

# Chapter 8

## Corrosion and tribo-corrosion

Mécanismes de corrosion, méthodes électrochimiques d'évaluation

Marwan Azzi, Maître d'enseignement  
Polytechnique Montréal

22 mars 2024

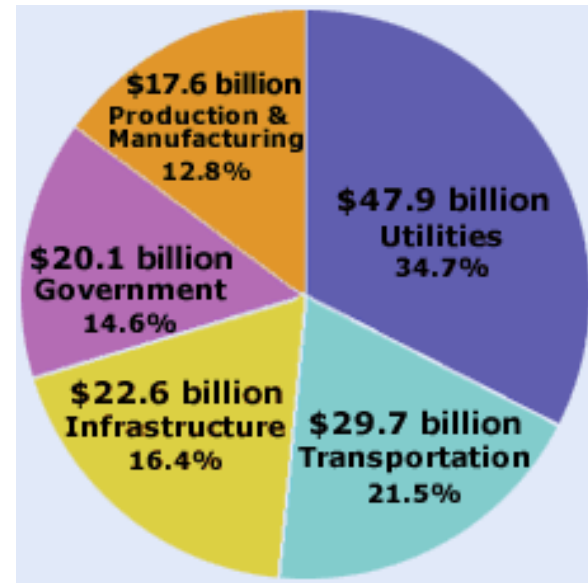
# Sommaire

---

- 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



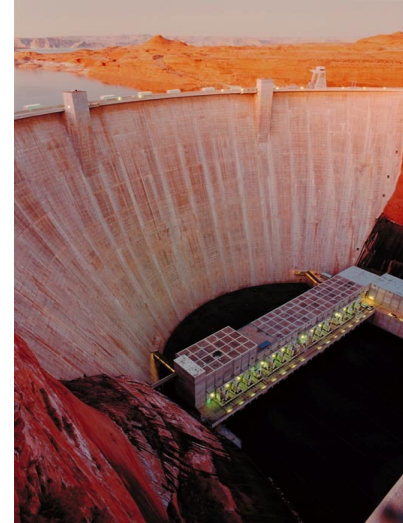


# Infrastructure

## Pipelines



## Ports et barrages



## Chemin de fer



## Ponts







# Industrie

## Agriculture



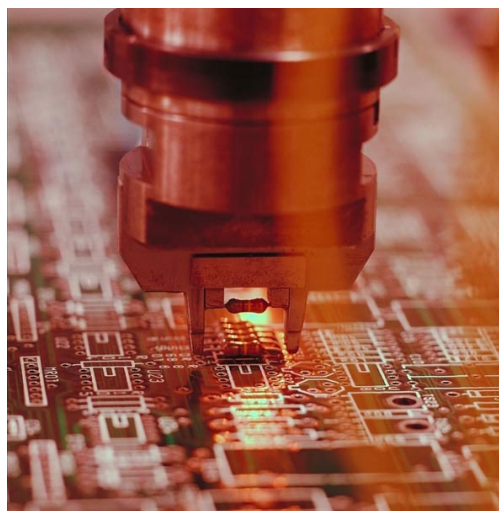
## Mines



## Chimiques



## Alimentaire



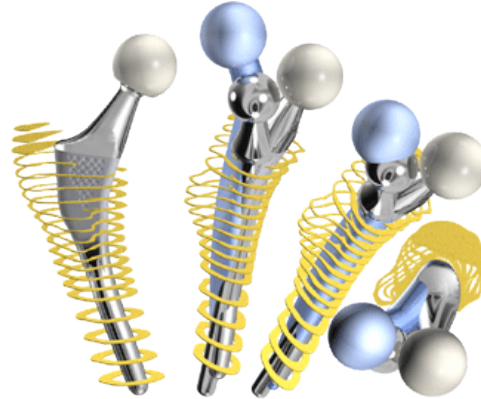
## Microélectronique



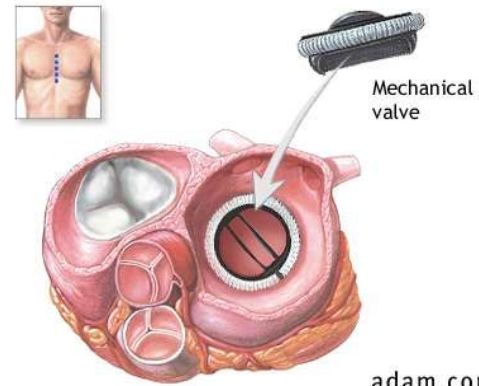
## Pétrolière

# Industrie pharmaceutique

## Joint replacements

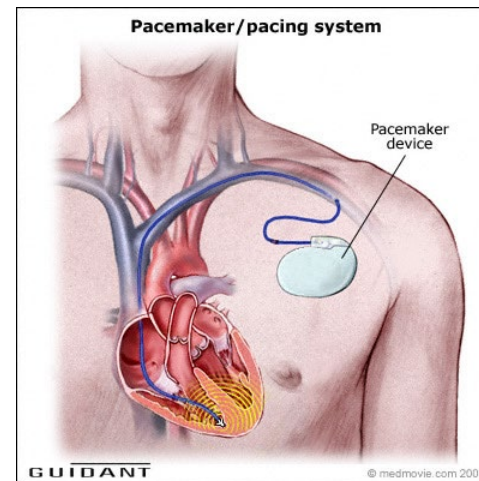


## Heart valves



adam.com

## Pacemakers



# Protection contre la corrosion

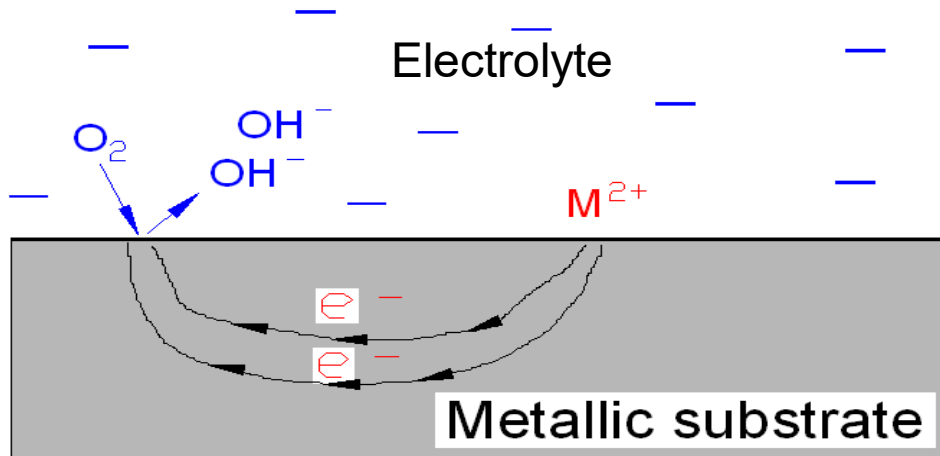
---

## 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



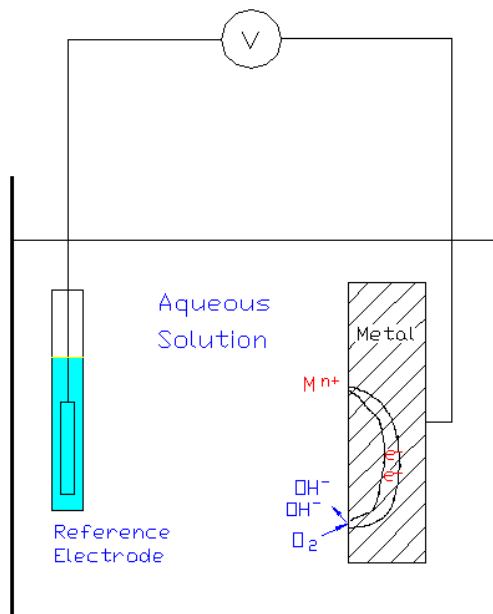
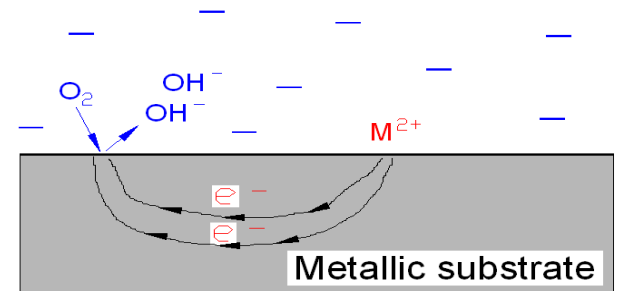
# Potentiel libre de corrosion

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

Open circuit potential ( $E_{\text{oc}}$ ), Corrosion potential

Comment le mesurer?

Par rapport à une électrode de référence

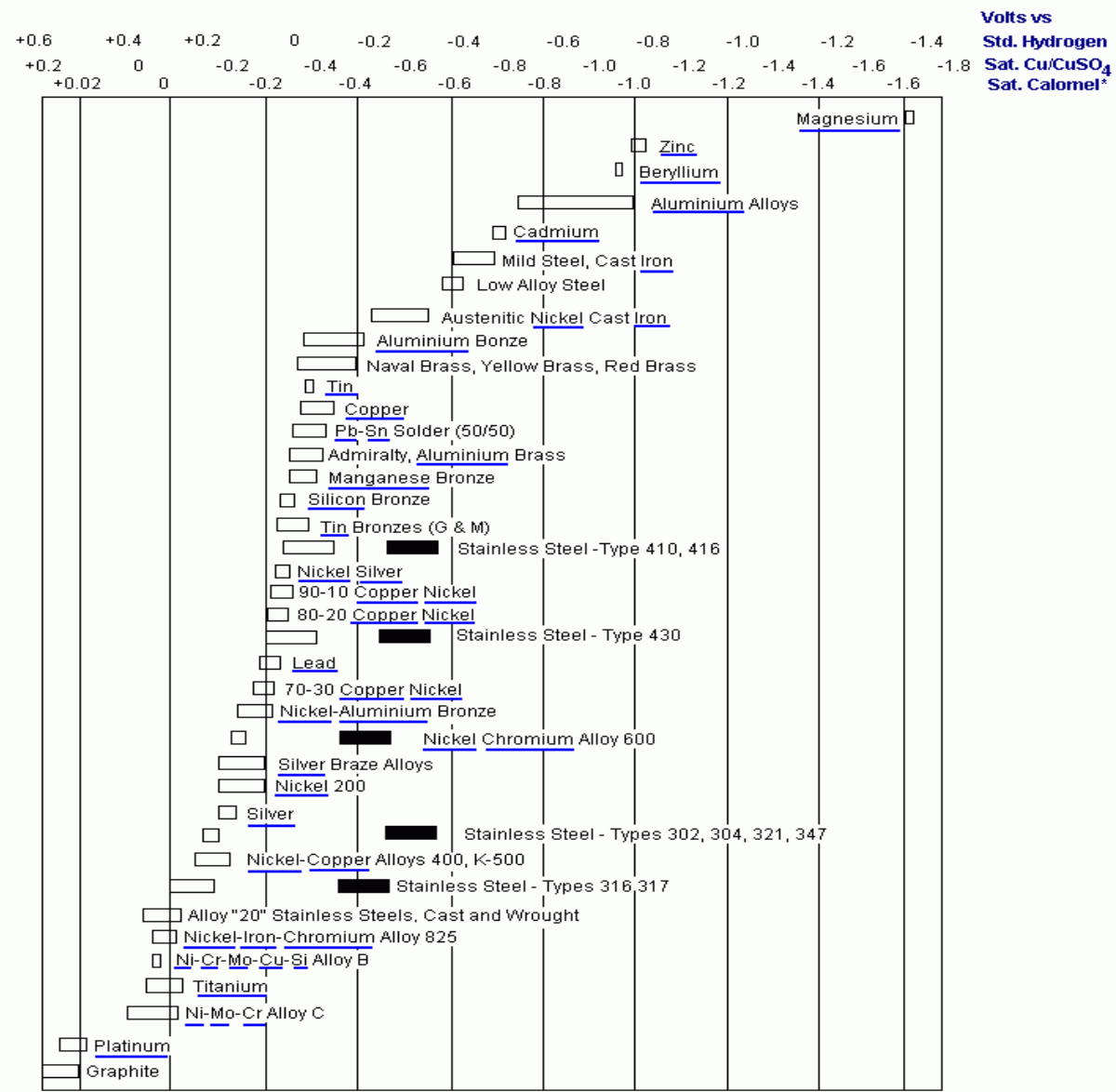


De quoi dépend il?

