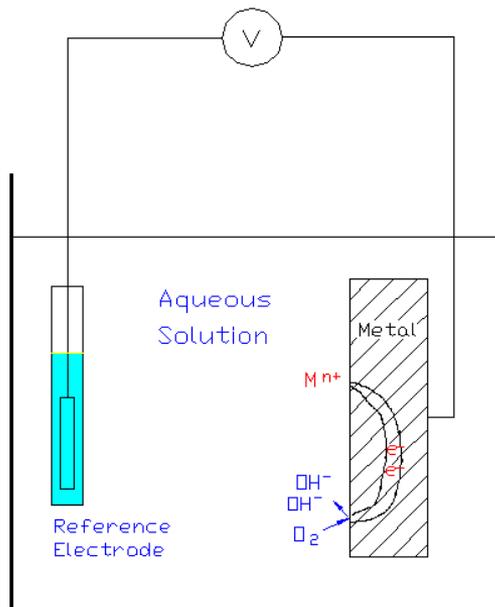
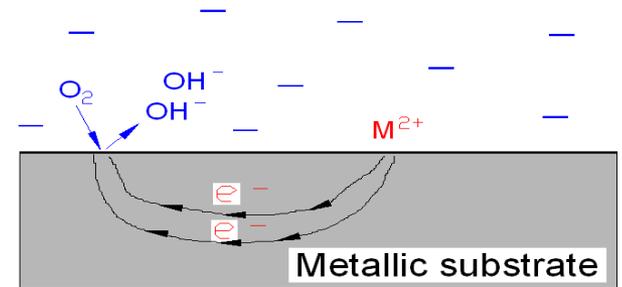
Potentiel libre de corrosion

Potentiel libre de corrosion, E_{corr} (V)

Open circuit potential (E_{oc}), Corrosion potential

Comment le mesurer?

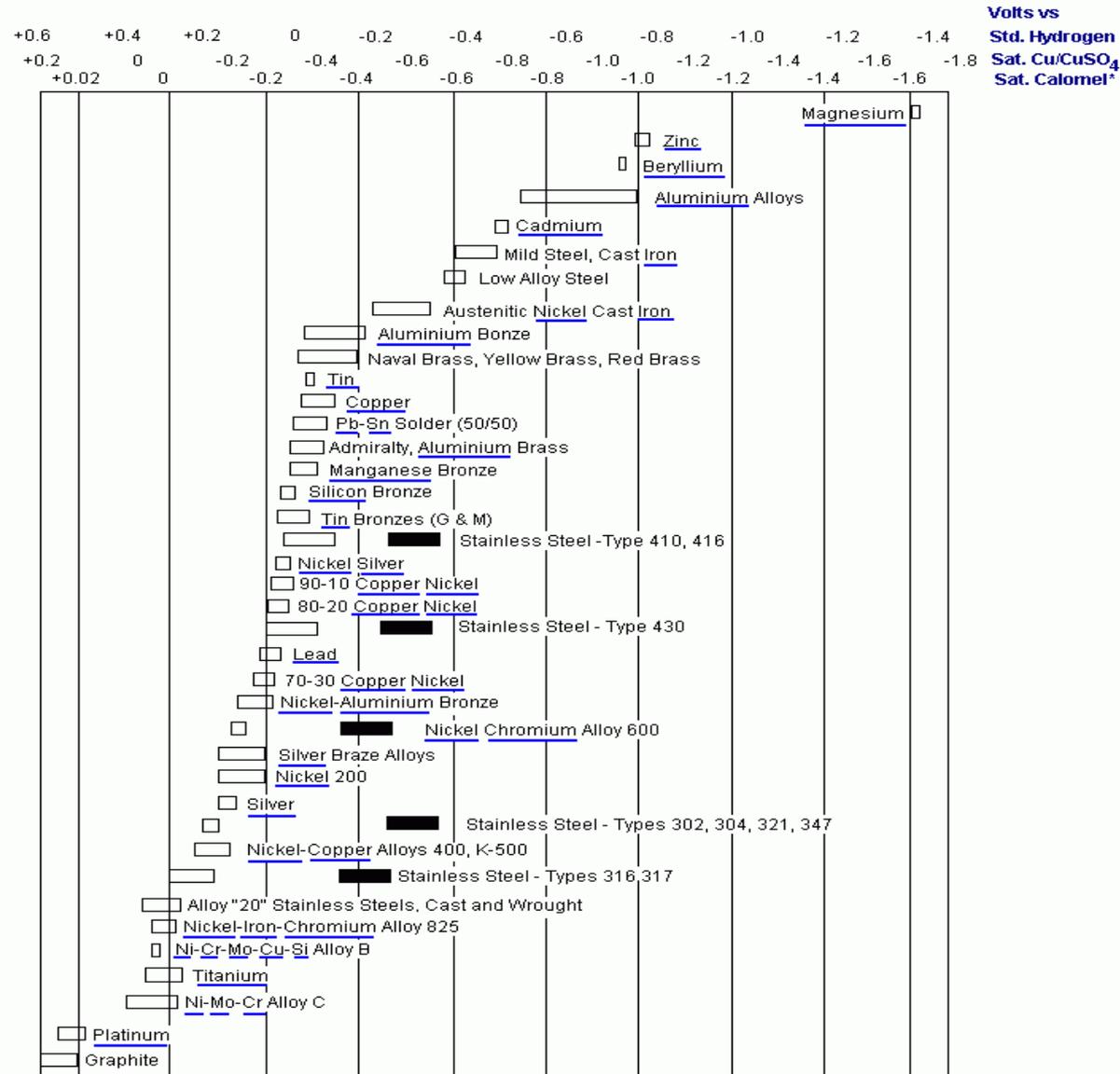
Par rapport à une électrode de référence



De quoi dépend il?

- Du couple électrode/électrolyte
- De l'électrode de référence

Potentiel libre des différents métaux dans l'eau de mer





Courant de corrosion

Courant de corrosion, I_{corr} (A)

Le flux d'électrons (par unité de temps) qui circule entre les sites anodiques et les sites cathodiques

Perte de matière, M_{corr} (Kg/sec)

$$M_{corr} = \frac{M \times I_{corr}}{n \times F}$$

M: Masse molaire du métal

n: Nb de valence

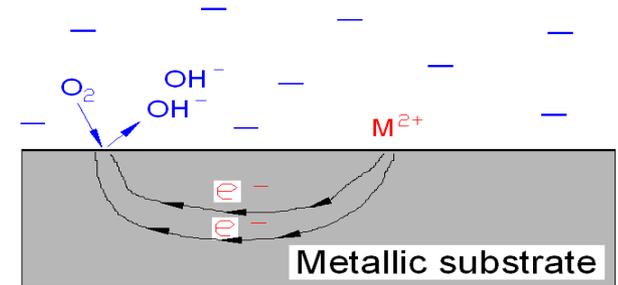
F: Constante de Faraday=96500 C/mole

Ordre de grandeur

Pour le fer (Fe), $n = 2$ and $M = 55.85$ g/mol

$I_{corr} = 10^{-6}$ A/cm² \Rightarrow $M_{corr} = 0.25$ g/m²/jour

$D = 8.7$ g/cm³ \Rightarrow 12 μ m/année



Comment le mesurer?

On ne peut pas mesurer directement:

De quoi dépend il?

Du couple électrode/électrolyte

Diagramme de POURBAIX

C'est un diagramme des phase stables d'un système électrochimique aqueux. Diagramme (E, pH)

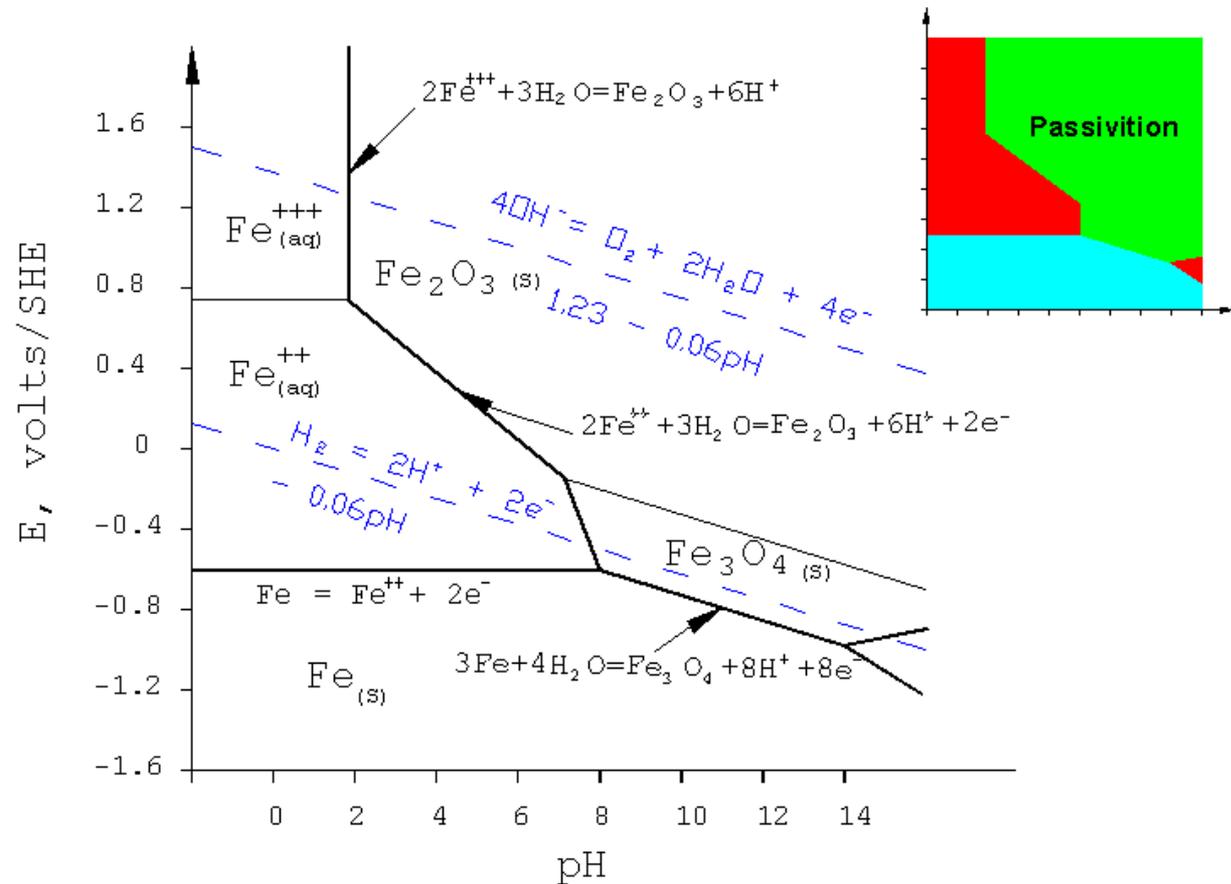
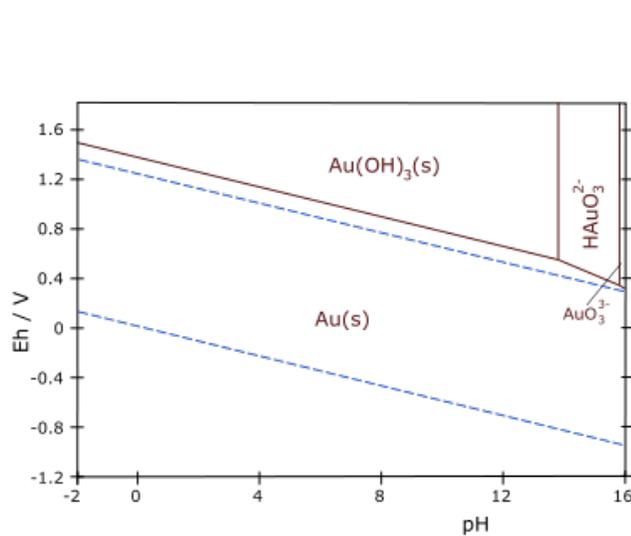
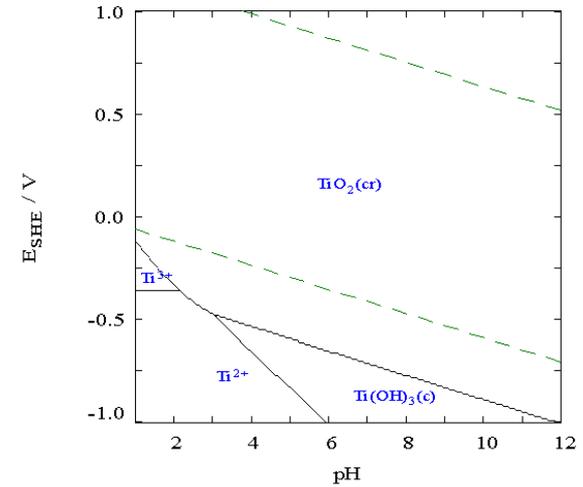


Diagramme de POURBAIX



Au

$[Ti^{3+}]_{TOT} = 10.00 \mu M$



Ti

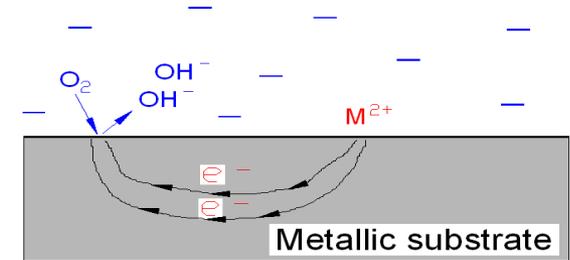
$t = 25^\circ C$



Formes de corrosion

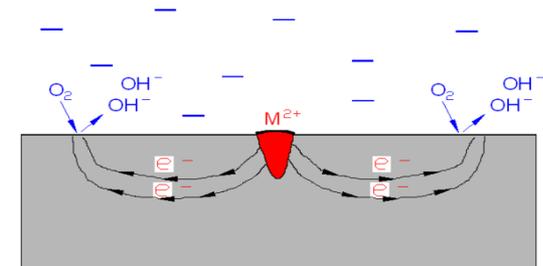
Corrosion générale (uniforme)

- S'étend sur toute la surface
- Pas très dangereuse



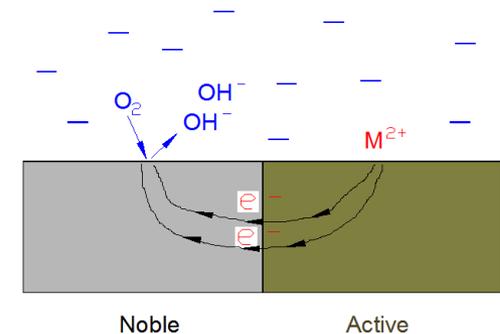
Corrosion localisée

- Locale
- Très dangereuse
- Piqures, caverneuse

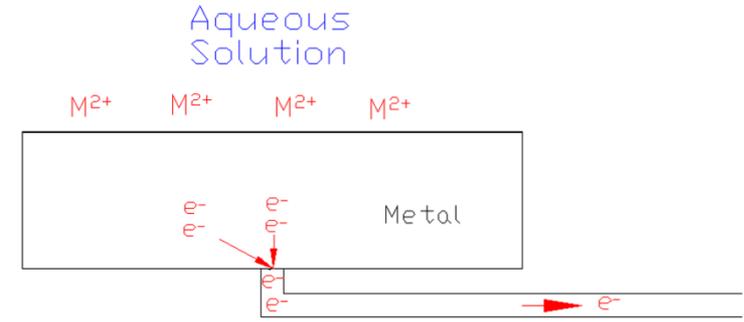
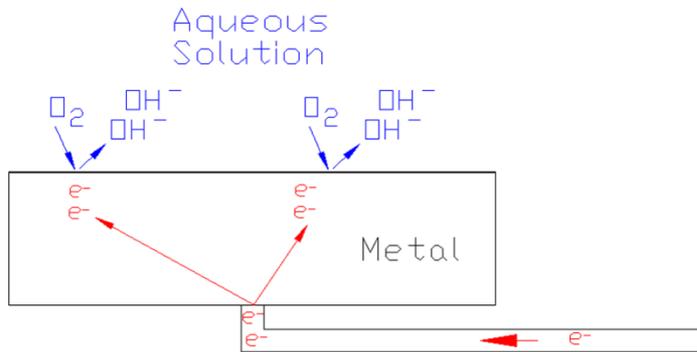


Corrosion galvanique

- Jonction des matériaux
- Affecte le métal le moins noble
- Utilisée pour protéger les structures en Acier

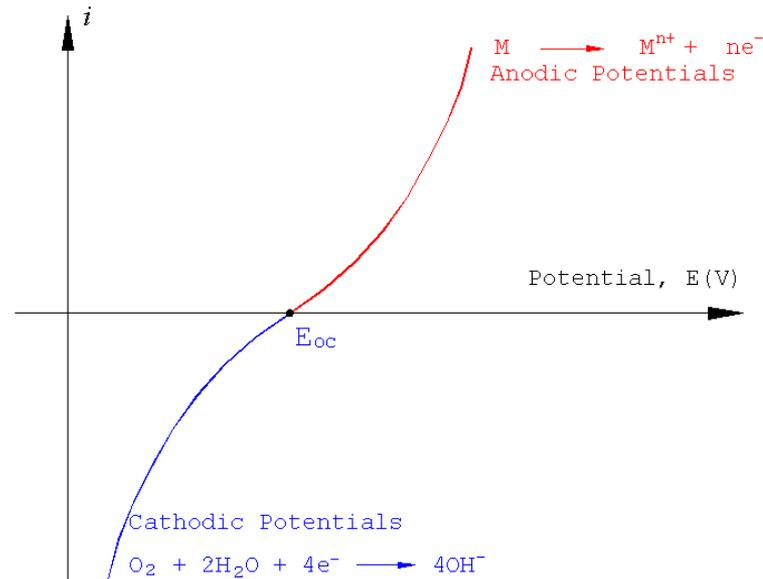


Polarisation Anodique et Cathodique

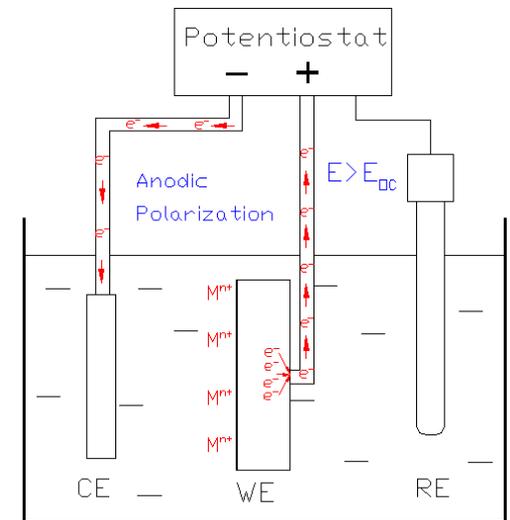
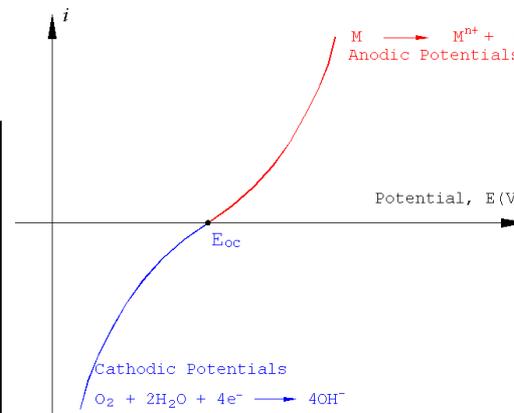
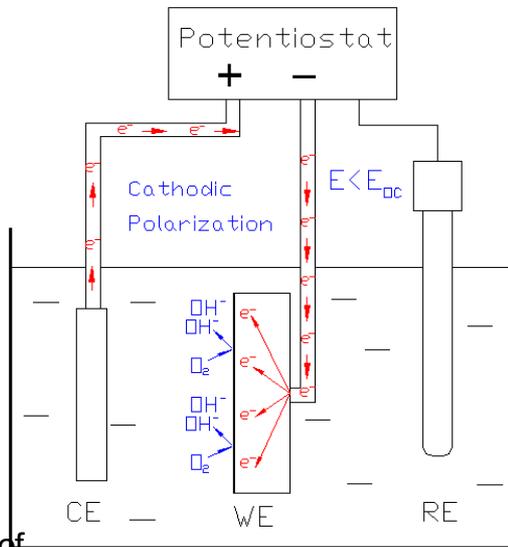
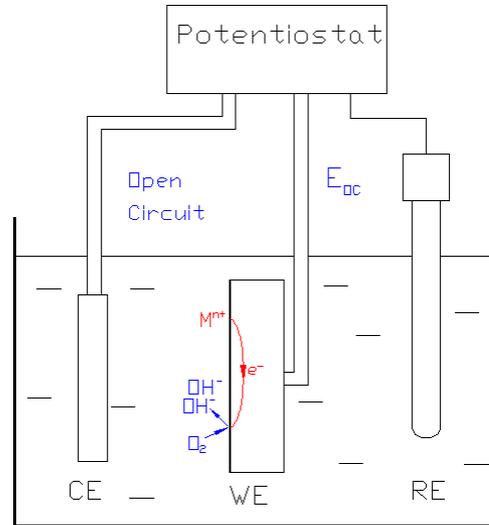


- Polarization cathodique
- Polarization negative $\eta_c = E - E_{\text{corr}}$

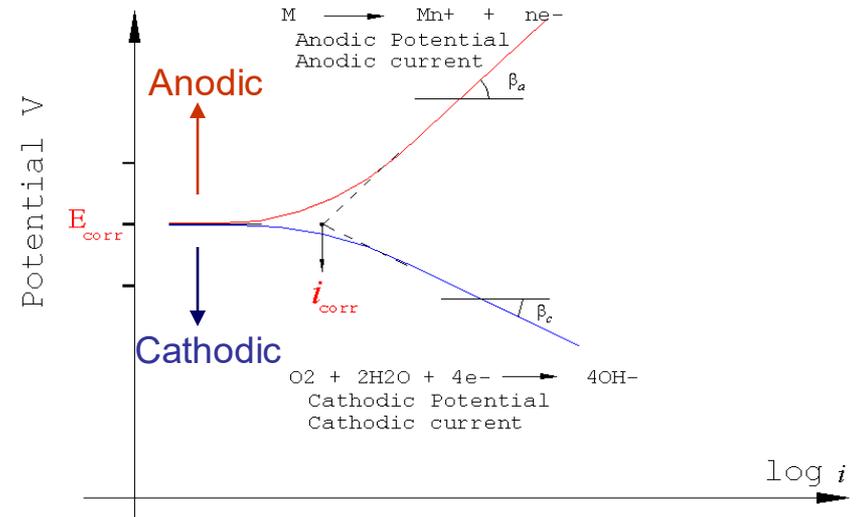
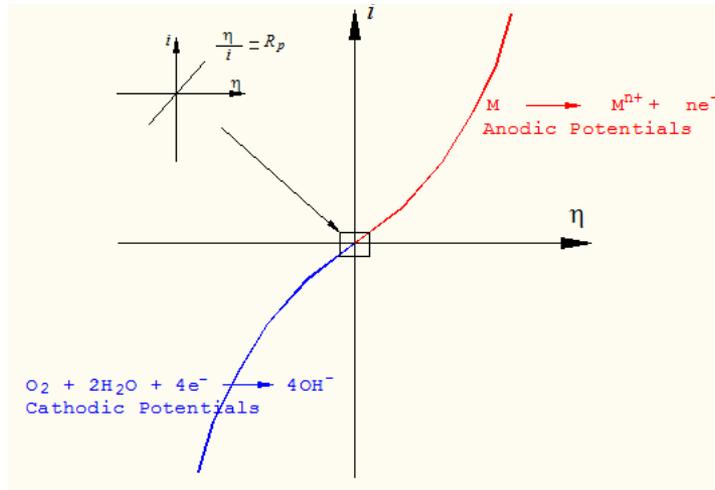
- Polarization anodique
- Polarization positive $\eta_a = E - E_{\text{corr}}$



Potentiostat et cellule à trois électrodes



Polarisation Anodique et Cathodique

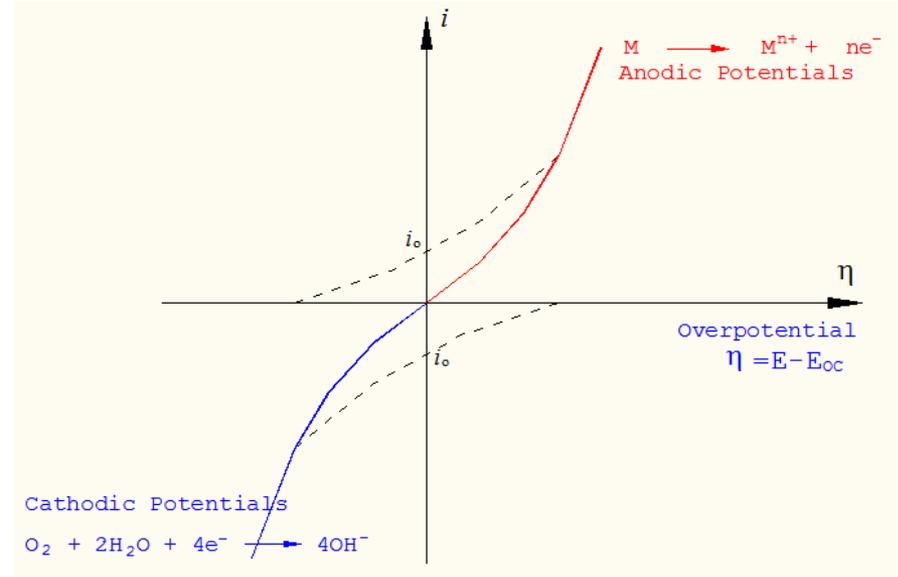
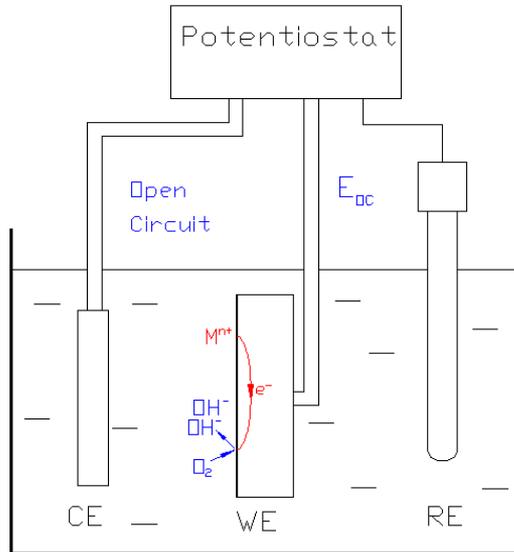


$$\eta = E - E_{corr}$$

$$\eta_a = \beta_a (\log i_a - \log i_o)$$

$$\eta_c = \beta_c (\log i_c - \log i_o)$$

$i = \text{"zero"}$



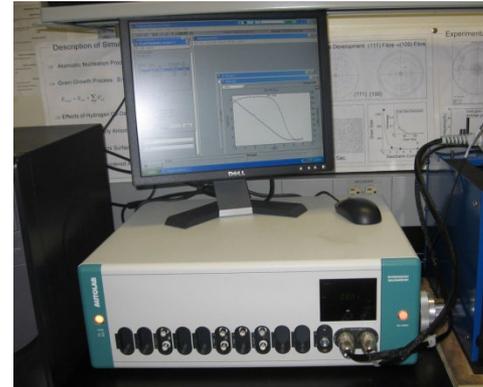


Techniques de caractérisation de la corrosion

Test au brouillard salin
(ASTM B117 – 09)

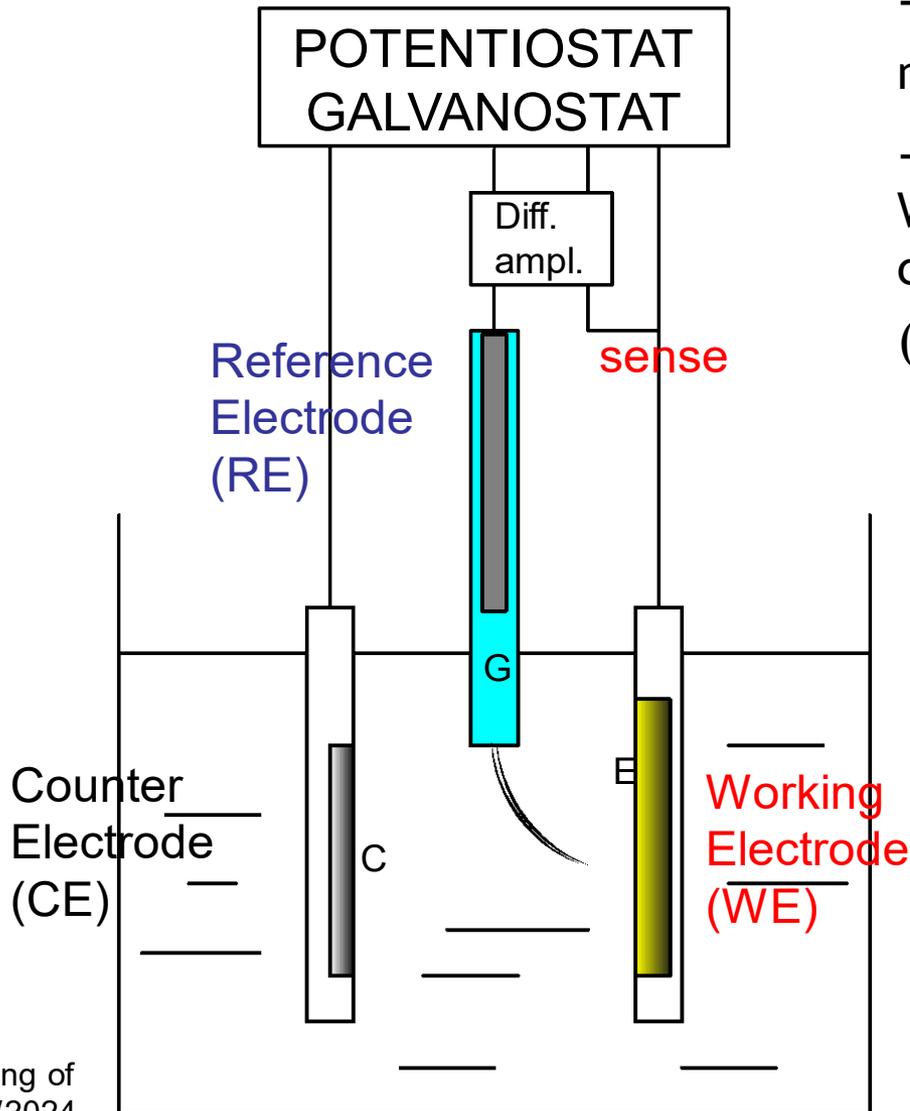


Techniques électrochimiques
DC, AC (ASTM G59, G61, G102)



Méthodes électrochimiques (DC et AC techniques)