- 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

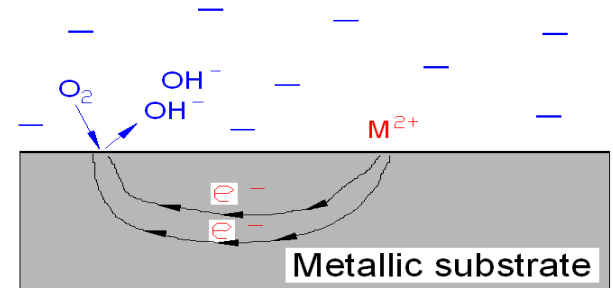
F: Constante de Faraday=96500 C/mole

Ordre de grandeur

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

$I_{corr} = 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>  $\Rightarrow$   $M_{corr} = 0.25$  g/m<sup>2</sup>/jour

$D = 8.7$  g/cm<sup>3</sup>  $\Rightarrow$  12  $\mu$ m/année



Comment le mesurer?

On ne peut pas mesurer directement:

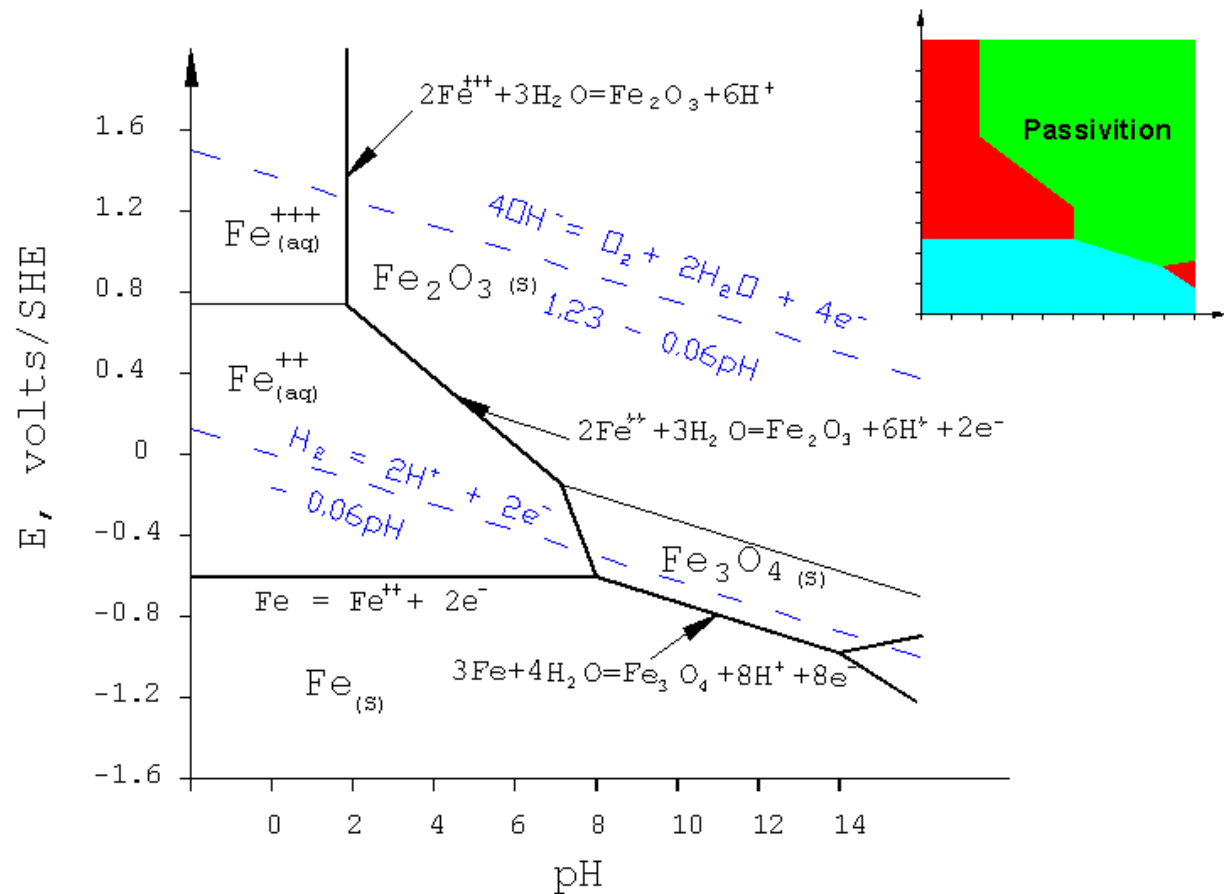
De quoi dépend il?

Du couple électrode/électrolyte

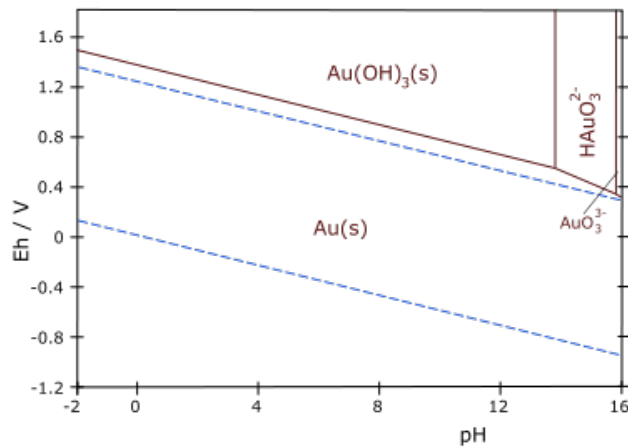


# Diagramme de POURBAIX

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

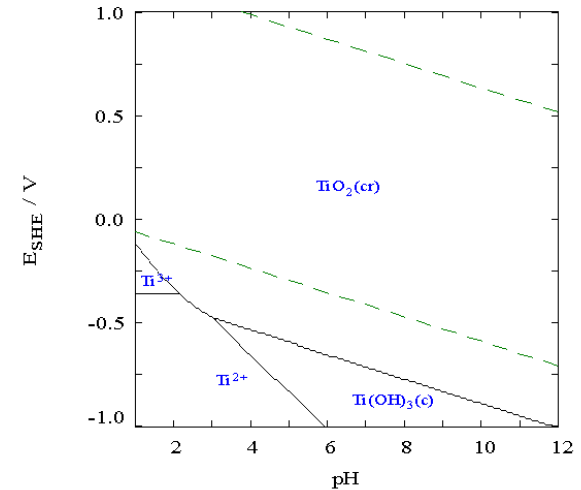


# Diagramme de POURBAIX



Au

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



Ti

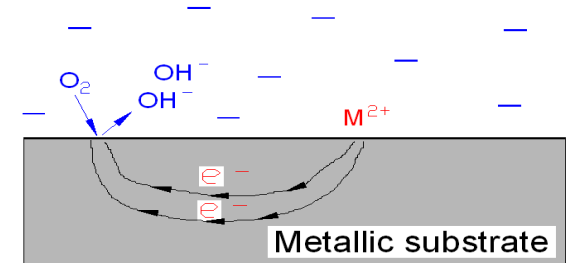
$t = 25^\circ C$



# Formes de corrosion

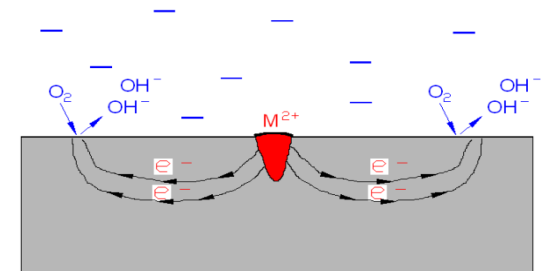
## Corrosion générale (uniforme)

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



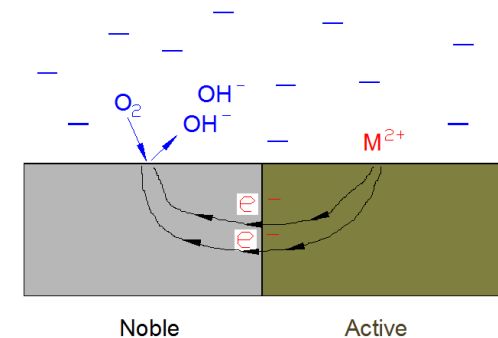
## Corrosion localisée

- Locale
- Très dangereuse
- Piqures, caverneuse

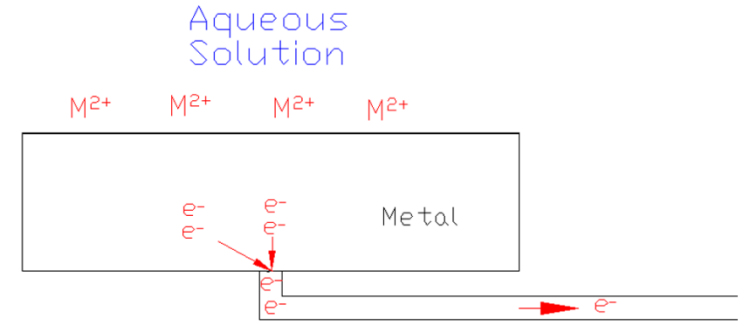
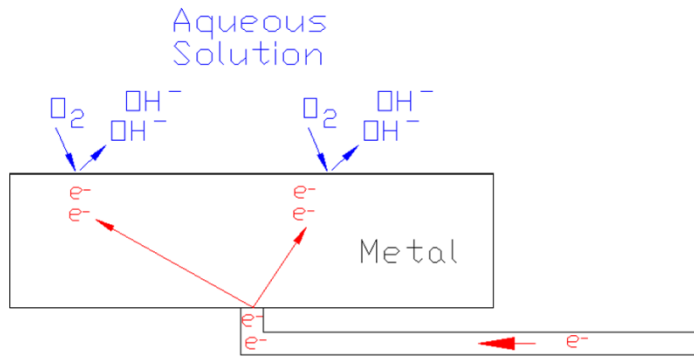