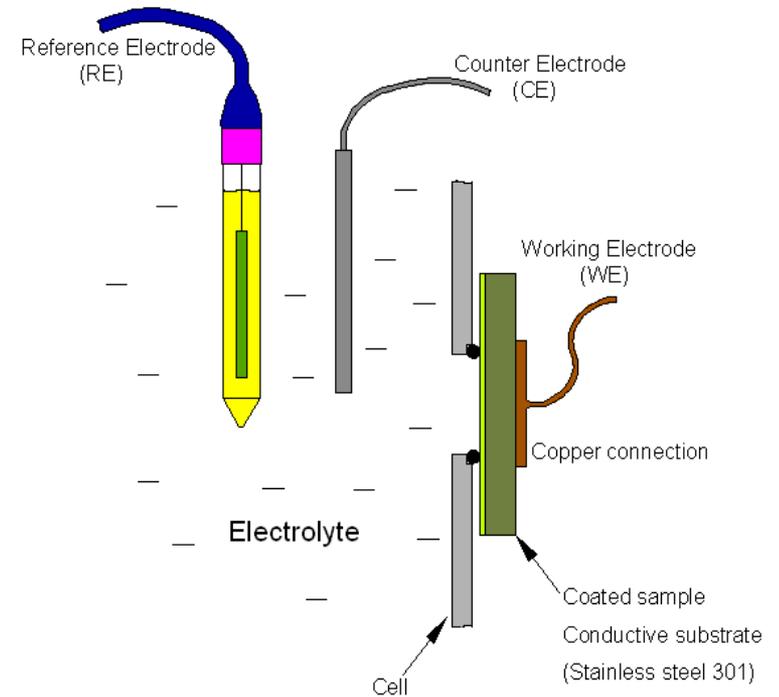
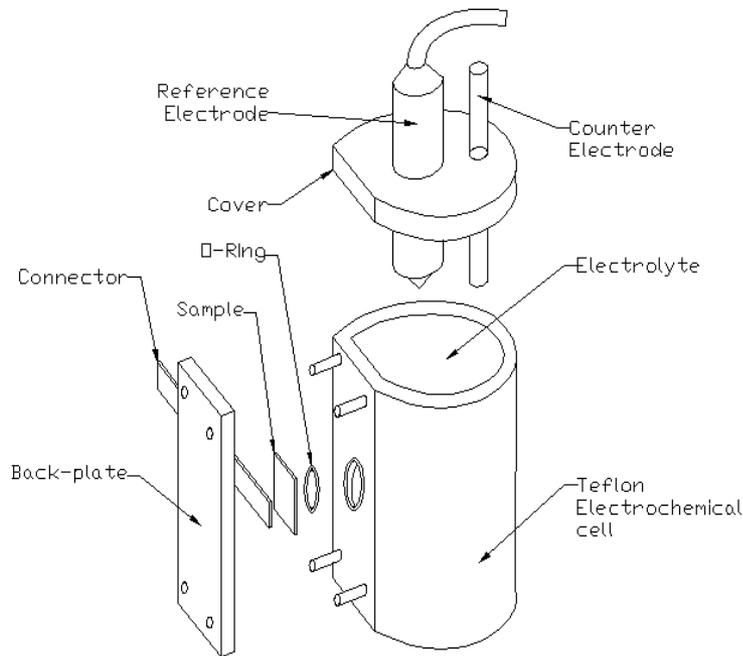
Dispositif expérimental



- Le potentiel du WE est mesurée par rapport a RE.
- Un potentiel est appliqué à WE (vs. RE) en injectant un courant entre WE et le CE (Polarisation).

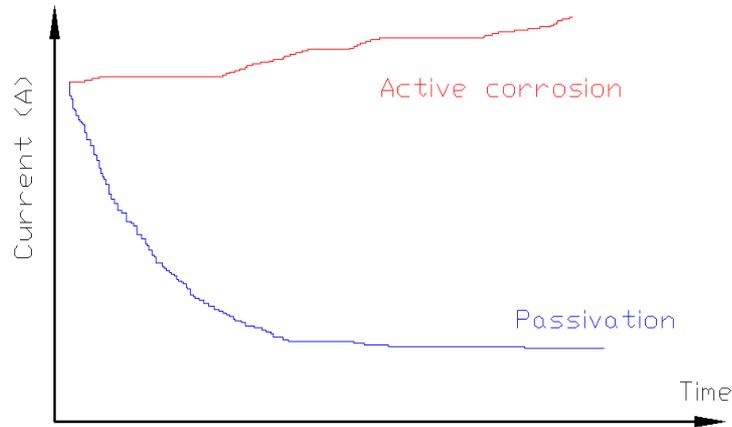


Configuration spéciale pour les échantillons avec couche protectrice

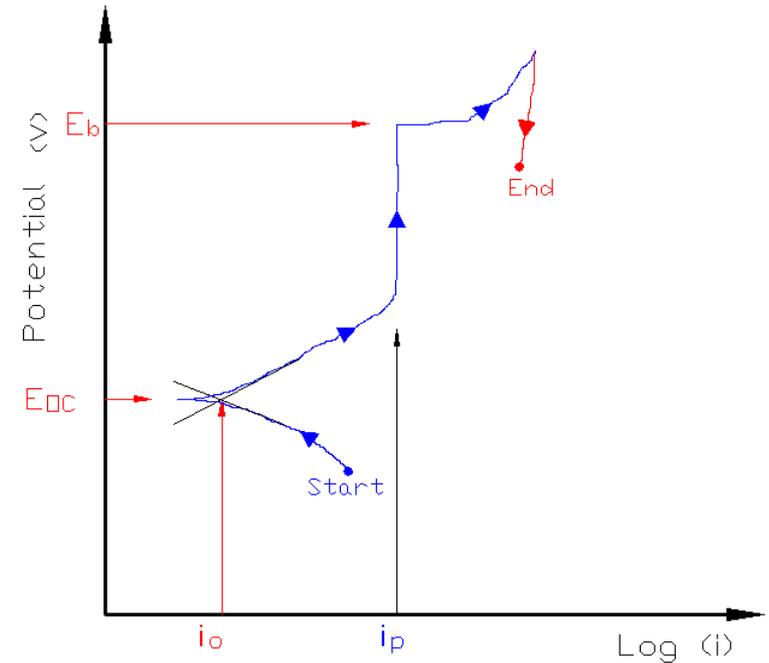


Polarisation Potentiostatique et Potentiodynamique (DC)

Polarisation Potentiostatique



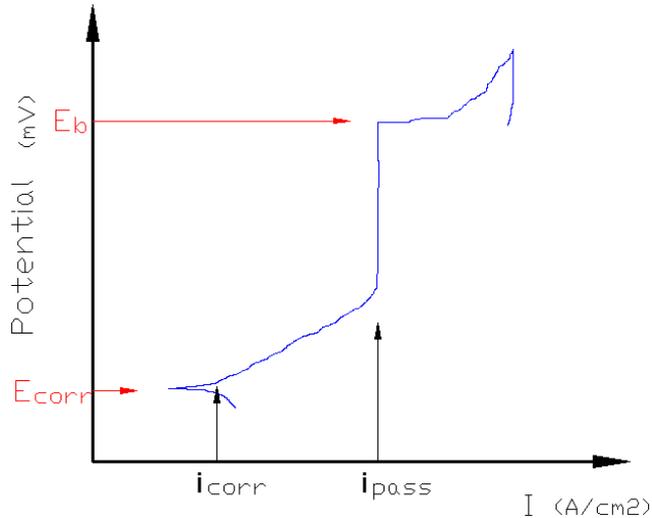
Polarisation Potentiodynamique



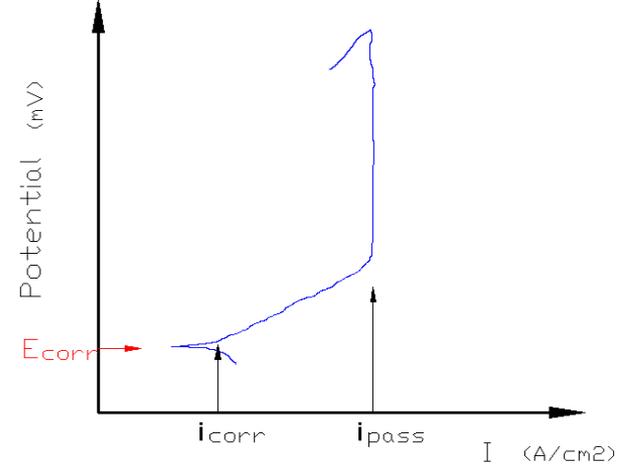
E_b , E_{oc} , i_o , i_p

Courbes de polarisation typiques

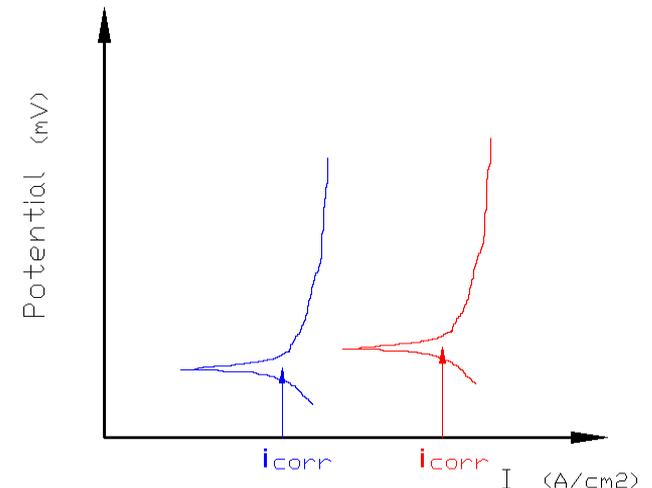
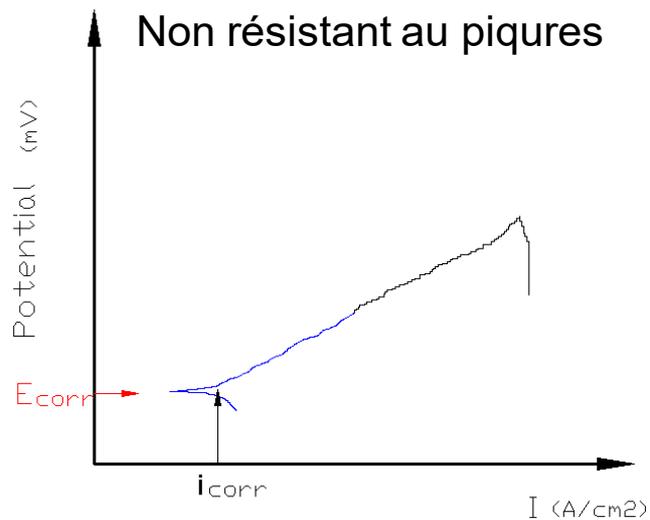
Susceptible au piques



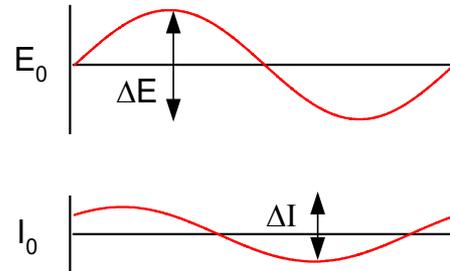
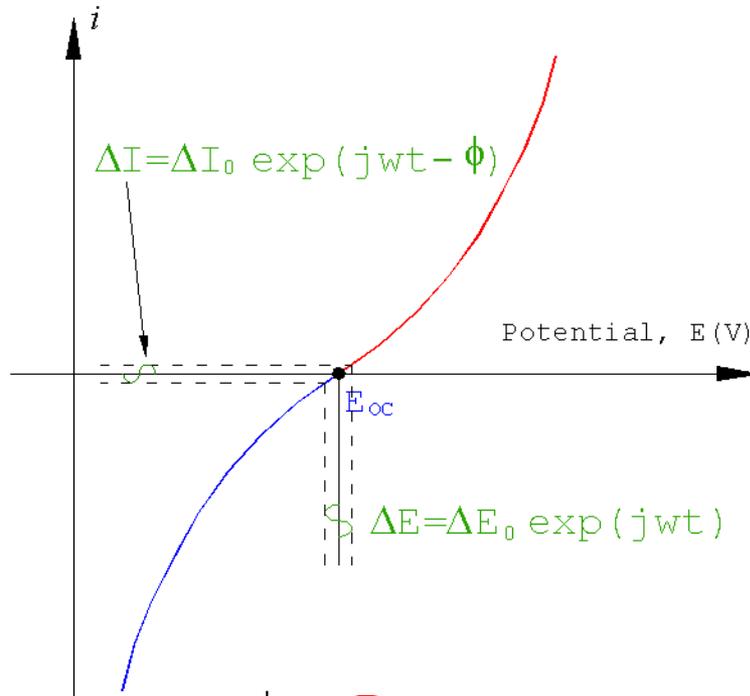
Non Susceptible au piques



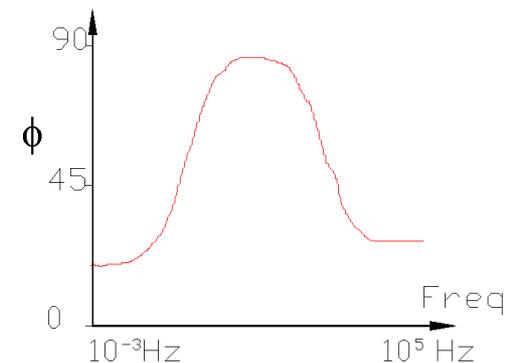
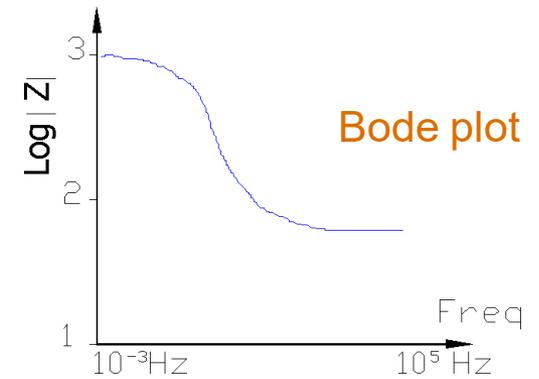
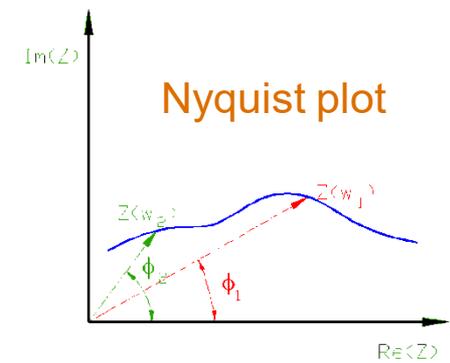
Non résistant au piques



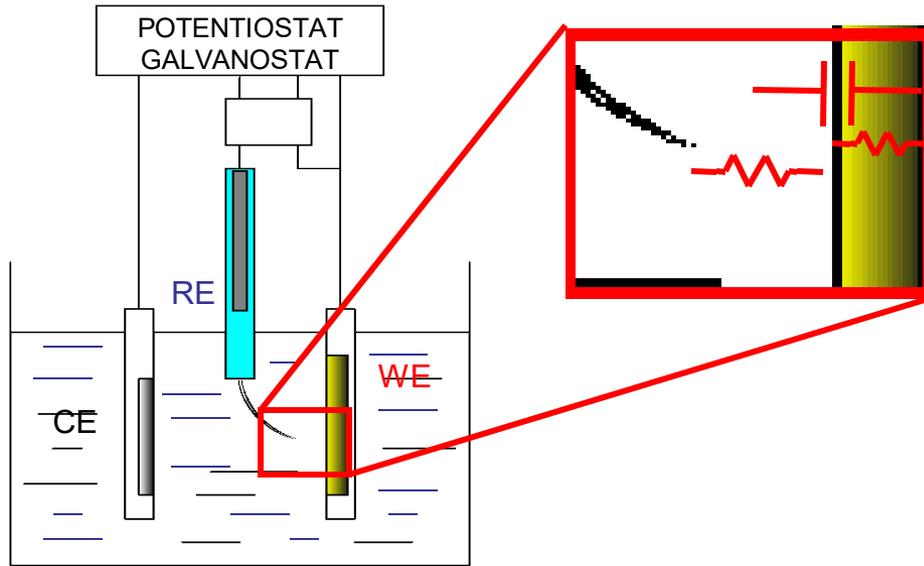
Spectroscopie d'impédance électrochimique (AC)



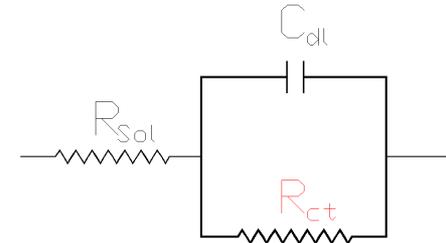
$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E_0}{\Delta I_0} \exp(j\phi) = Z_0 (\cos\phi + j \sin\phi)$$



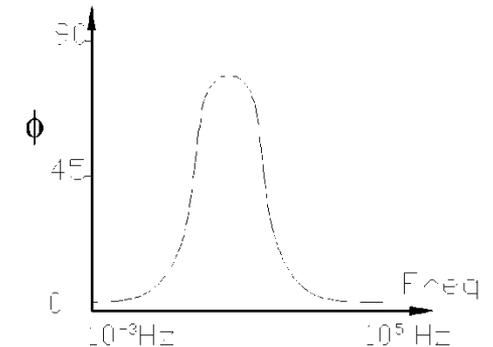
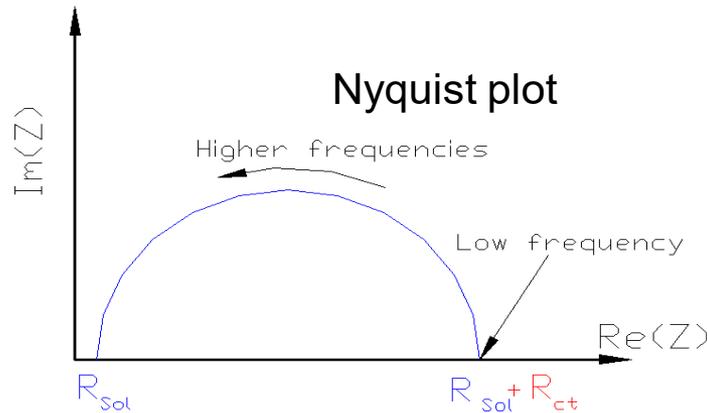
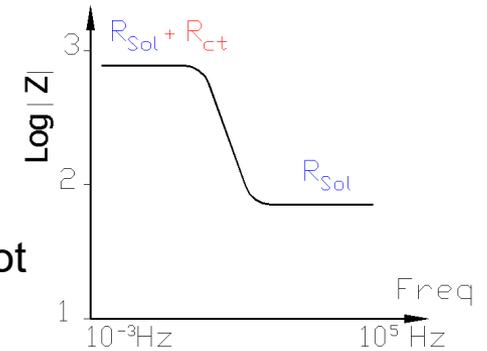
Simulation des spectres d'impédance



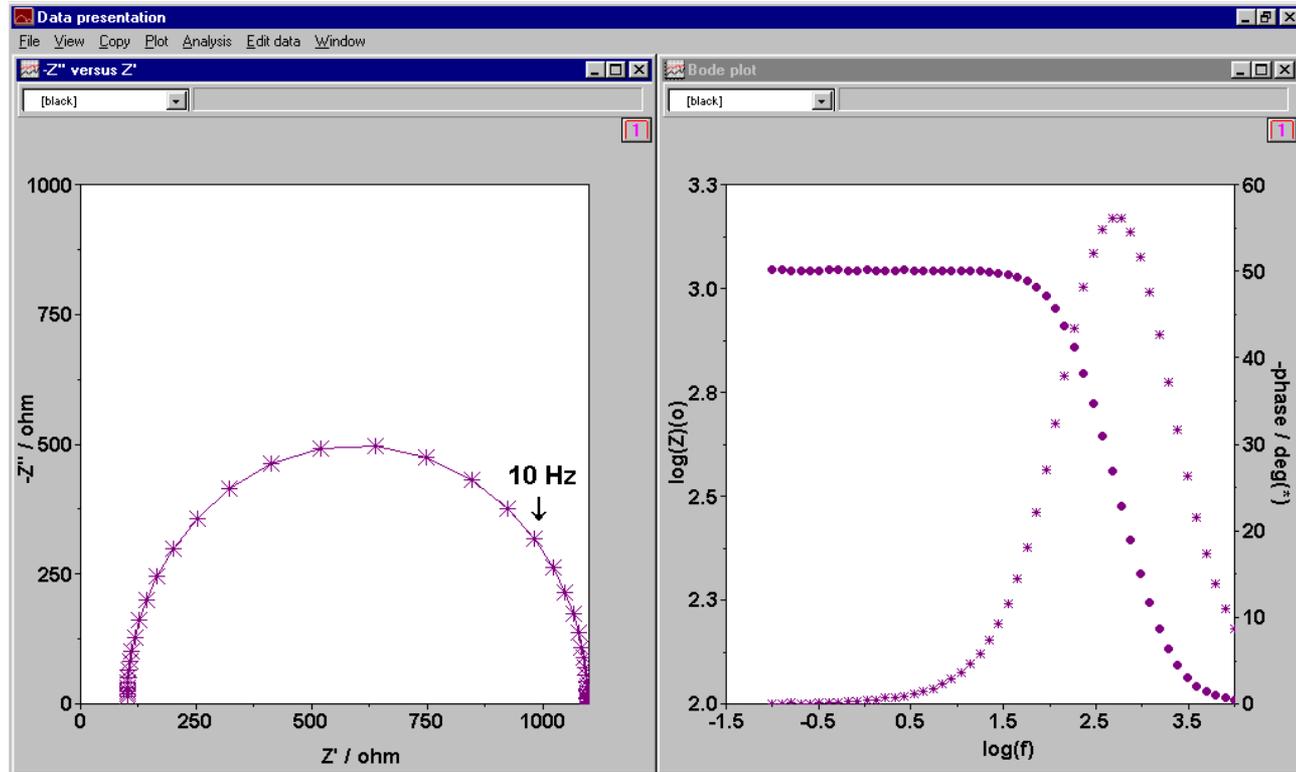
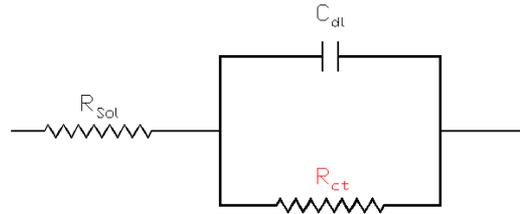
Randle circuit



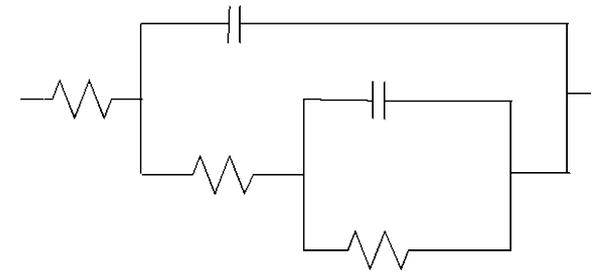
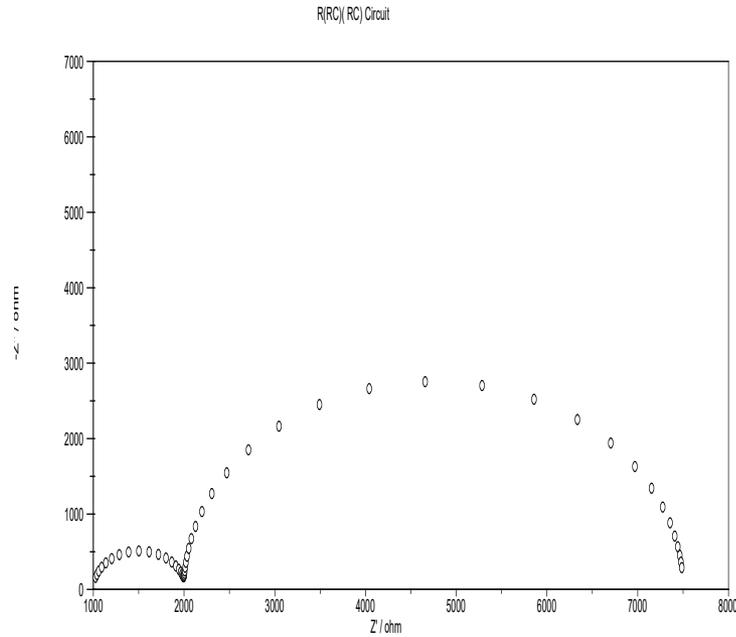
Bode plot



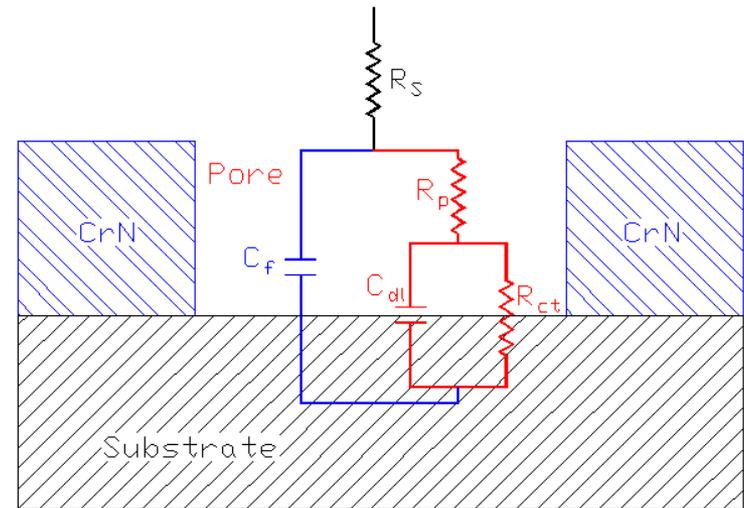
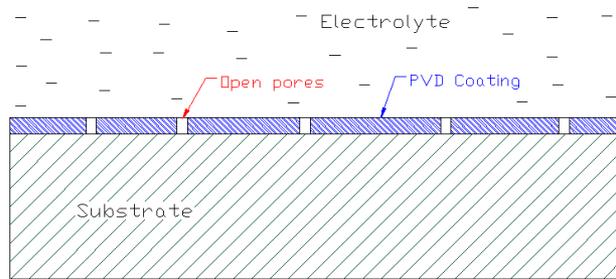
Simulation des spectres d'impédance



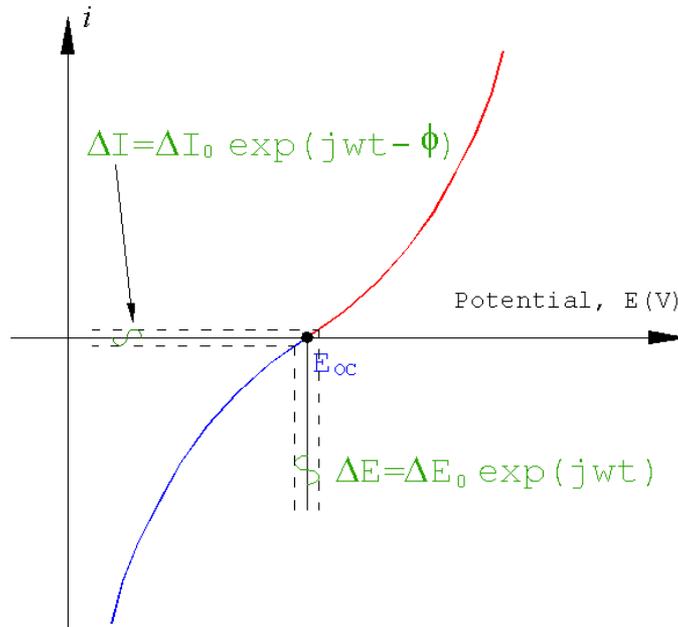
Spectre EIS à deux constantes du temps



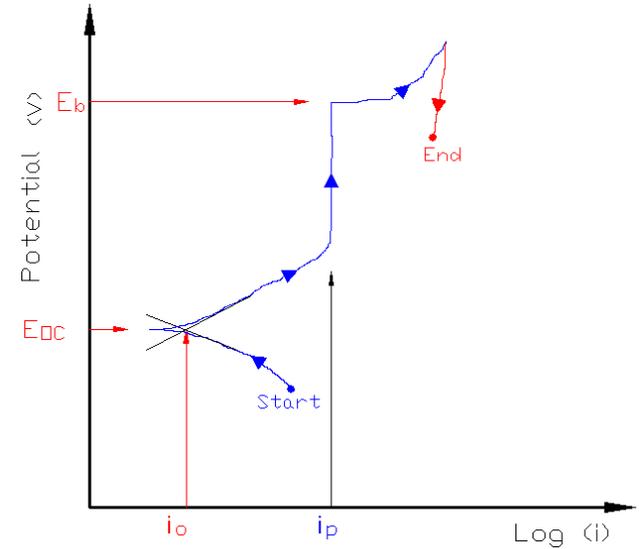
Spectre d'impédance d'un substrat métallique revêtu avec une couche protectrice



En résumé



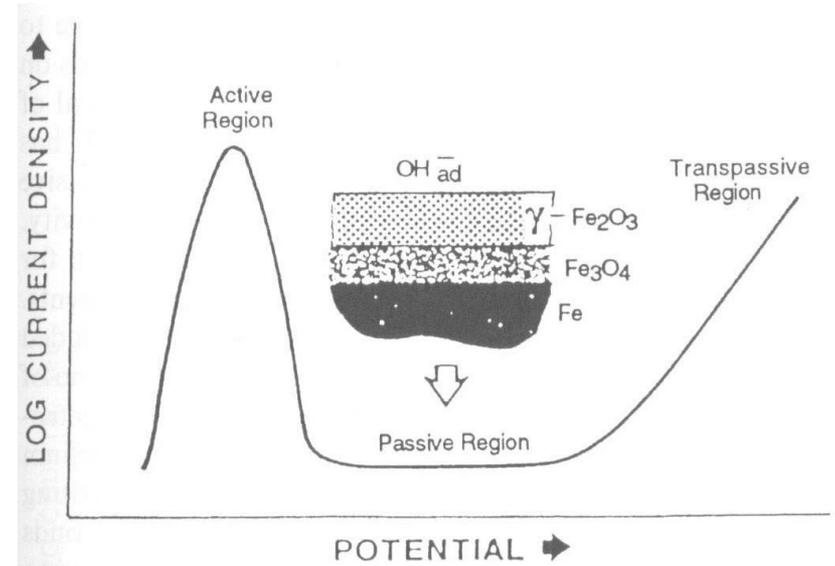
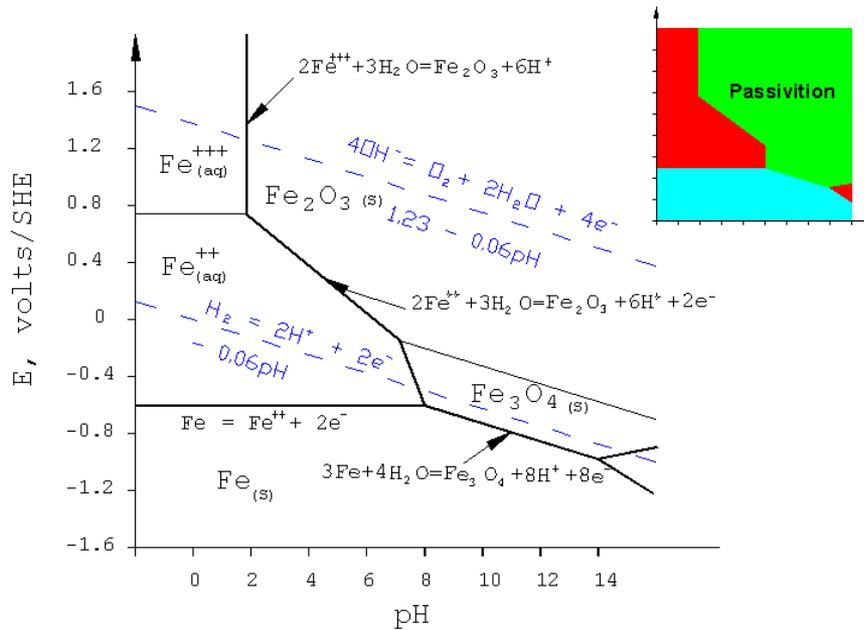
AC technique