## Corrosion galvanique

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

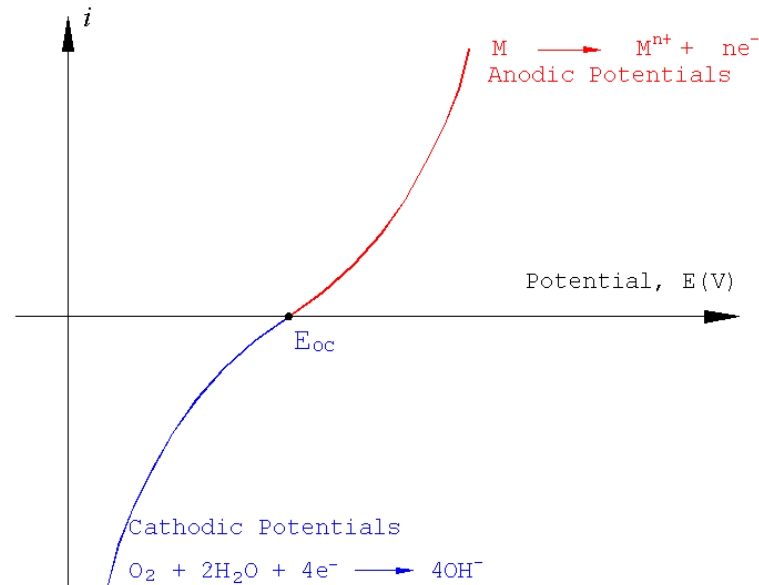


# Polarisation Anodique et Cathodique



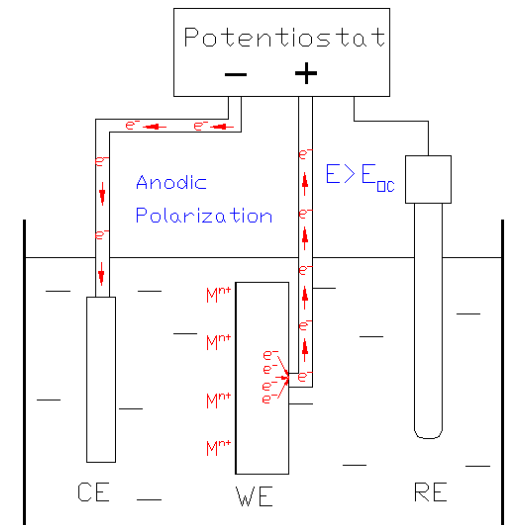
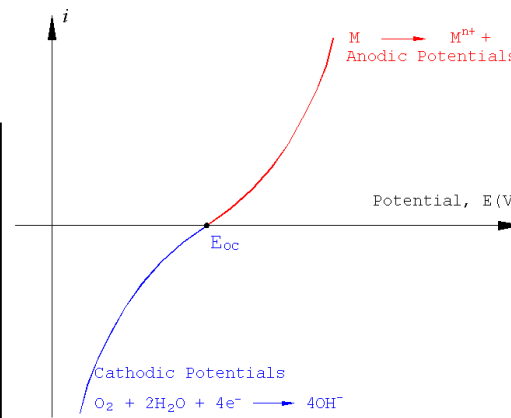
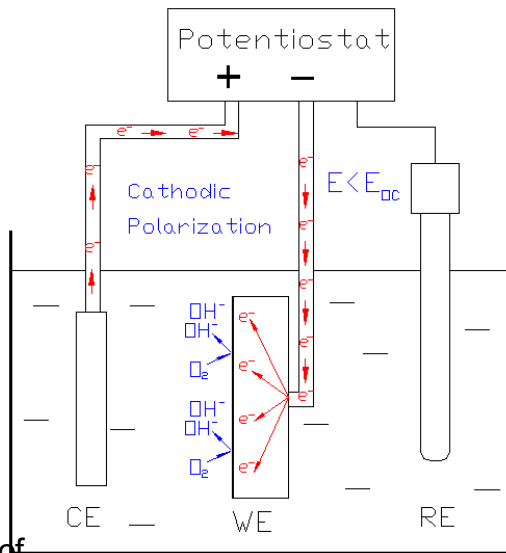
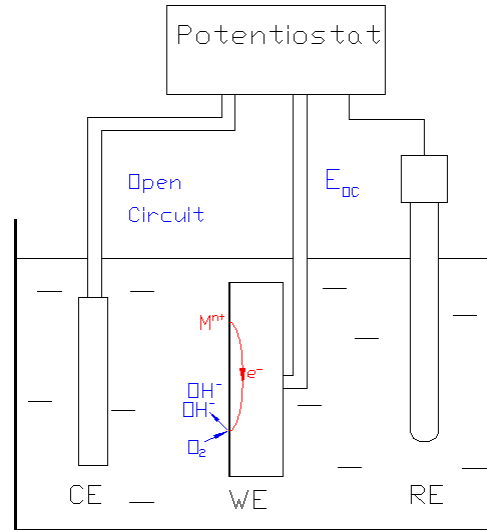
- Polarization cathodique
- Polarization negative  $\eta_c = E - E_{\text{corr}}$

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

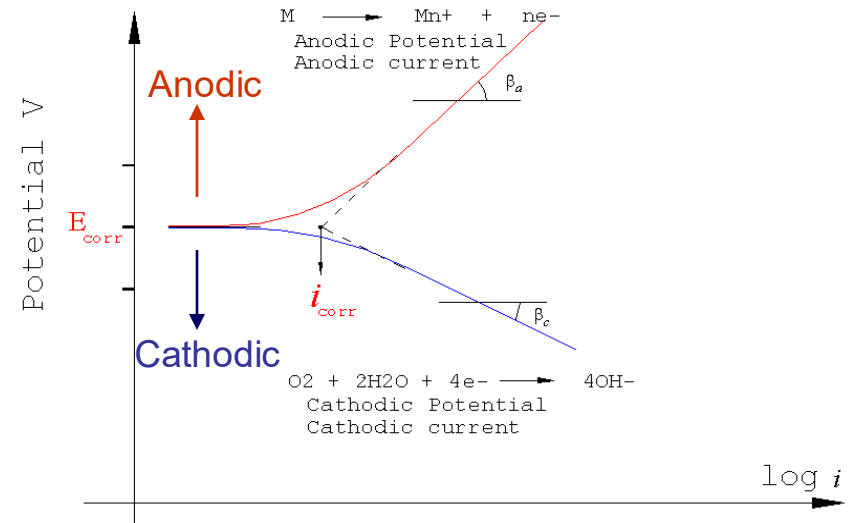
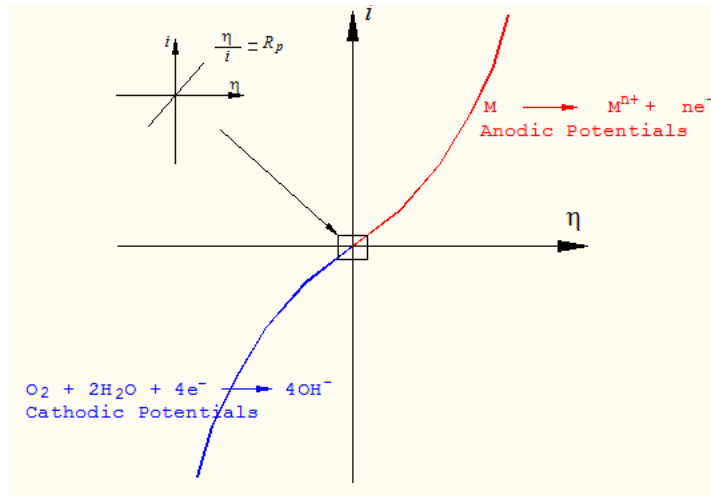




# Potentiostat et cellule à trois électrodes



# Polarisation Anodique et Cathodique

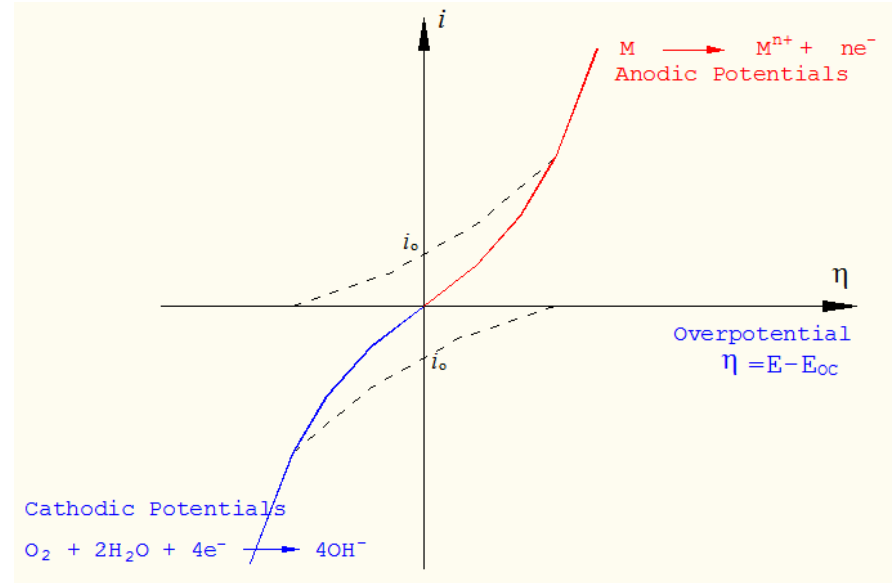
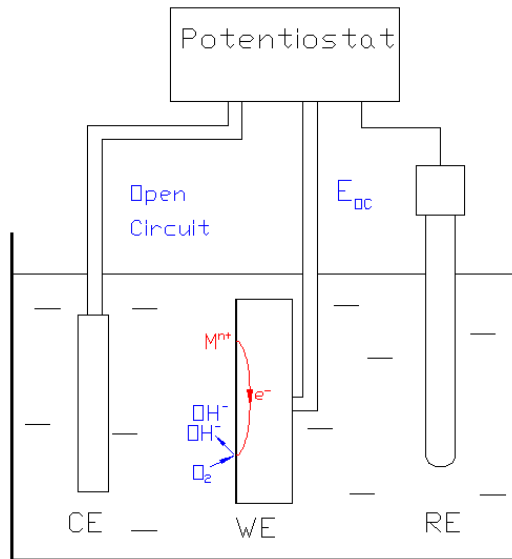


$$\eta = E - E_{corr}$$

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

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

$i = \text{"zero"}$



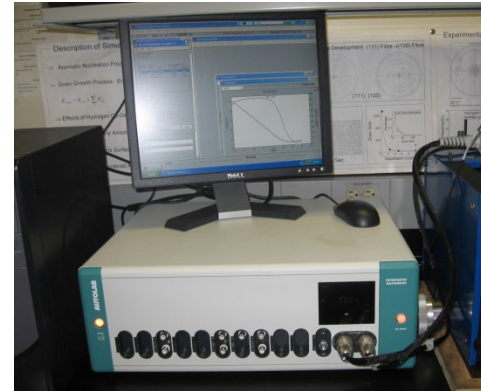


# Techniques de caractérisation de la corrosion

Test au brouillard salin  
(ASTM B117 – 09)



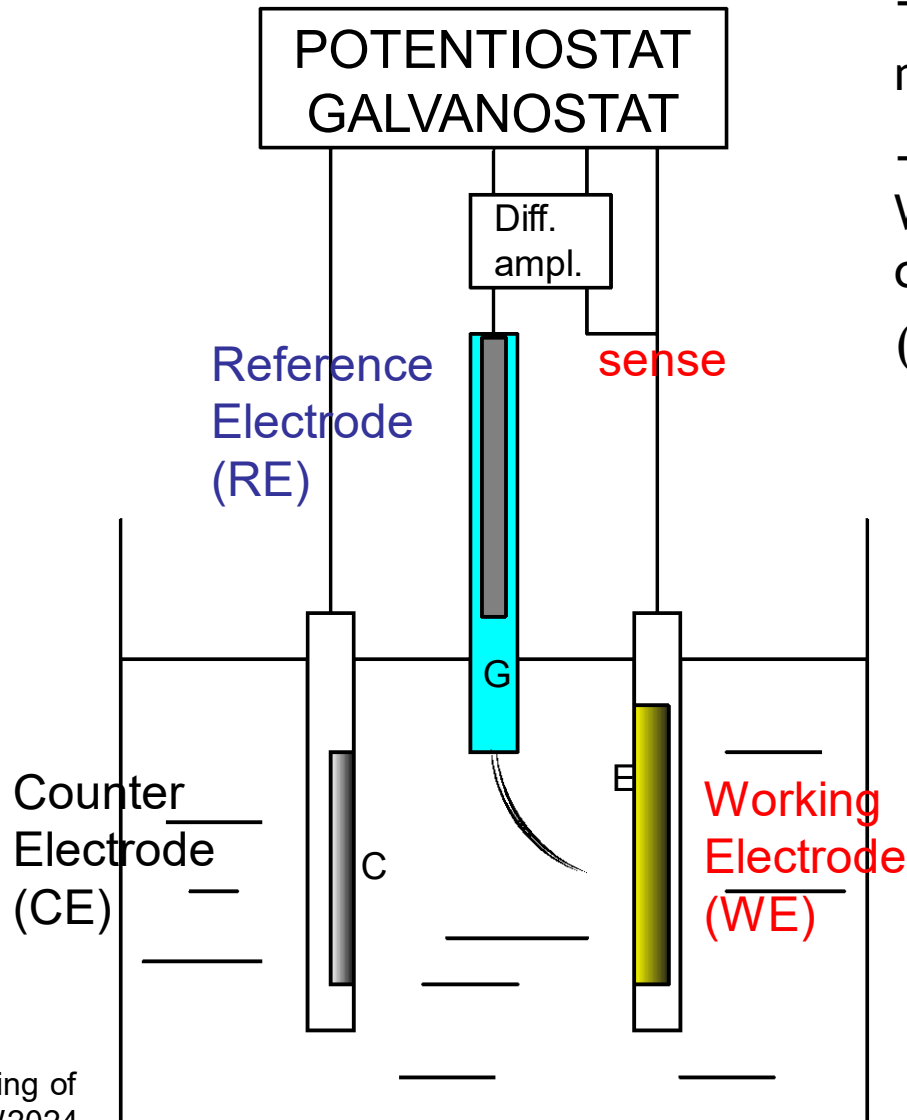
Techniques électrochimiques  
DC, AC (ASTM G59, G61, G102)