DC technique

Passivation

La passivation est le résultat de la formation d'une couche mince, oxydée, protectrice sur une surface métallique dans un milieu corrosif

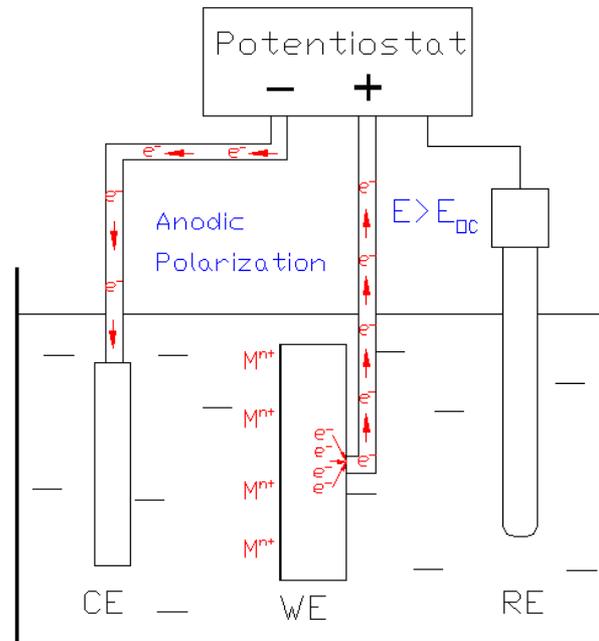




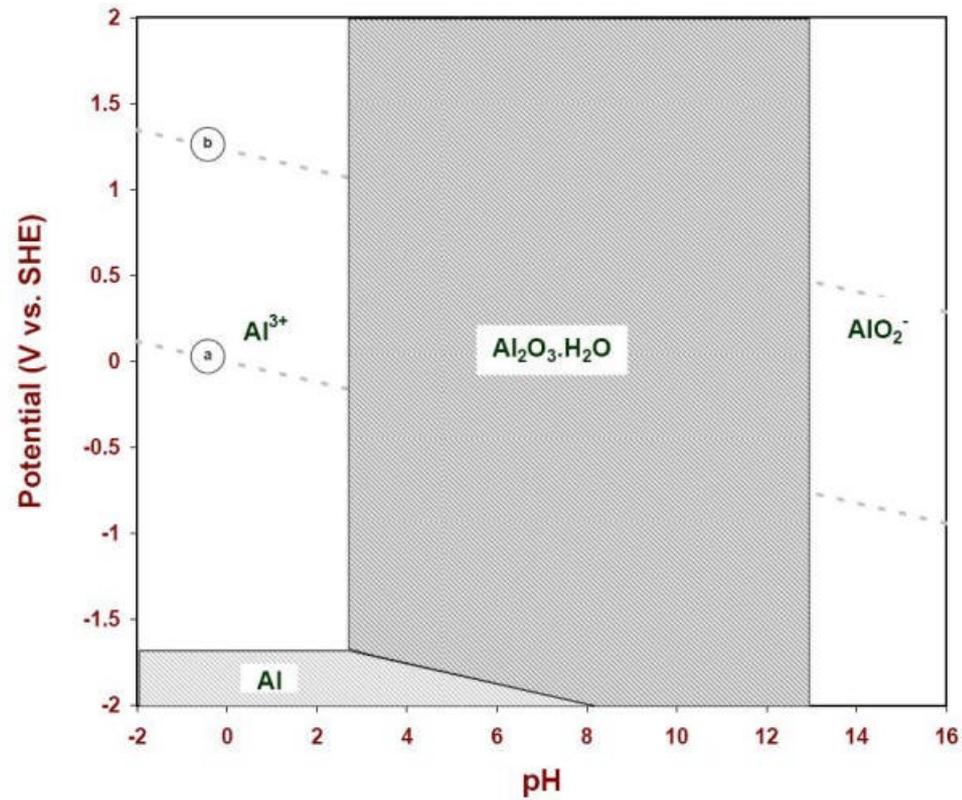
Anodisation

L'anodisation est un procédé de passivation électrolytique utilisé pour augmenter l'épaisseur de la couche d'oxyde des matériaux passifs.

Le procédé est appelé "anodisation" parce que les pièces traitées constituent l'anode dans le circuit électrochimique.



Aluminium





Anodisation

Anodisation de l'Aluminium

- Potentiel d'anodisation: up to 300 V
- Épaisseur de la couche d'oxyde: jusqu'à 150 microns
- Solutions utilisées: Acide chromique, acide sulfurique ou acide phosphorique
- Offre une plus grande protection contre la corrosion et même contre l'usure

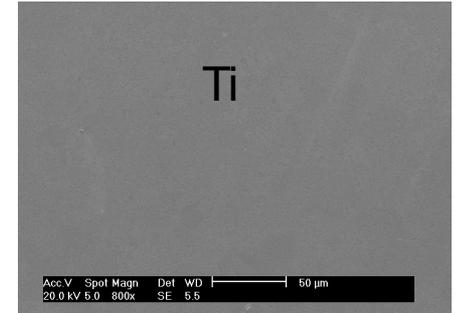
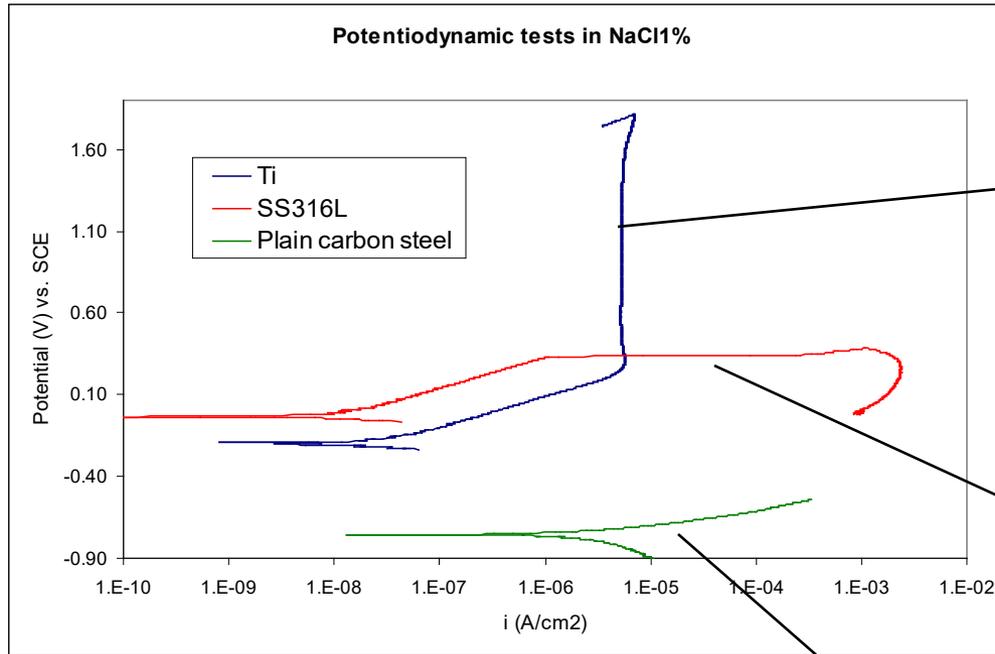
Anodisation du Titane

- Potentiel d'anodisation: jusqu'à 110 V
- Épaisseur de la couche d'oxyde: jusqu'à 300 nm
- Solutions utilisées: Acide phosphorique, TriSodium Phosphate
- Offre une plus grande protection contre la corrosion (mais pas contre l'usure).
- Très utilisé pour changer la couleur du métal sans colorant (phénomène d'interférence).



Résistance à la corrosion des substrats métalliques: Acier doux, Acier inoxydable SS316 et Ti-6Al-4V en milieu aqueux contenant NaCl 1%

Courbes de polarisation potentiodynamique (NaCl 1%)



	SS316L	Ti	Plain carbon steel
Corrosion current	10^{-8} A/cm^2	$2 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$	$2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$
Pitting Potential	0.36 V	>>>	<<<

LC steel

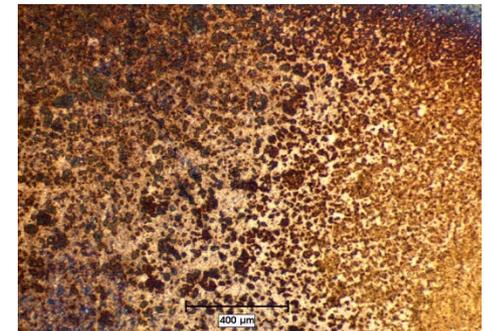
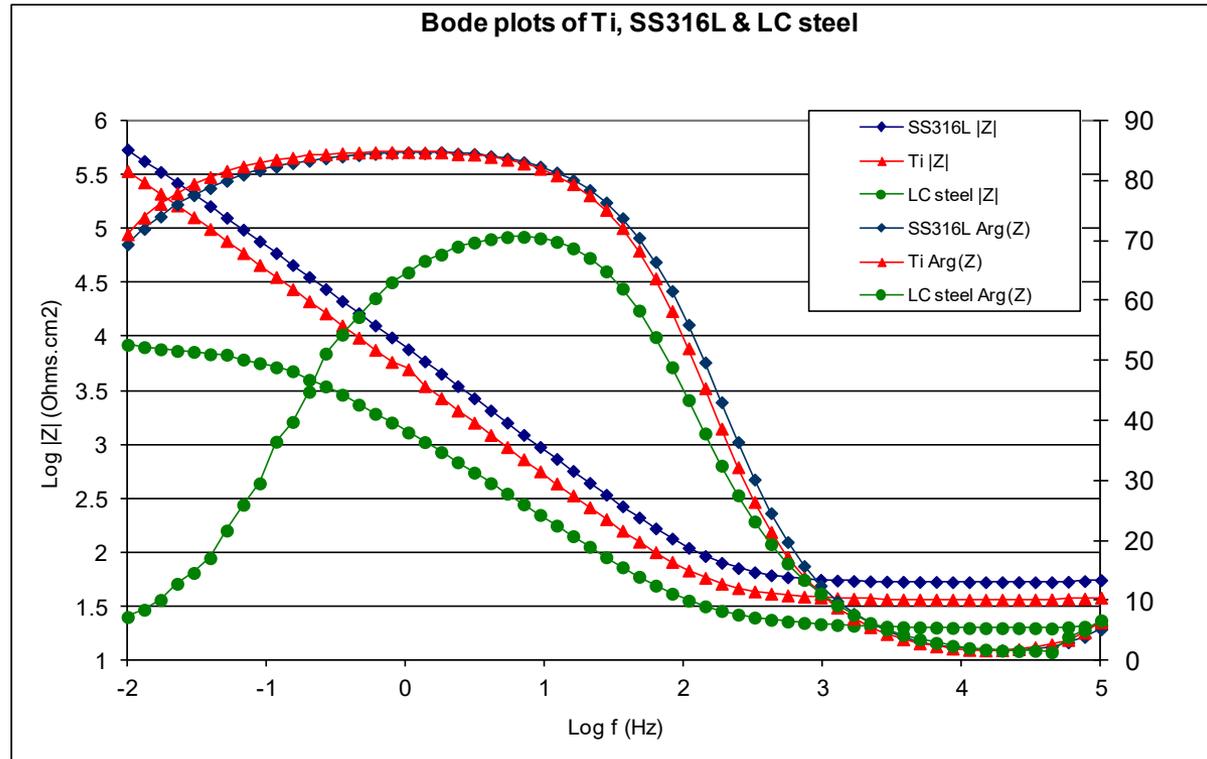
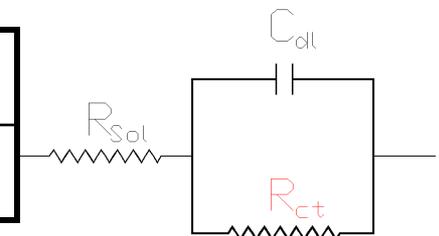


Diagramme d'impédance



	SS316L	CP Ti	Plain carbon steel
Resistance to charge transfer, R_{ct}	1.7 MOhm.cm ²	1.3 MOhm.cm ²	8 KOhm.cm ²



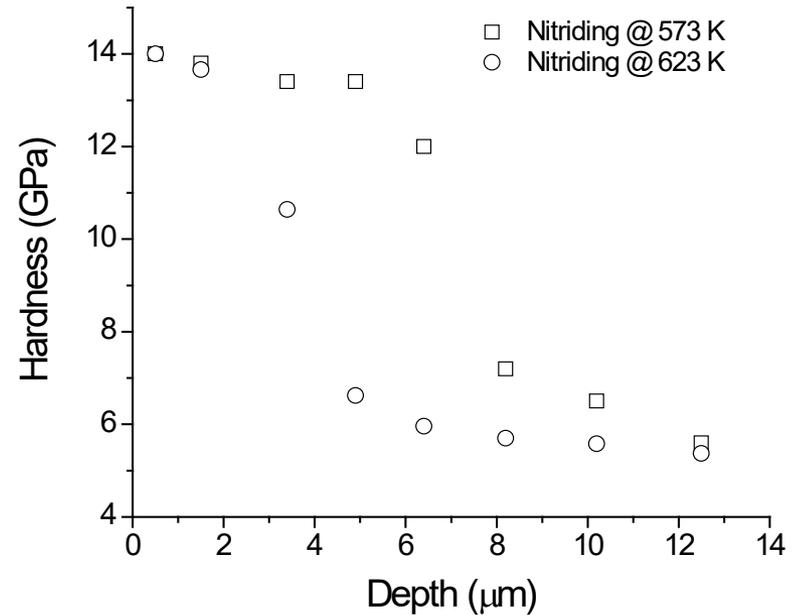
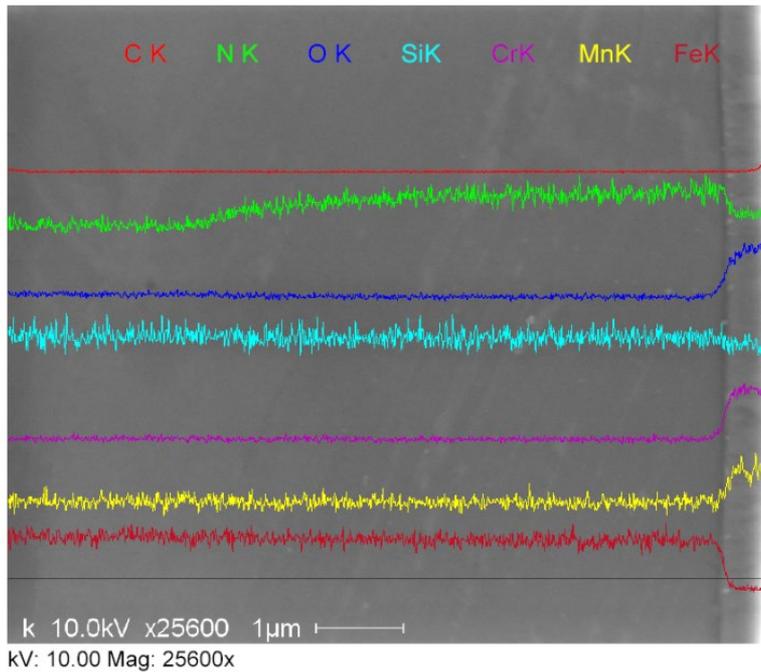
Nitruration des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables (série 3xx en particulier) et le Titane sont très connus pour leur résistance à la corrosion. Cependant, leur résistance à l'usure est très faible.