# Méthodes électrochimiques (DC et AC techniques)

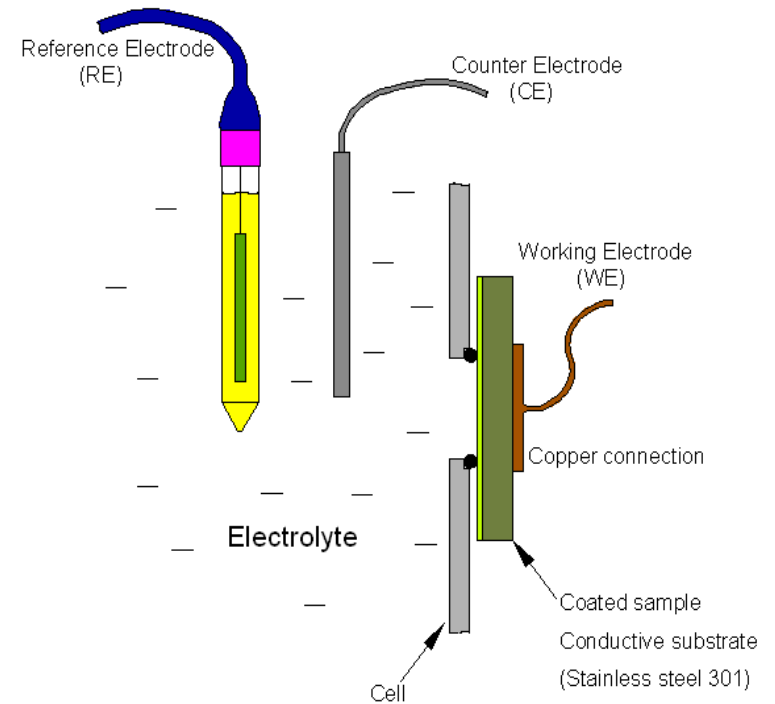
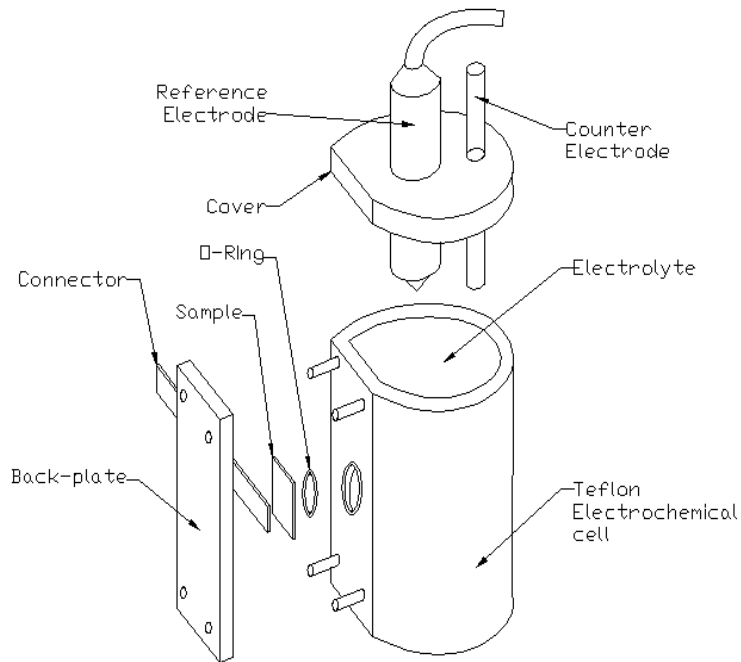
# Dispositif expérimental



- 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).

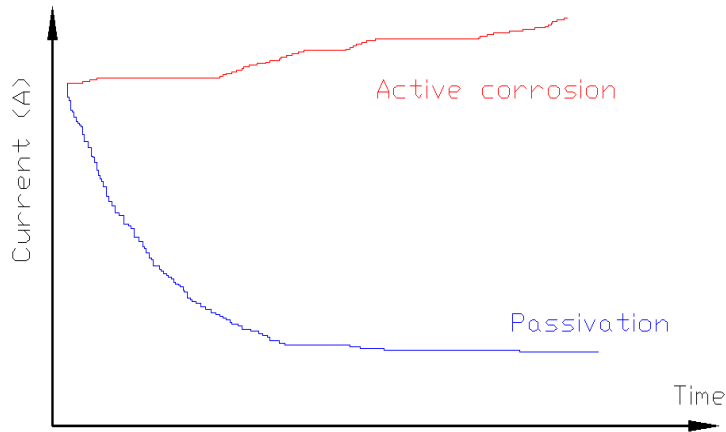


# Configuration spéciale pour les échantillons avec couche protectrice

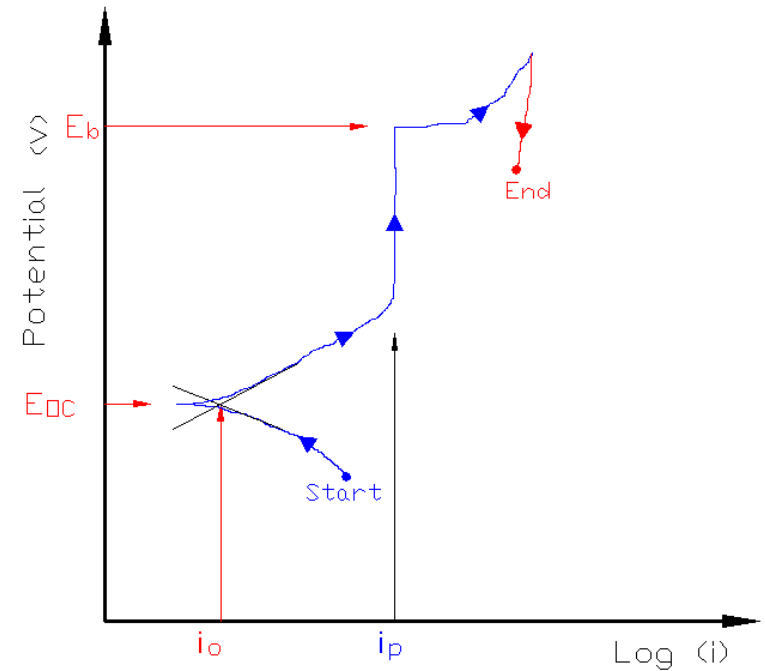


# Polarisation Potentiostatique et Potentiodynamique (DC)

Polarisation Potentiostatique



Polarisation Potentiodynamique

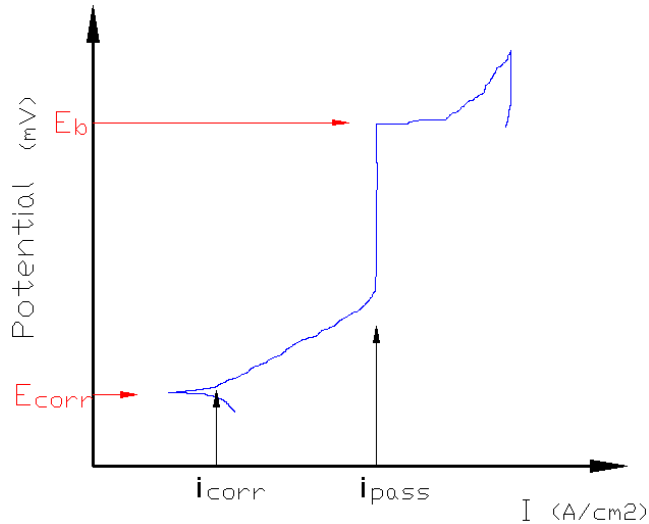


$E_b$ ,  $E_{oc}$ ,  $i_o$ ,  $i_p$

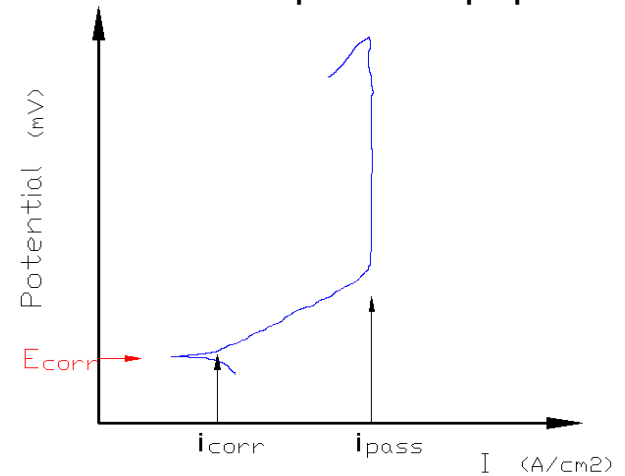


# Courbes de polarisation typiques

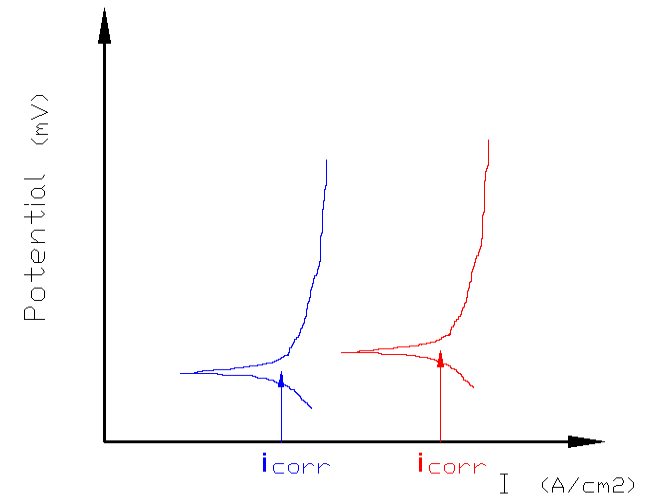
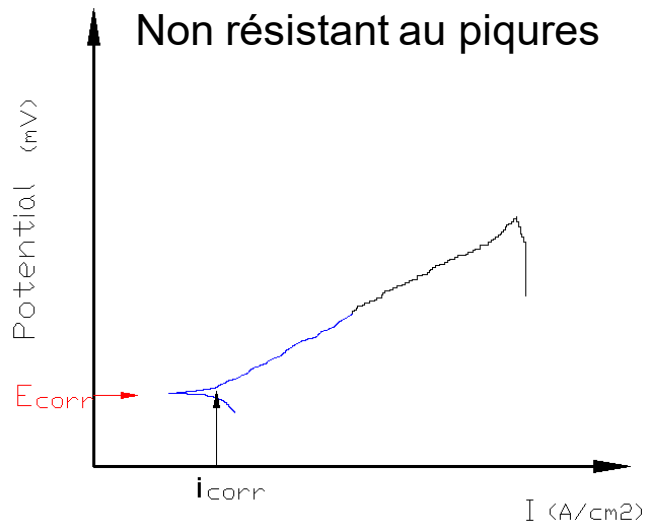
Susceptible au piques



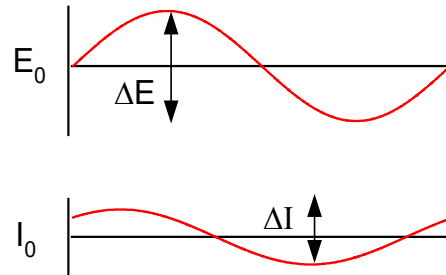
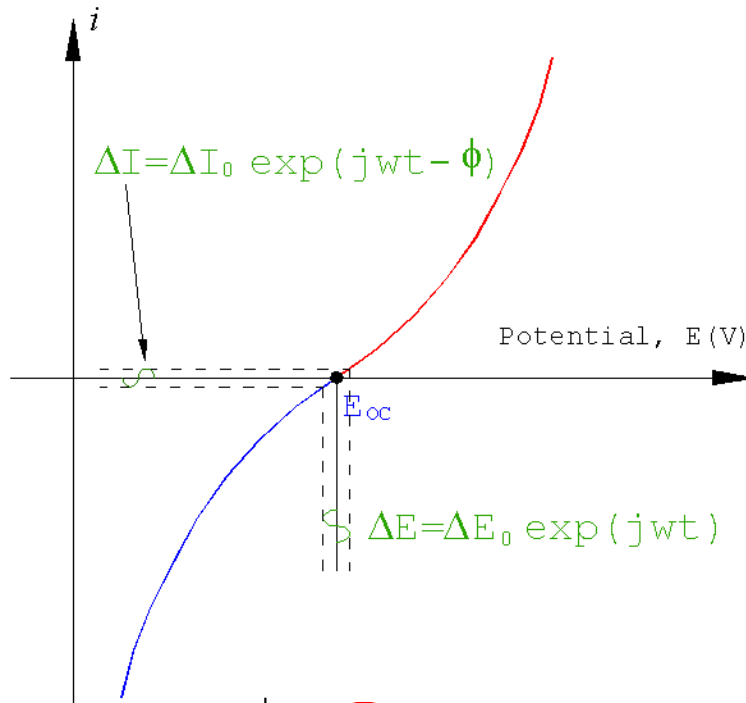
Non Susceptible au piques



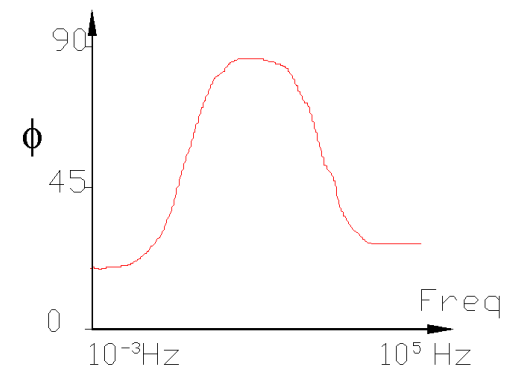
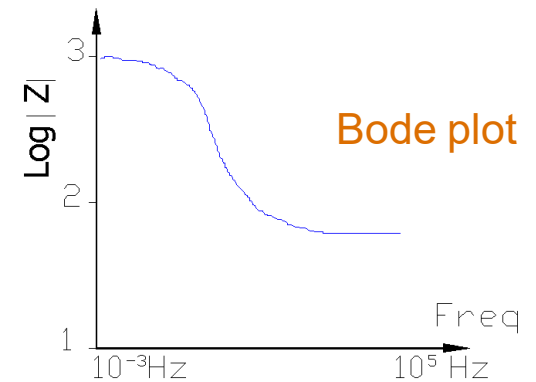
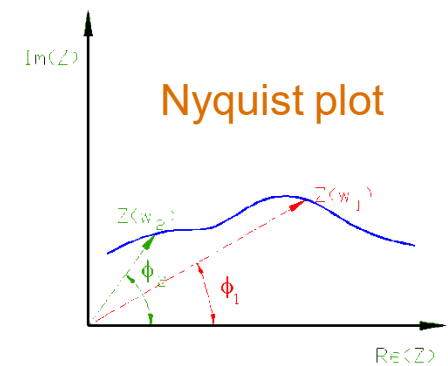
Non résistant au piques



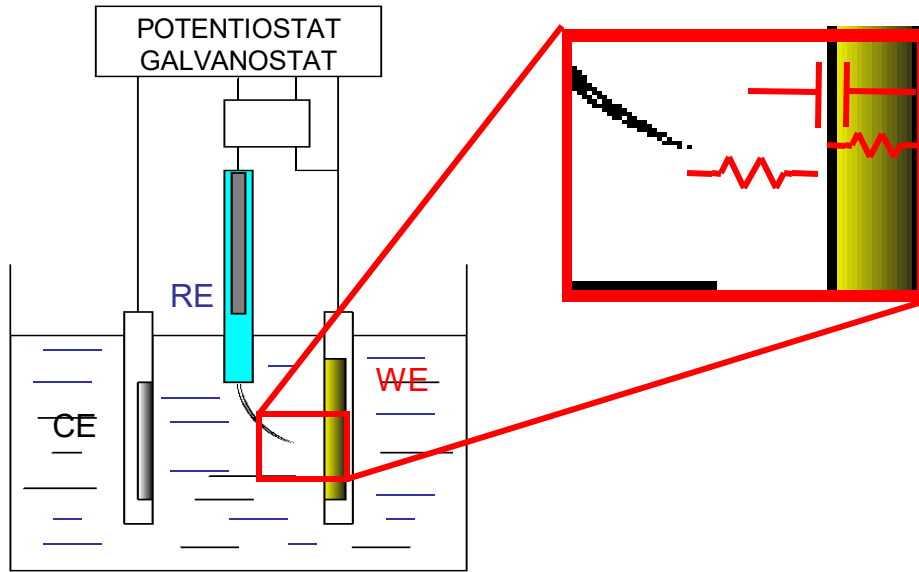
# Spectroscopie d'impédance électrochimique (AC)



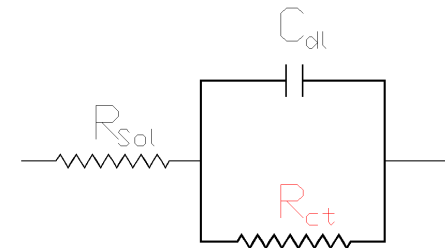
$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\Delta E_0}{\Delta I_0} \exp(j\phi) = Z_0 (\cos\phi + j \sin\phi)$$



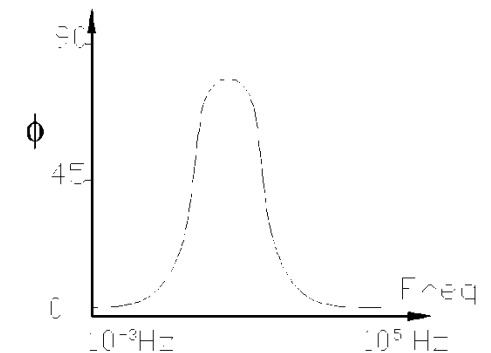
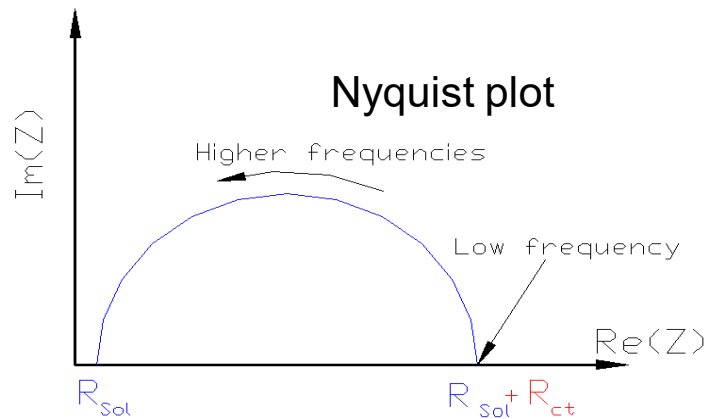
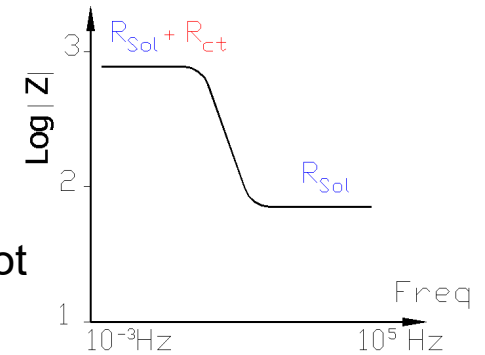
# Simulation des spectres d'impédance



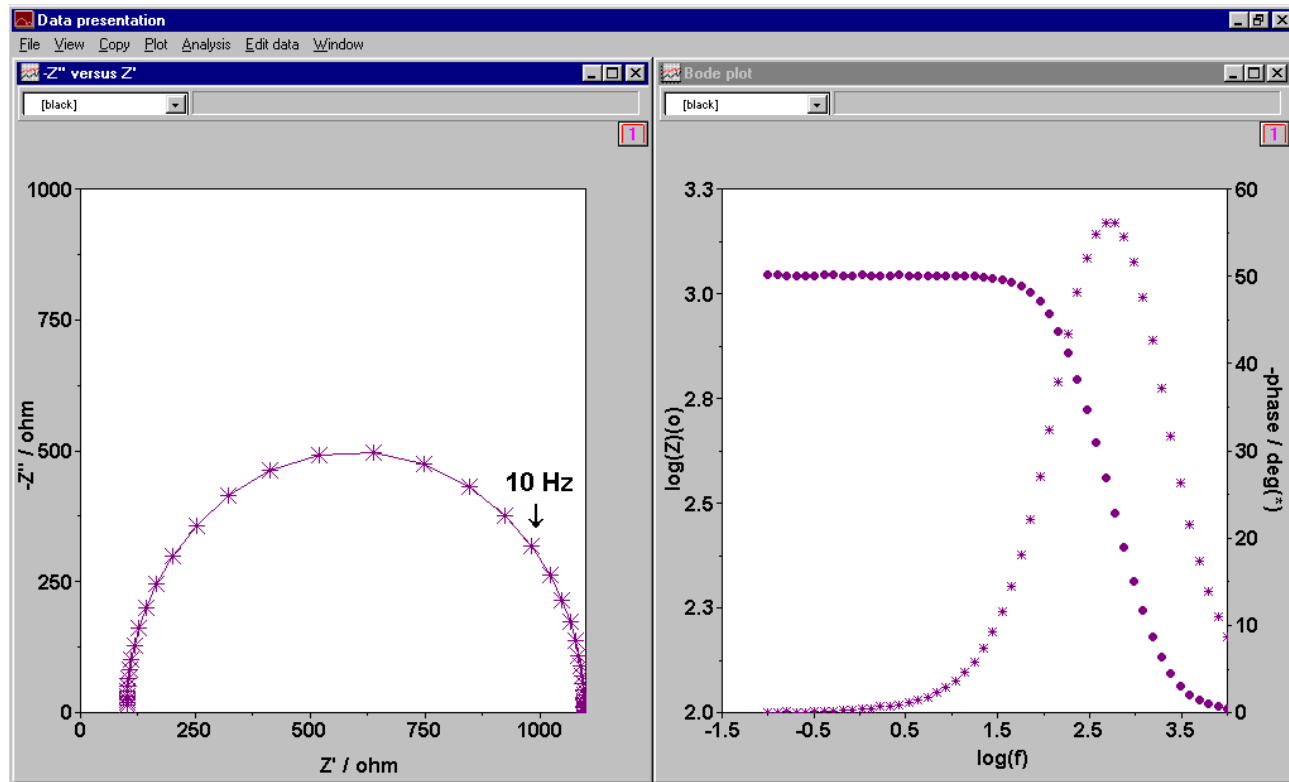
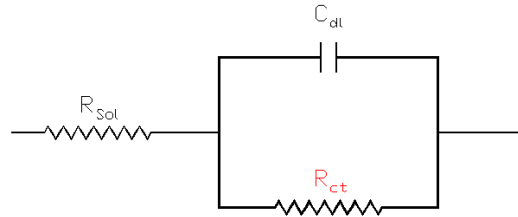
Randle circuit



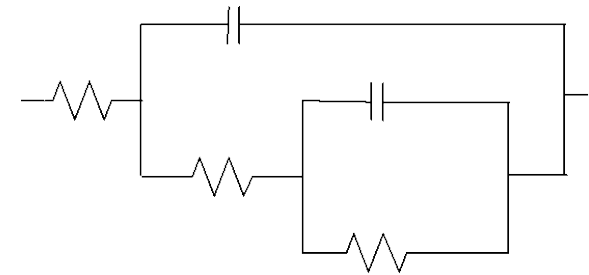
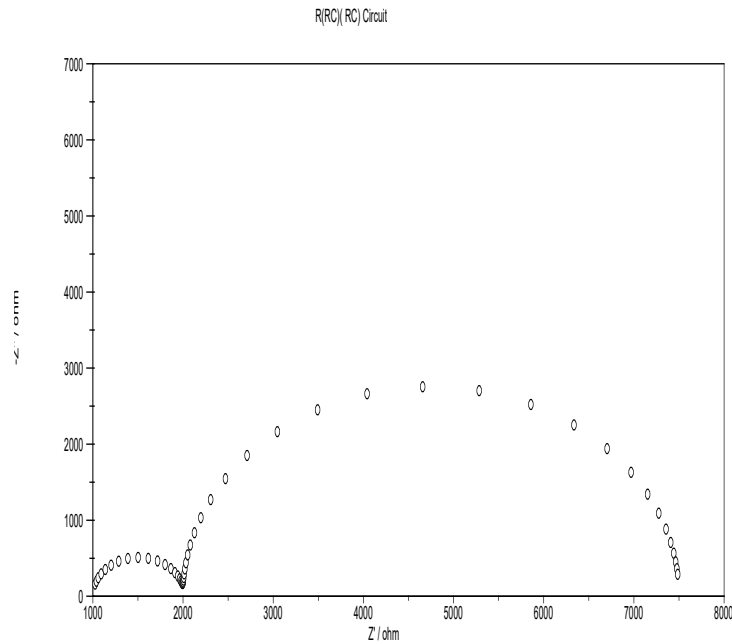
Bode plot