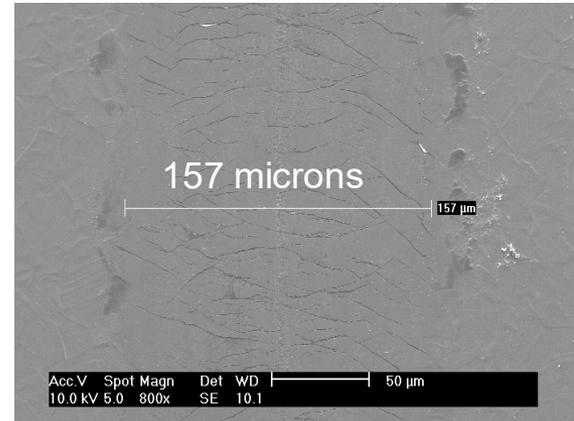
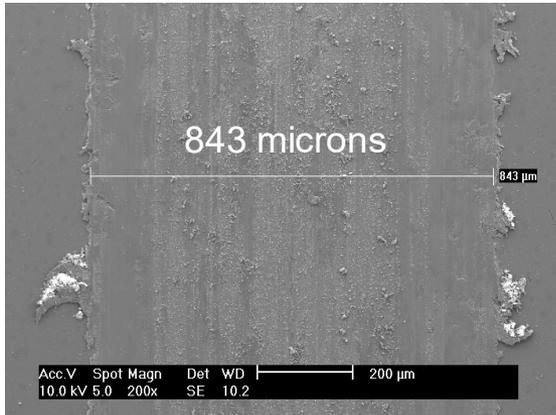
Le procédé de nitruration a pour but d'augmenter la dureté de surface pour avoir de bonnes propriétés tribologiques.

Une des techniques de nitruration consiste à placer les substrats métalliques dans un plasma d'azote (plasma nitriding) pour faire diffuser l'azote dans la matrice métallique.

Propriétés mécaniques de SS301 nitruré

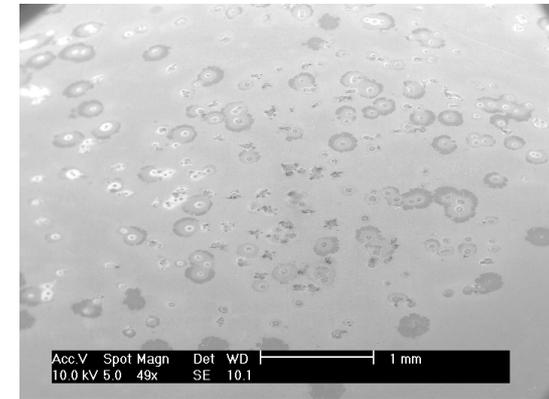
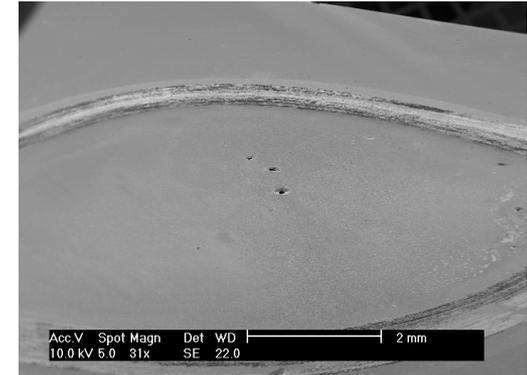
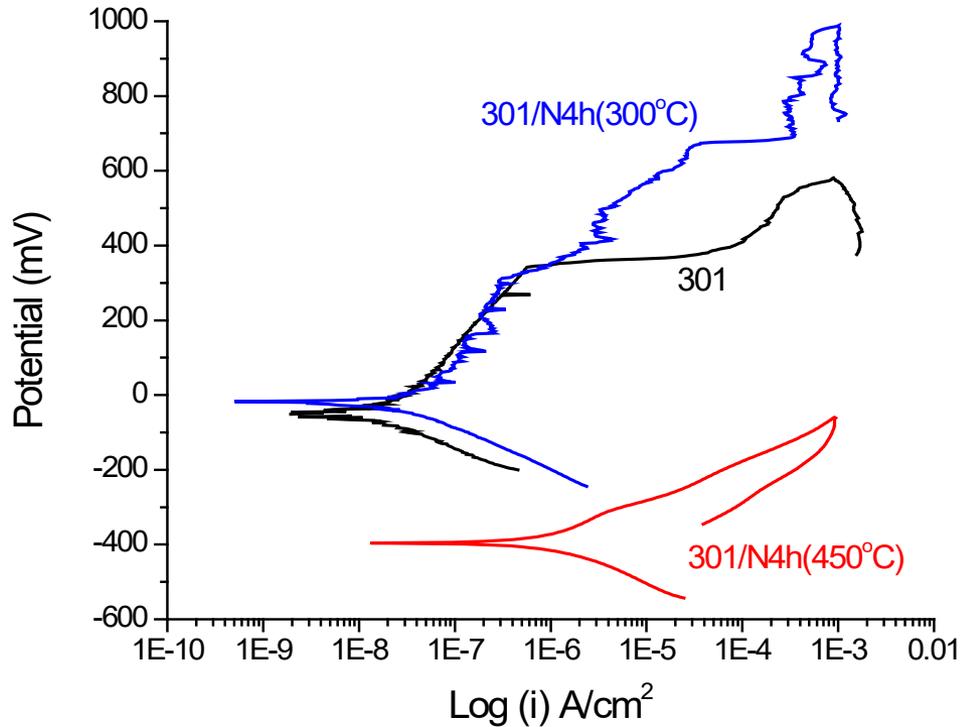


Propriétés tribologiques de SS301 nitruré

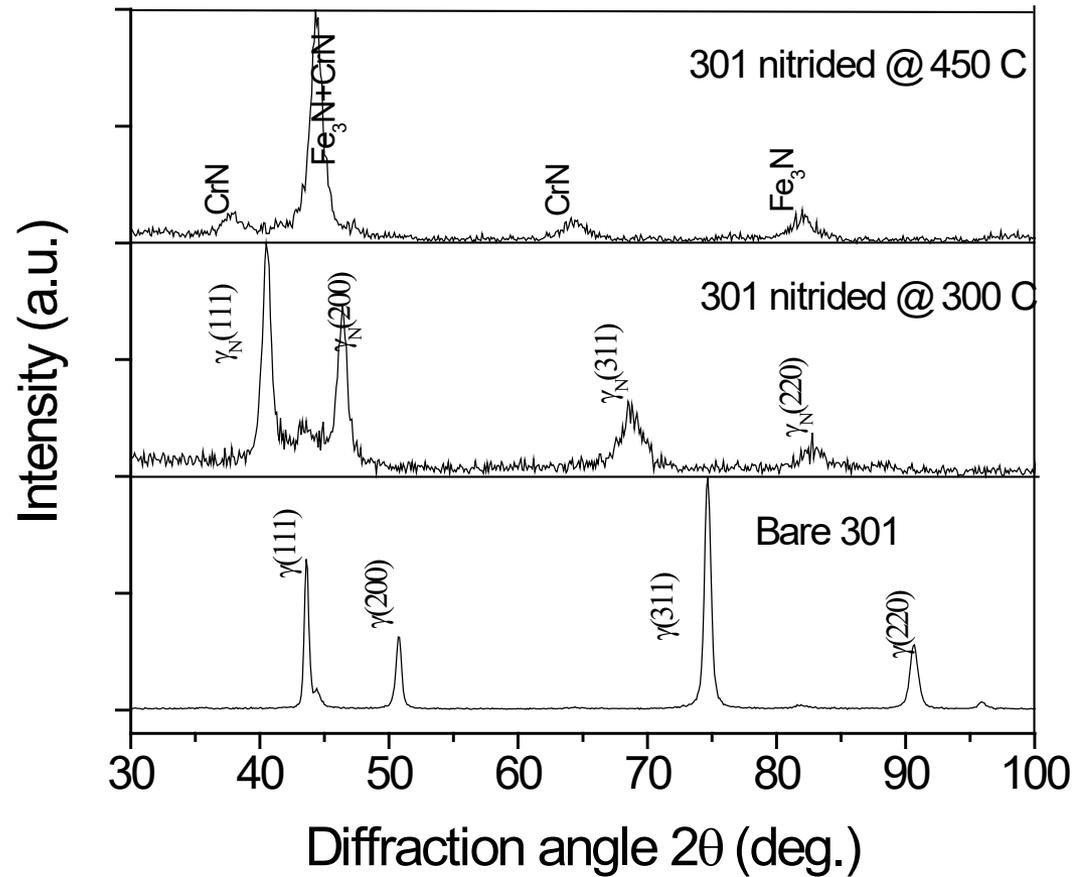


Normal load	Material loss $\times 10^5 \mu\text{m}^3$ (σ)		Wear track depth μm (σ)	
	SS	SS/N4h	SS	SS/N4h
9 N	930 (14.8)	6.6 (0.4)	16.2 (1.3)	0.82 (0.04)
22 N	1620 (49.5)	23.8 (2.1)	28.7 (1.6)	1.91 (0.15)

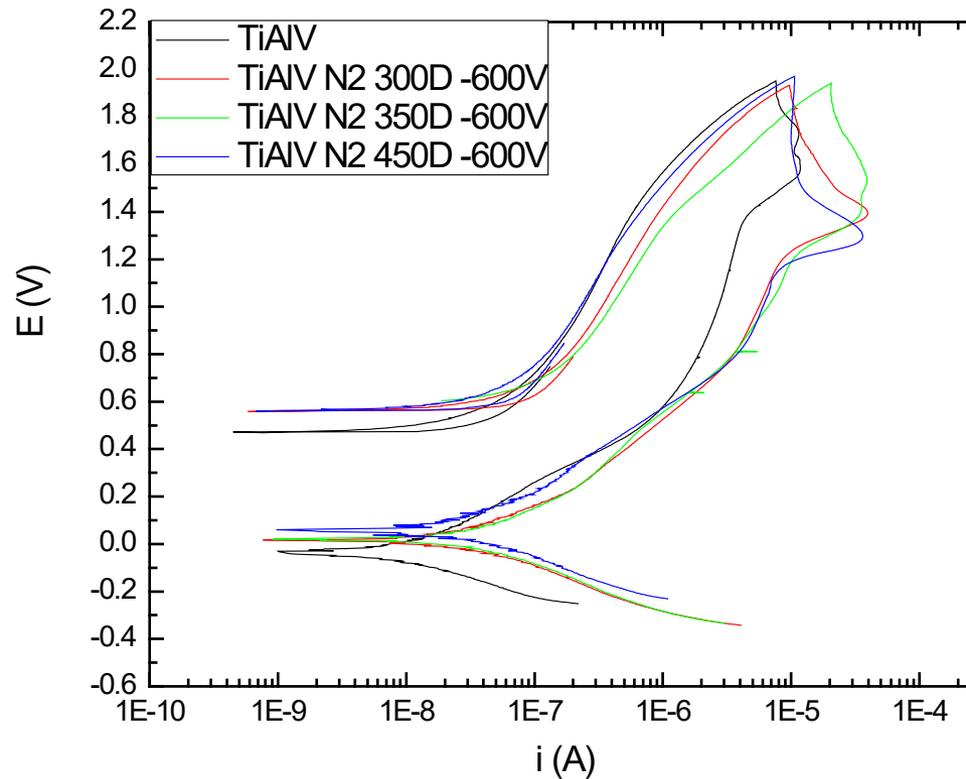
Comportement en corrosion de l'acier 301 nitrure en milieu NaCl 1%



Diffraction des rayons-X

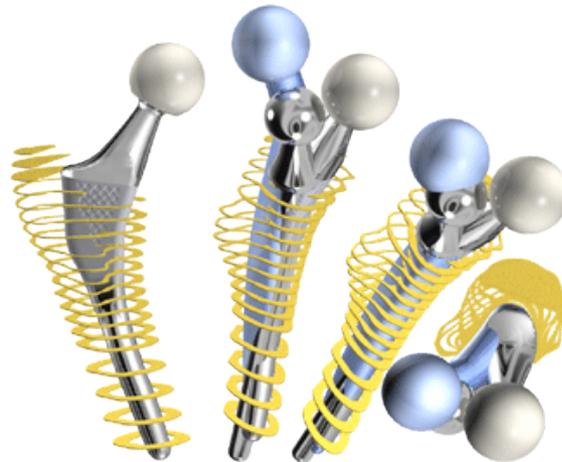


Resistance à la corrosion du Ti6Al4V après nitruration



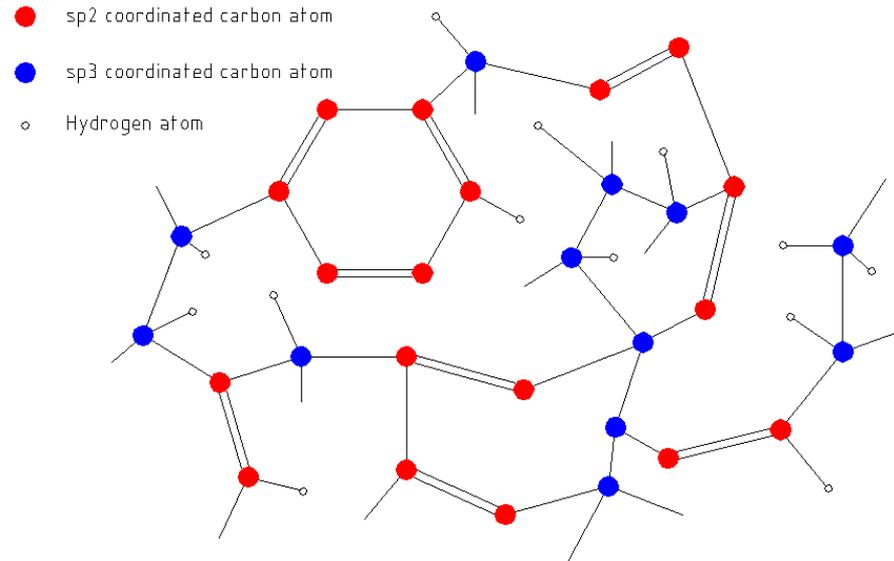


Couches de DLC (Diamond Like Carbon) pour application biomédicales





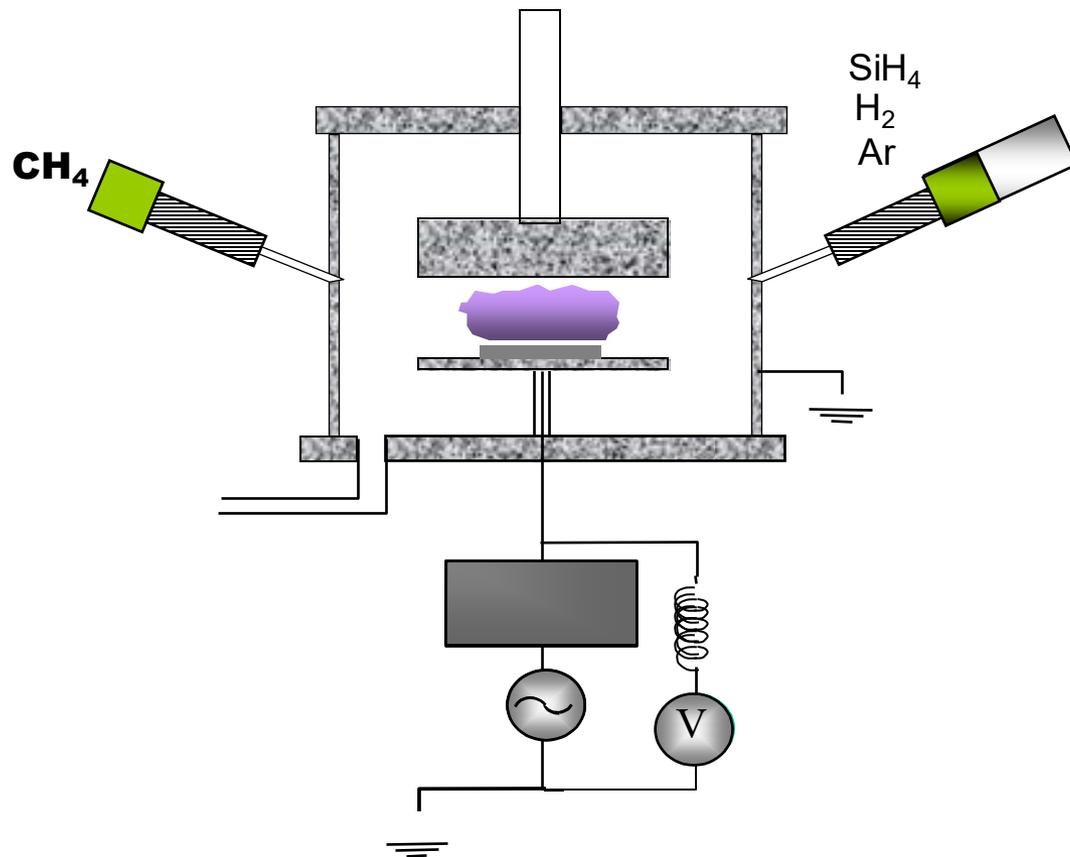
DLC (Diamond Like Carbon)



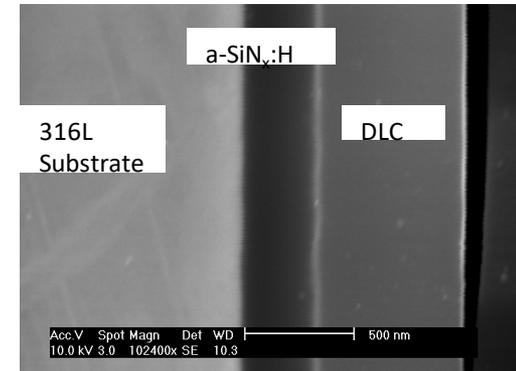
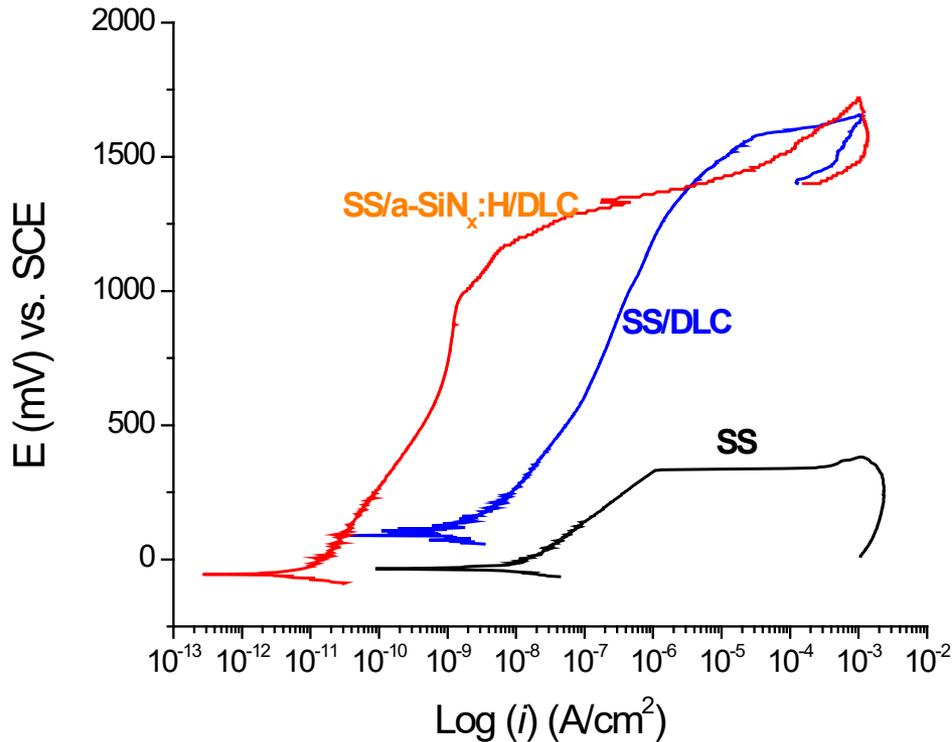
- Le DLC est un matériau amorphe composé de carbone et hydrogène.
- Caractérisé par le rapport sp³/sp²
- Dureté élevée (20 GPa)
- Biocompatible

Technique de dépôt

Dépôt sous vide: PECVD ou PVD

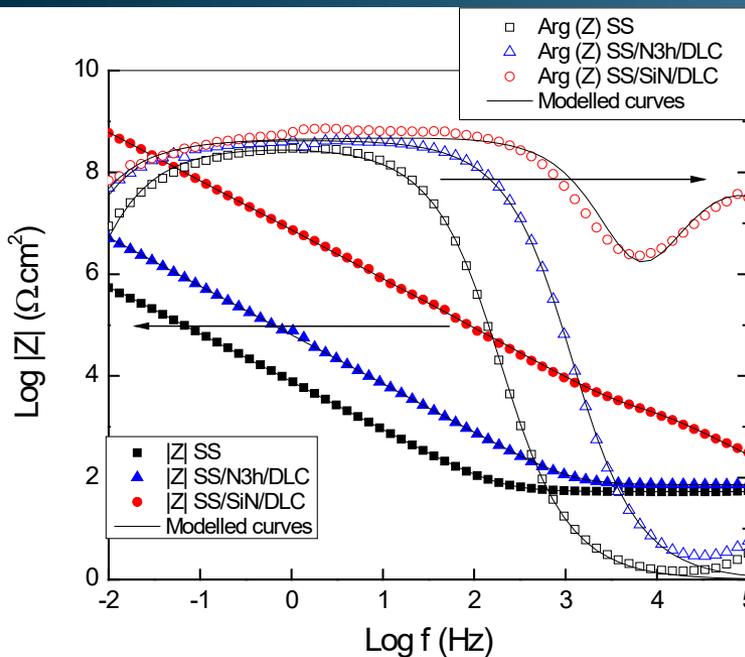


Courbes de polarisation des dépôts DLC

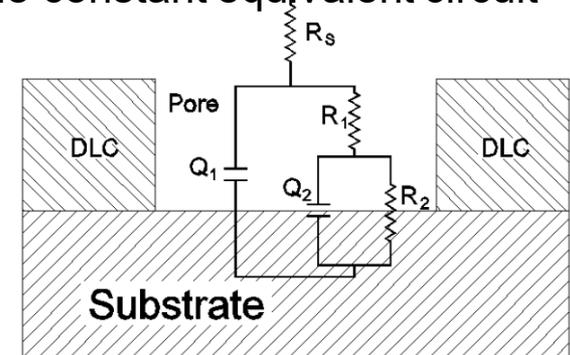


	SS316L	SS/N 3h/DLC	SS/SiN/DLC
Corrosion current, i_{corr}	10^{-8} A/cm ²	10^{-9} A/cm ²	10^{-11} A/cm ²
Breakdown potential, E_b	360 mV	~1400 mV	~1400 mV

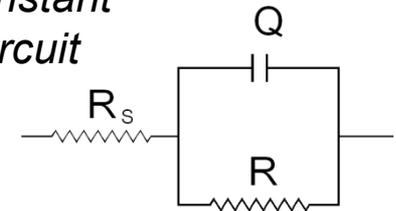
Spectre d'impédance de DLC (après 1 heure d'immersion)



Two-time constant equivalent circuit



One-time constant equivalent circuit



Sample	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1 (Y_0) (F/cm^2)	Q_1 (n)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_2 (Y_0) (F/cm^2)	Q_2 (n)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
SS	53				0.22×10^{-4}	0.94	1.81×10^6
SS/N3h/DLC	60				0.26×10^{-5}	0.96	27.5×10^6
SS/SiN/DLC	35	0.16×10^{-7}	0.93	20.3×10^3	0.14×10^{-7}	0.99	5.76×10^9

Résumé (Corrosion)

- La corrosion est un phénomène électrochimique impliquant deux réactions anodique et cathodique sur une surface d'un métal dans un milieu liquide conducteur.
- Les méthodes électrochimiques (AC et DC) sont utilisées pour évaluer la résistance des matériaux à la corrosion. La polarisation potentiodynamique nous permet d'obtenir i_o , i_p , E_b , et E_{corr} . La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de modéliser l'interface électrode/électrolyte et de le quantifier en utilisant des circuit électriques équivalents.
- L'anodisation est un procédé de passivation électrolytique utilisé pour augmenter l'épaisseur de la couche d'oxyde des matériaux passifs et par conséquent améliorer la résistance à la corrosion.
- Le système multicouches SiN/DLC est très efficace pour les applications biomédicales; la couche SiN permet de réduire la dissolution des ions et la couche DLC assure de bonnes propriétés tribologiques.
- XRD nous a permis de comprendre la raison de la détérioration des propriétés de corrosion de l'acier 301 après nitruration.
- Les aciers inoxydables sont susceptibles à la corrosion localisée dans les solutions contenant l'ion Cl^- , tandis que les alliages de titane sont beaucoup plus résistants à cette forme de corrosion.

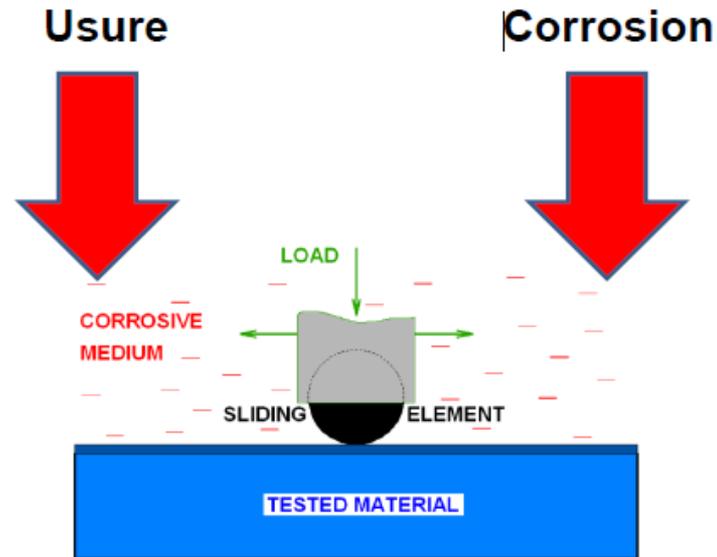


POLYTECHNIQUE
MONTRÉAL

UNIVERSITÉ
D'INGÉNIÉRIE

Tribocorrosion

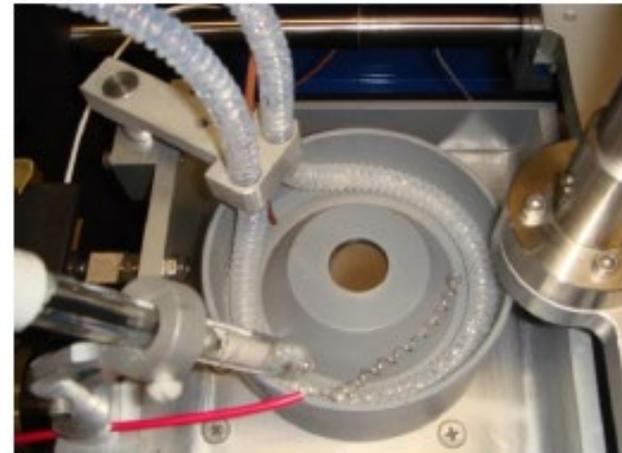
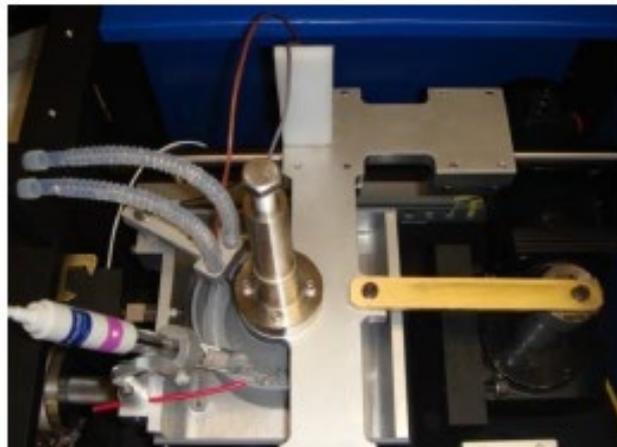
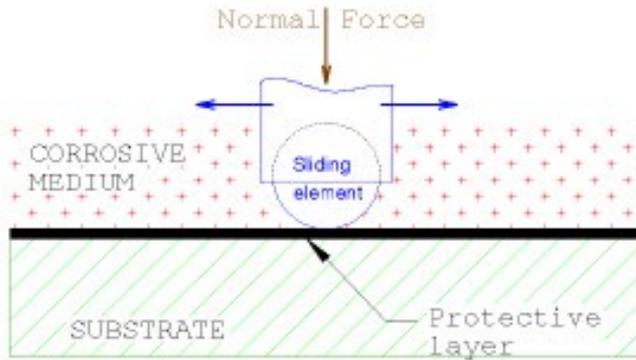
Tribologie et corrosion



Tribo-corrosion est un terme utilisée pour définir la dégradation des matériaux qui résulte de l'effet combiné de l'usure et la corrosion.