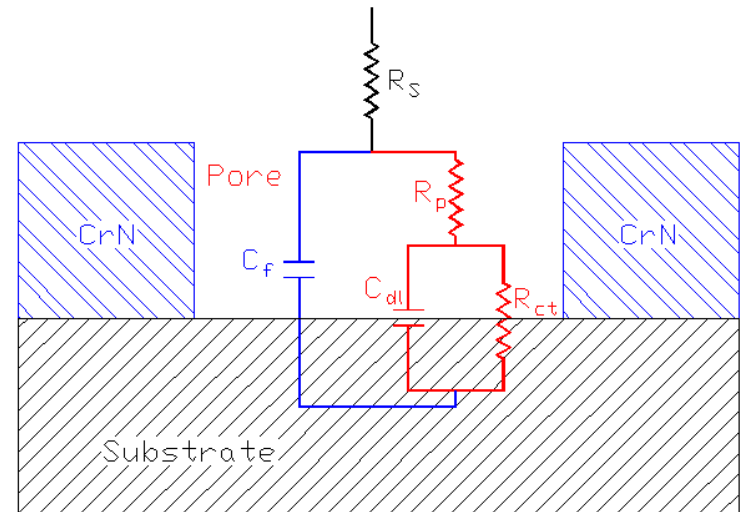
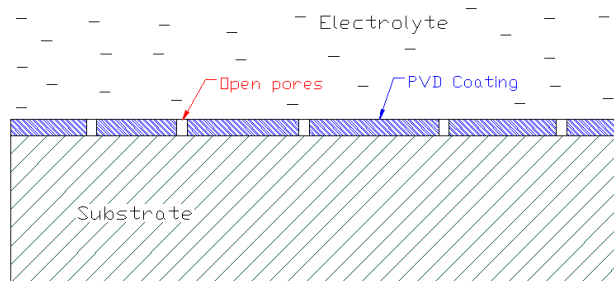
# Simulation des spectres d'impédance



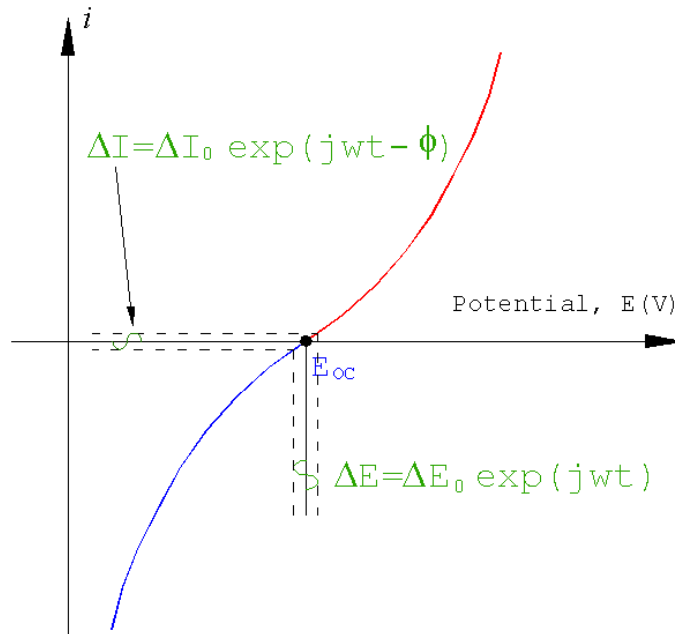
# Spectre EIS à deux constantes du temps



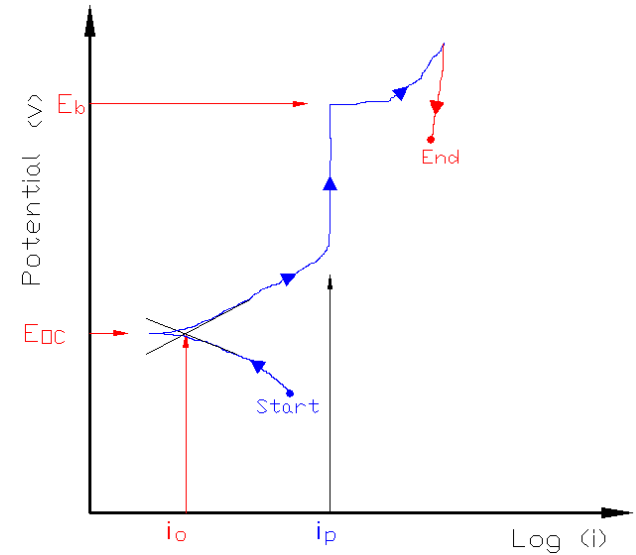
# Spectre d'impédance d'un substrat métallique revêtu avec une couche protectrice



# En résumé



AC technique

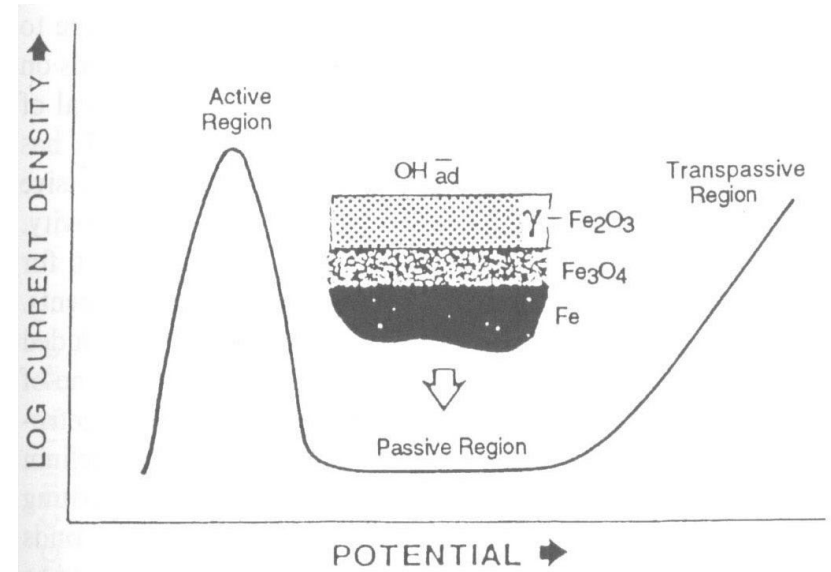
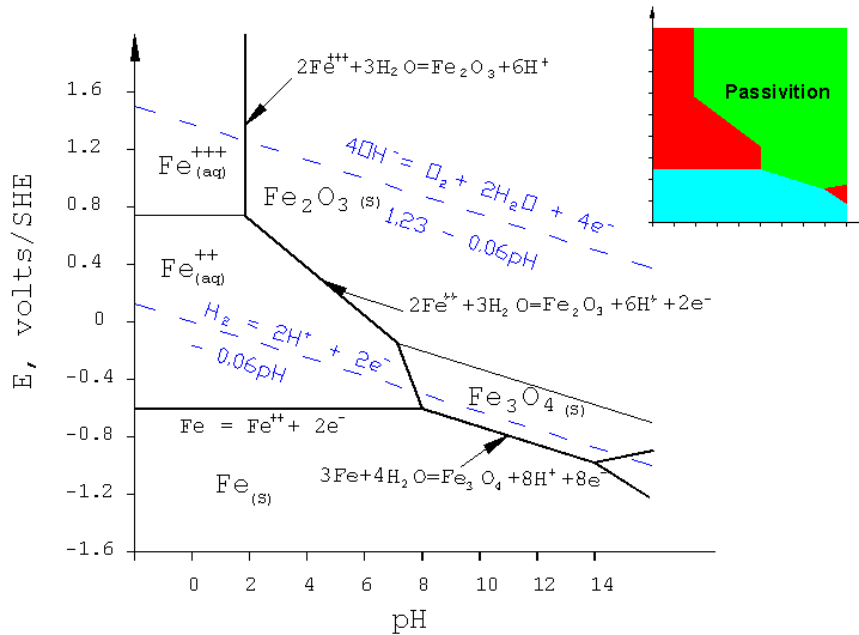


DC technique



# Passivation

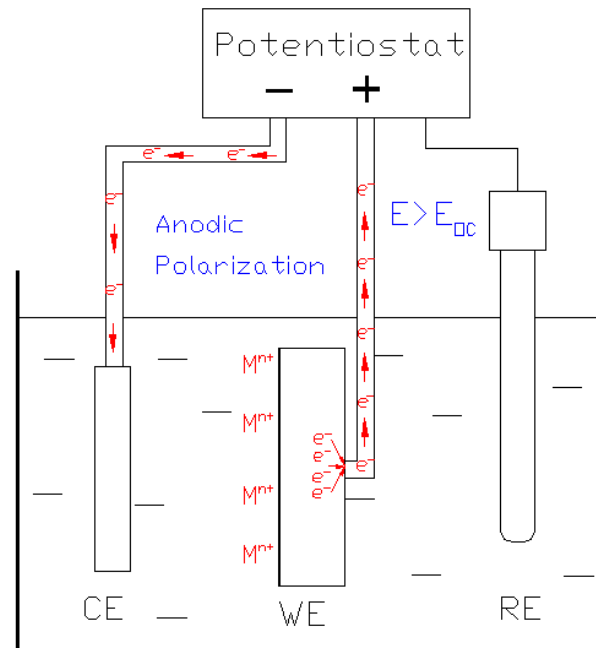
La passivation est le résultat de la formation d'une couche mince, oxydée, protectrice sur une surface métallique dans un milieu corrosif