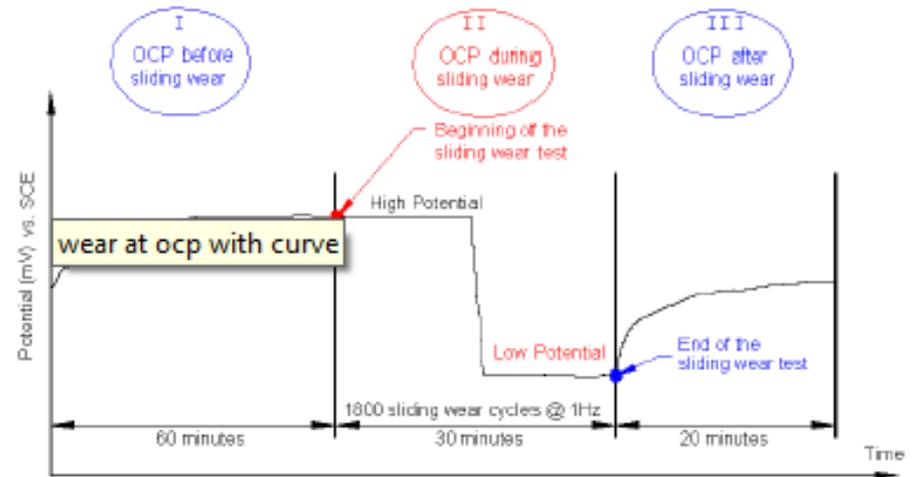


Instrument pour la tribocorrosion

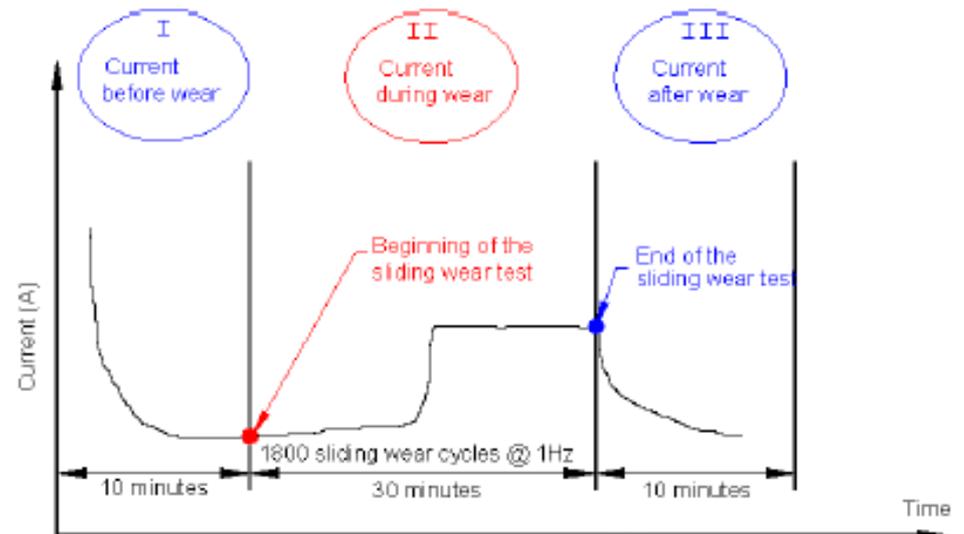


Tests de tribocorrosion

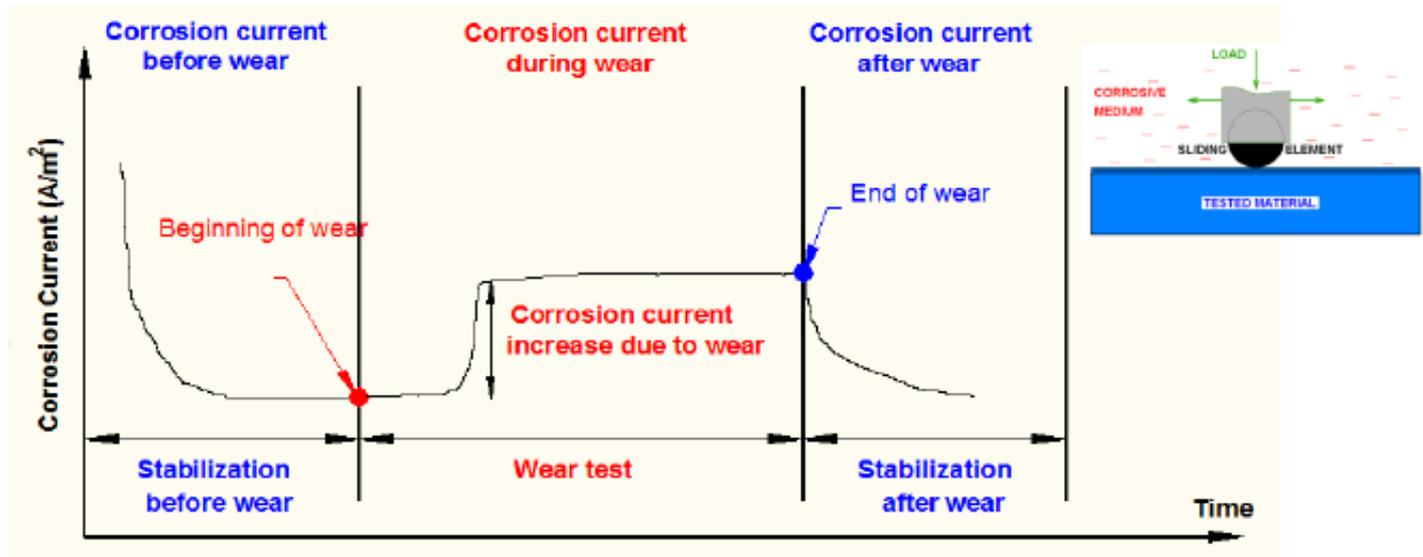
Usure sous potentiel
libre de corrosion



Usure sous corrosion
contrôlée (potentiel fixe)



Test de tribocorrosion sous potentiel contrôlé

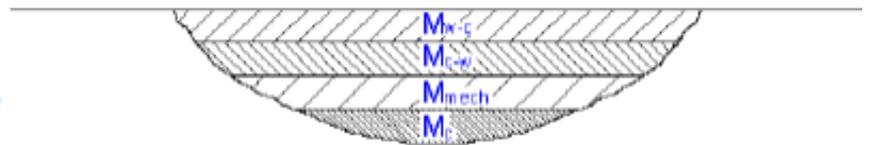


Usure sous potentiel anodique, M_{tot} est donnée par:

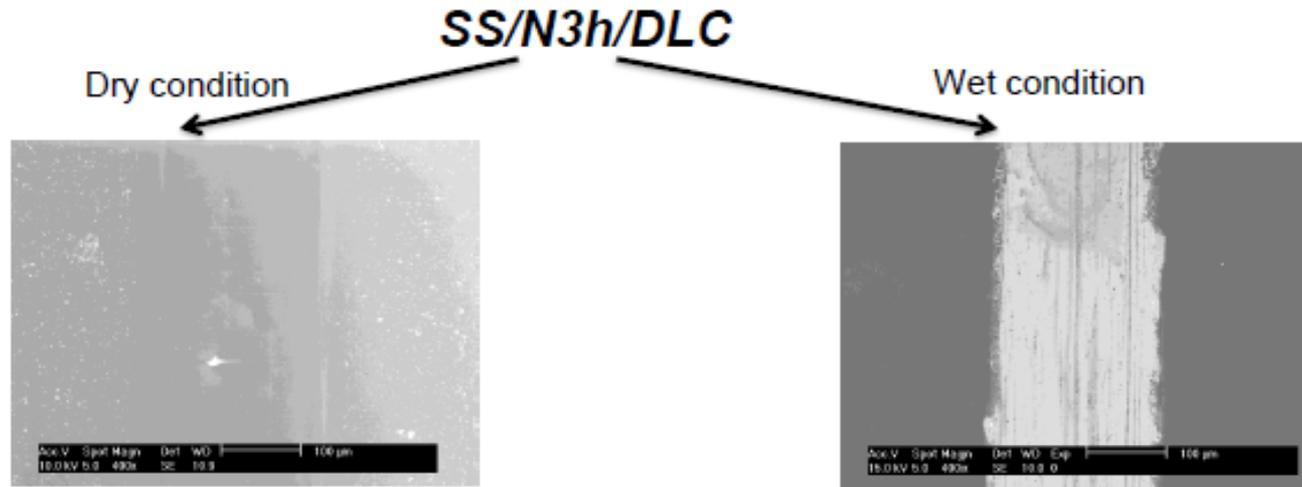
$$M_{tot} = M_c + M_{mech} + M_{syn} = M_c + M_{mech} + M_{w-c} + M_{c-w}$$

$M_{mech} ??$

Usure sous potentiel cathodique



Tribocorrosion de DLC



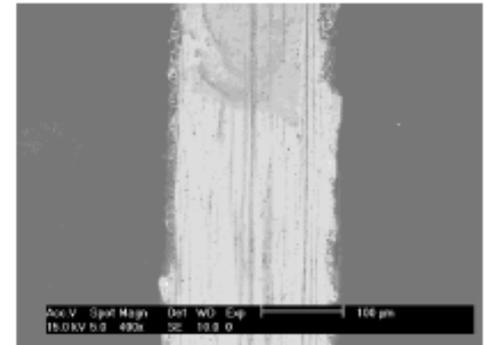
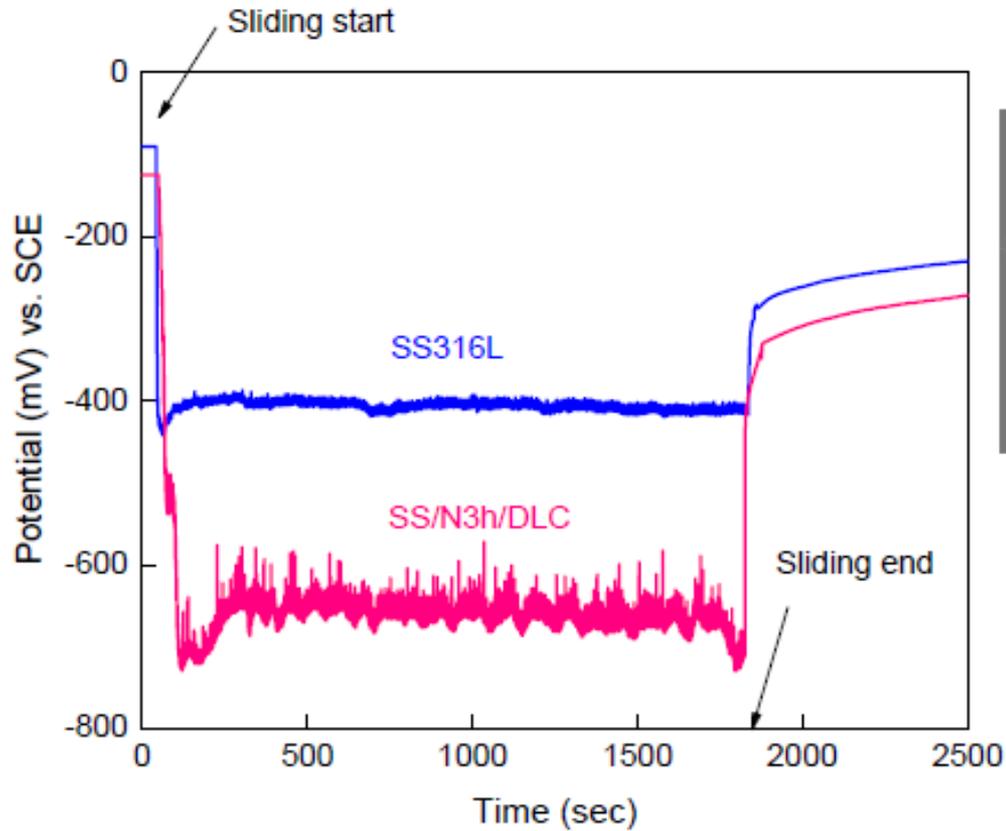
- Dry condition
- Normal load 22.5N (1.6 GPa)
- Reciprocating frequency 1 Hz
- 1800 wear cycles
- Alumina ball, 4.75 mm diameter

Wear track depth: $0.580 \mu\text{m} < 0.65 \mu\text{m}$
Wear Coefficient: $\sim 10^{-7} \text{mm}^3/\text{Nm}$

- In Ringer's solution
- Normal load 9N (1.2GPa)
- Reciprocating frequency 1 Hz
- 1800 wear cycles
- Alumina ball, 4.75 mm diameter

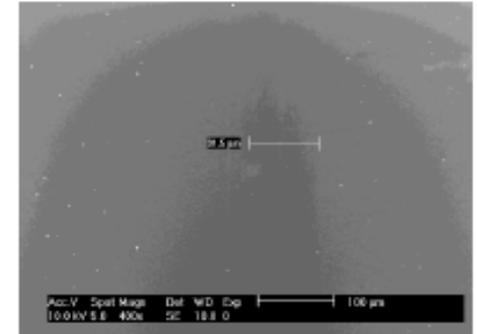
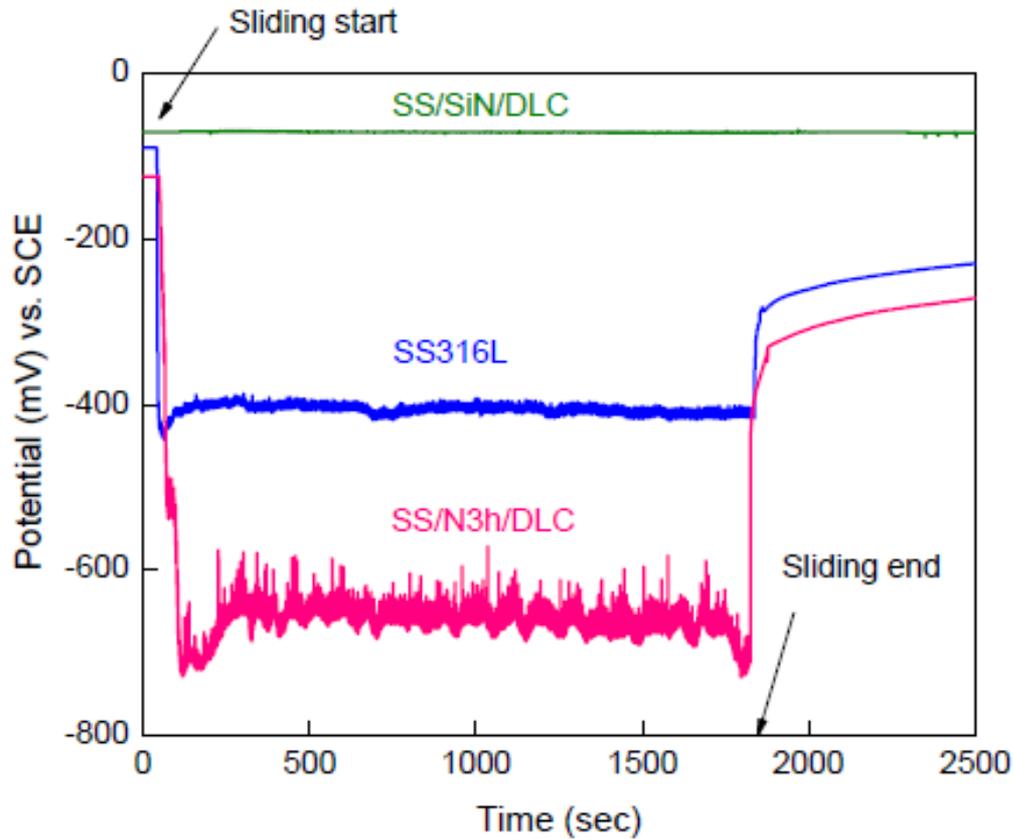
Wear track depth: $39 \mu\text{m}$
Wear Coefficient: $\sim 2 \times 10^{-5} \text{mm}^3/\text{Nm}$

Évolution du potentiel libre de SS/N3h/DLC

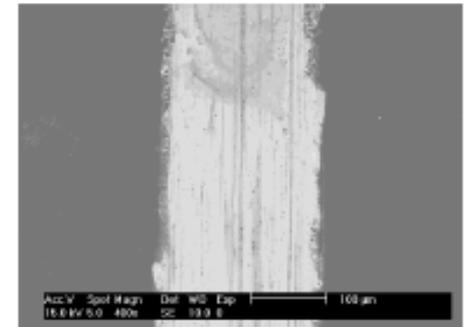


SS/N3h/DLC

Effet de l'interface sur la performance de DLC



SS/SiN/DLC



SS/N3h/DLC

Résumé (tribocorrosion)

- La tribocorrosion désigne la dégradation du matériau qui résulte de la combinaison de l'usure et la corrosion.
- La perte de matière est en général plus grande que la somme de la corrosion et l'usure séparées due à un effet de synergie.
- Pour caractériser la tribocorrosion, le test d'usure peut être réalisé sous potentiel libre (OCP) ou sous potentiel imposé



POLYTECHNIQUE
MONTRÉAL

UNIVERSITÉ
D'INGÉNIÉRIE

Questions