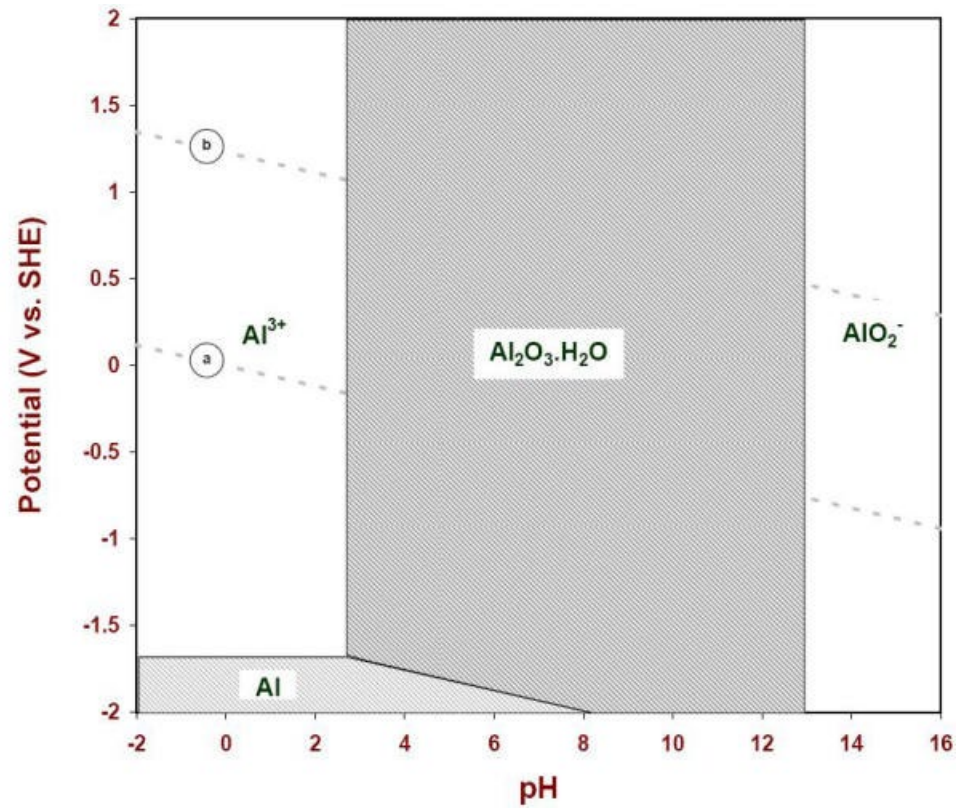
# Anodisation

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

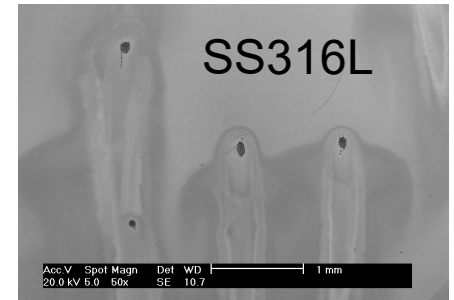
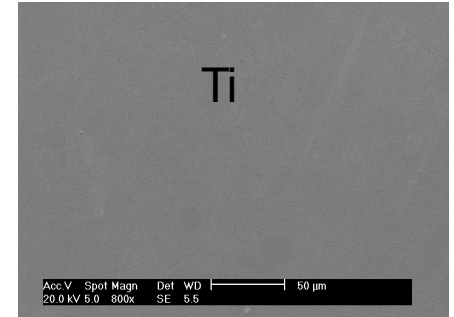
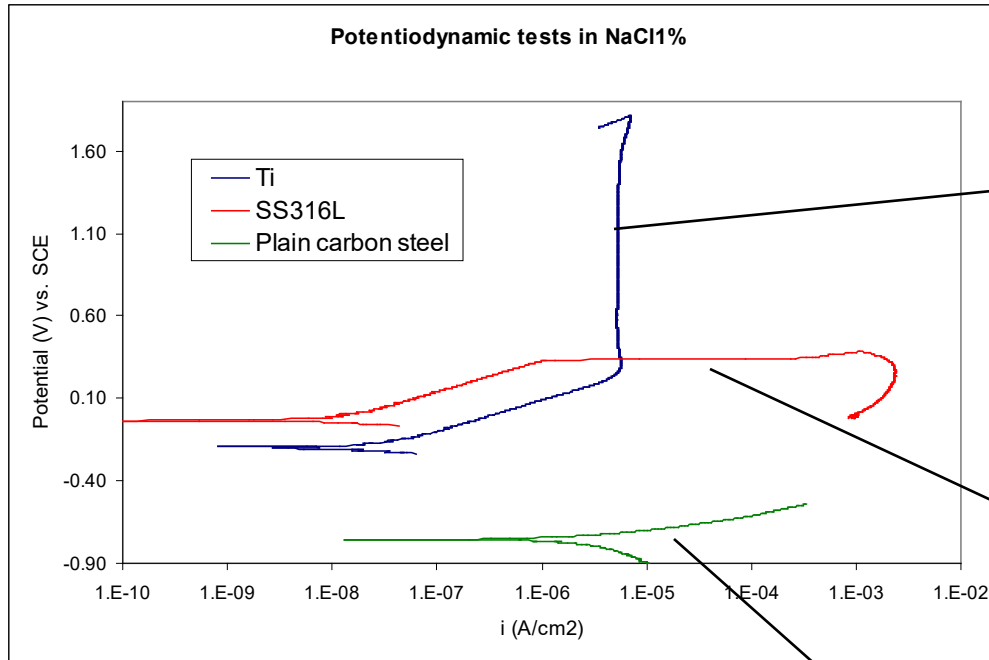
## Anodisation du Titane

- 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).



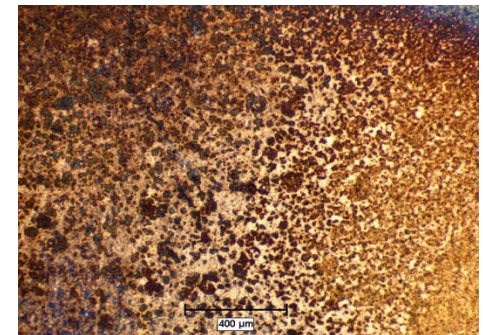
# Résistance à la corrosion des substrats métalliques: Acier doux, Acier inoxydable SS316 et Ti-6Al-4V en milieu aqueux contenant NaCl 1%

# Courbes de polarisation potentiodynamique (NaCl 1%)

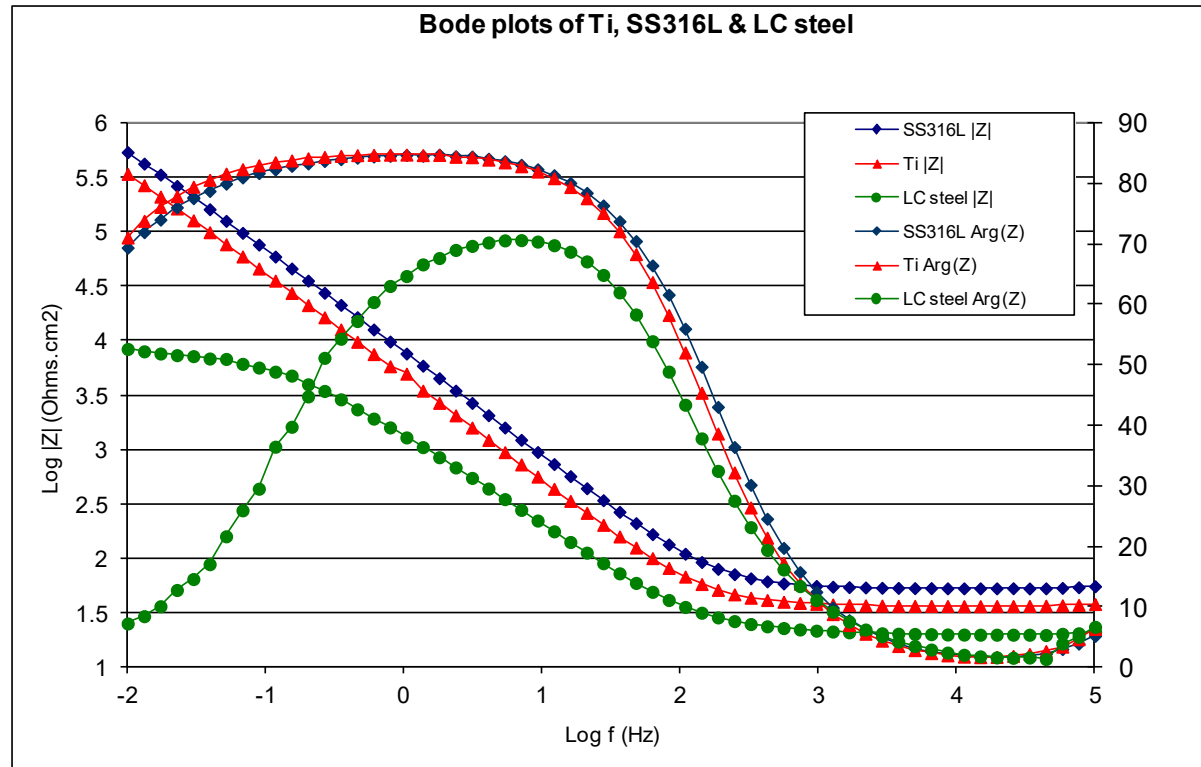


	SS316L	Ti	Plain carbon steel
Corrosion current	$10^{-8}$ A/cm <sup>2</sup>	$2 \times 10^{-8}$ A/cm <sup>2</sup>	$2 \times 10^{-6}$ A/cm <sup>2</sup>
Pitting Potential	0.36 V	>>>	<<<

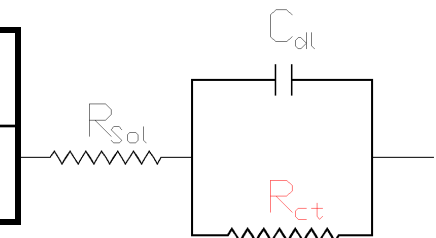
LC steel



# Diagramme d'impédance



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





# Nitruration des aciers inoxydables

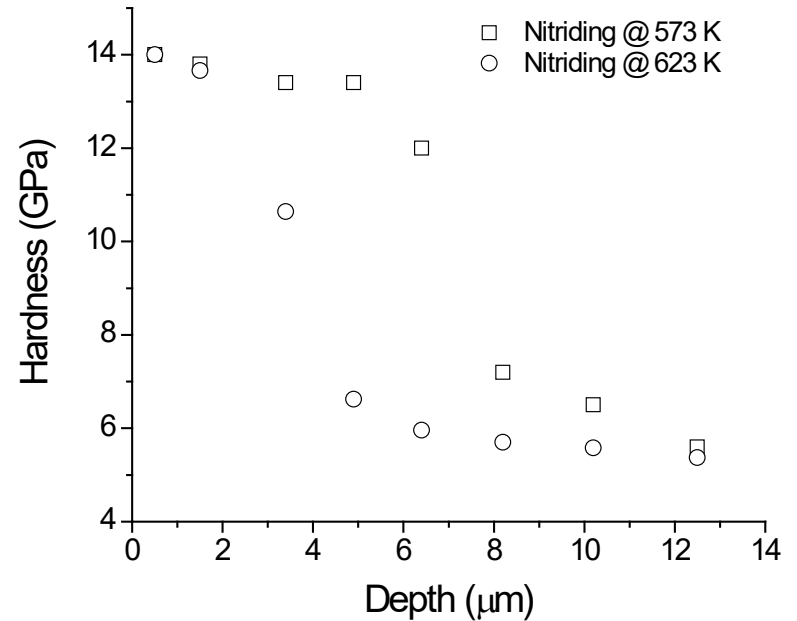
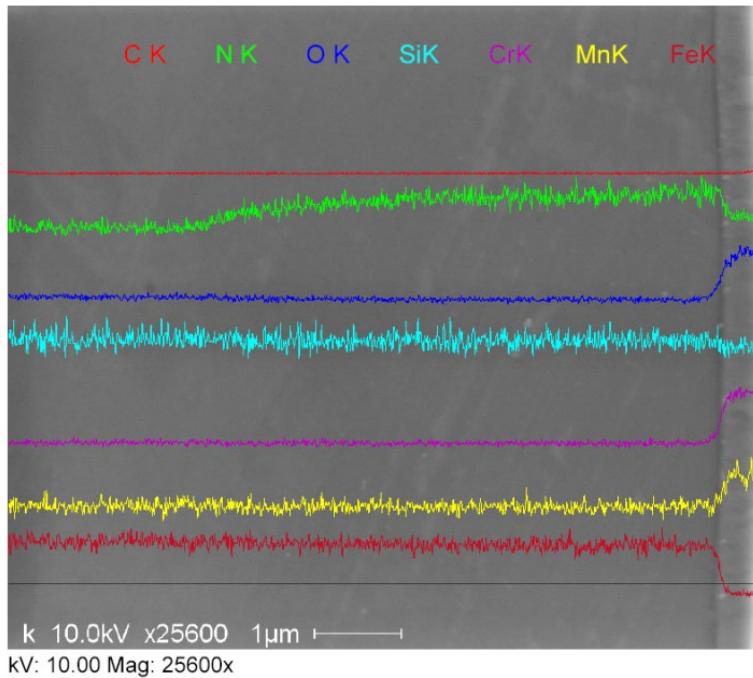
---

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.

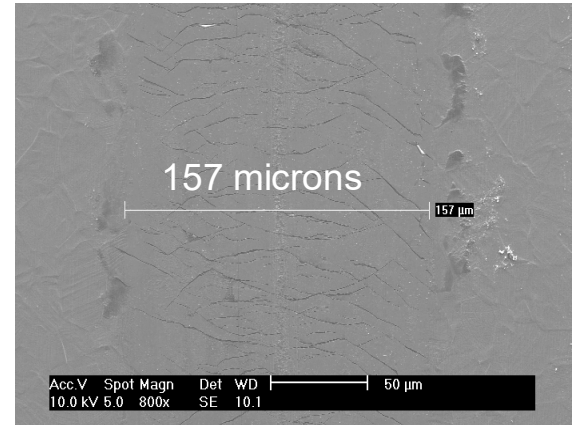
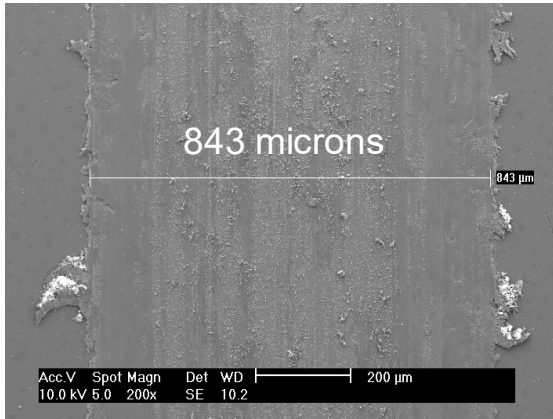
Le procédé de nitruration a pour but d'augmenter la dureté de surface pour avoir de bonnes propriétés tribologiques.

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

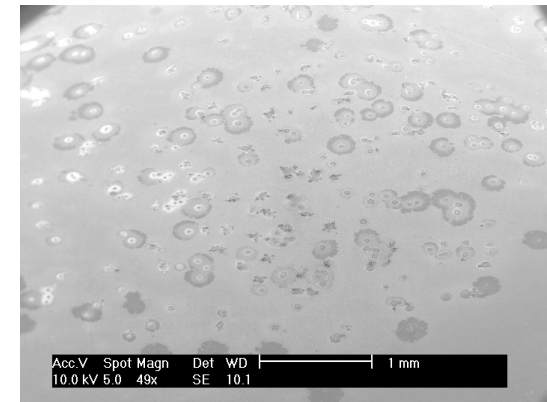
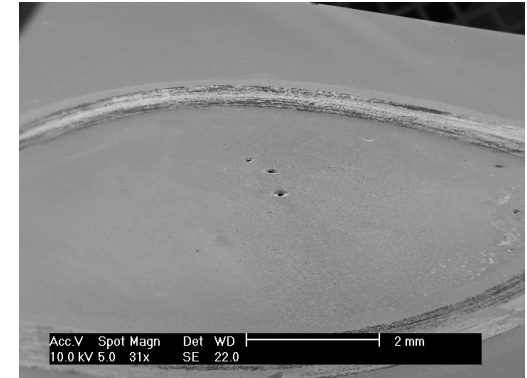
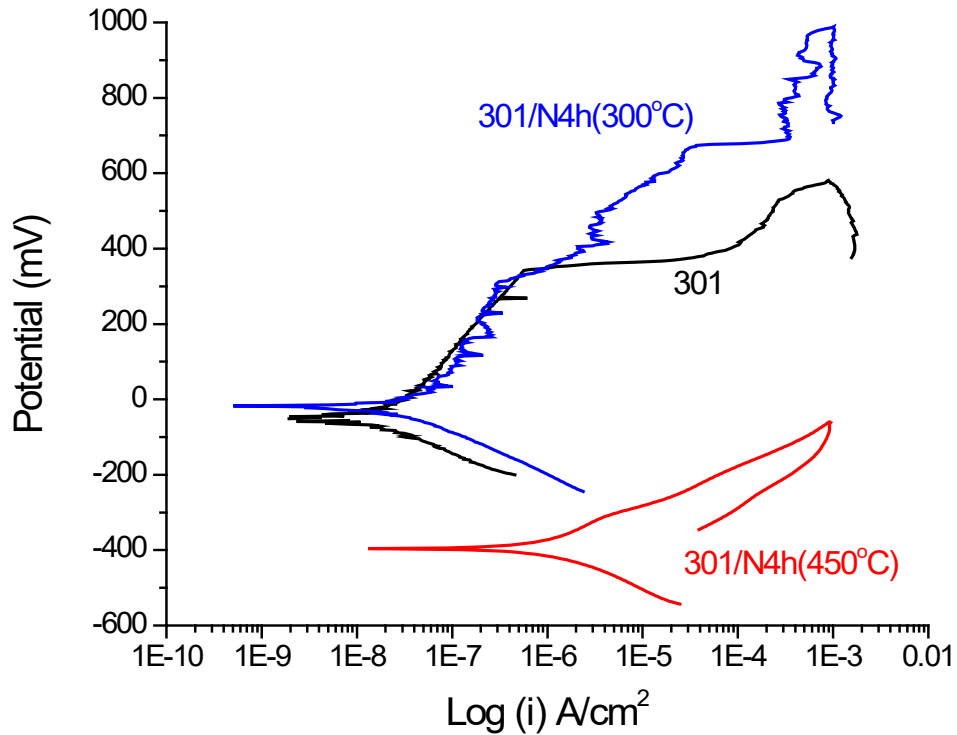


# Propriétés tribologiques de SS301 nitruré

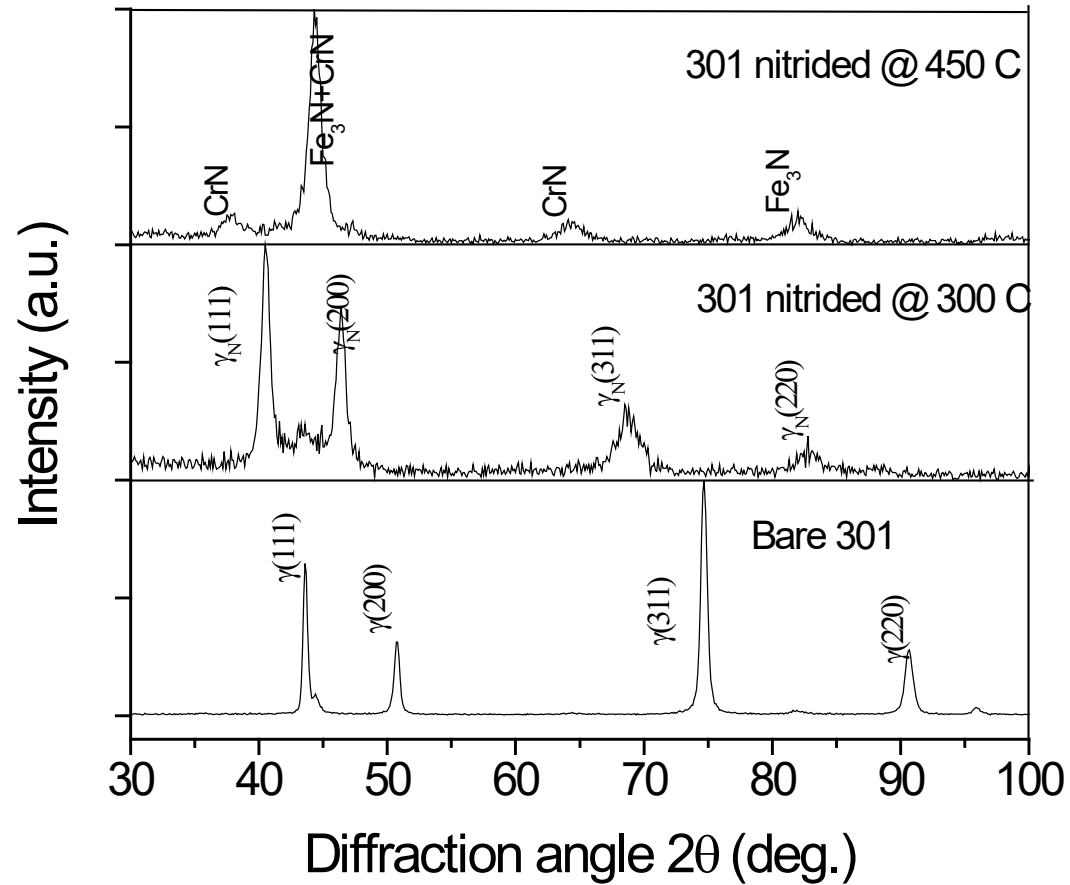


Normal load	Material loss $\times 10^5 \mu\text{m}^3$ ( $\sigma$ )		Wear track depth $\mu\text{m}$ ( $\sigma$ )	
	SS	SS/N4h	SS	SS/N4h
9 N	930 (14.8)	6.6 (0.4)	16.2 (1.3)	0.82 (0.04)
22 N	1620 (49.5)	23.8 (2.1)	28.7 (1.6)	1.91 (0.15)

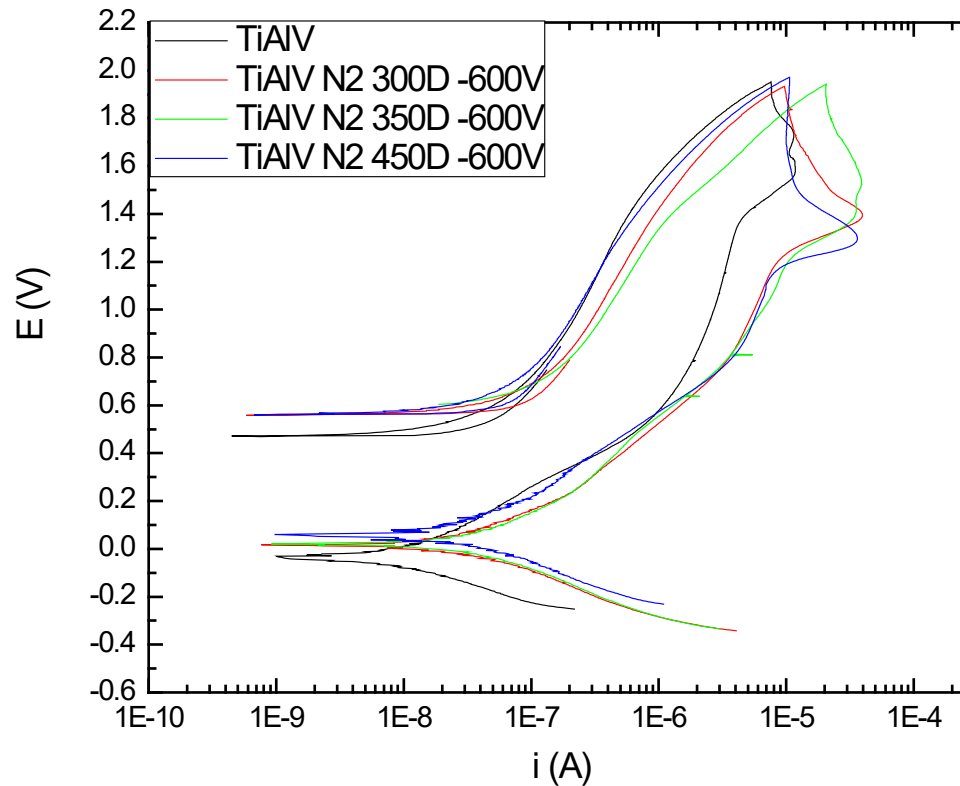
# Comportement en corrosion de l'acier 301 nitrure en milieu NaCl 1%



# Diffraction des rayons-X

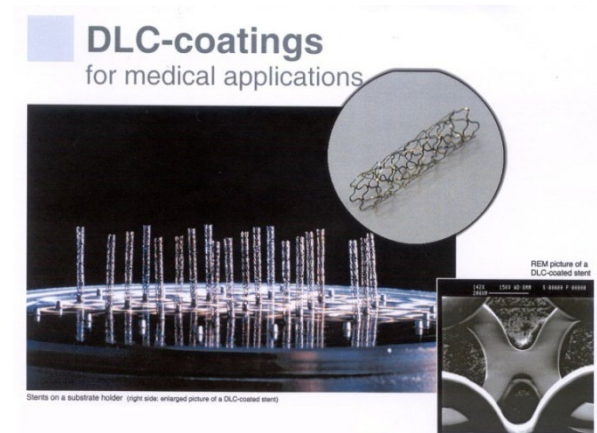
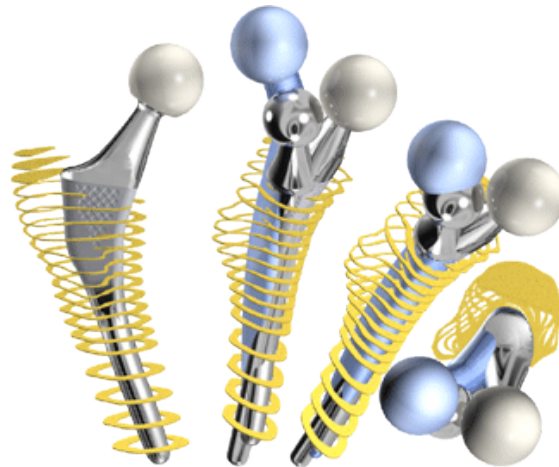


# Resistance à la corrosion du Ti6Al4V après nitruration



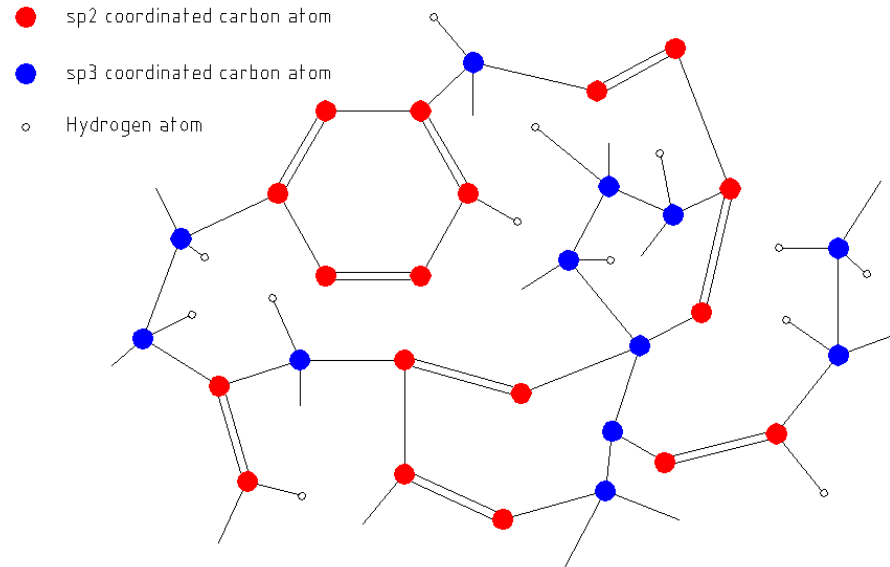


# Couches de DLC (Diamond Like Carbon) pour application biomédicales





# DLC (Diamond Like Carbon)

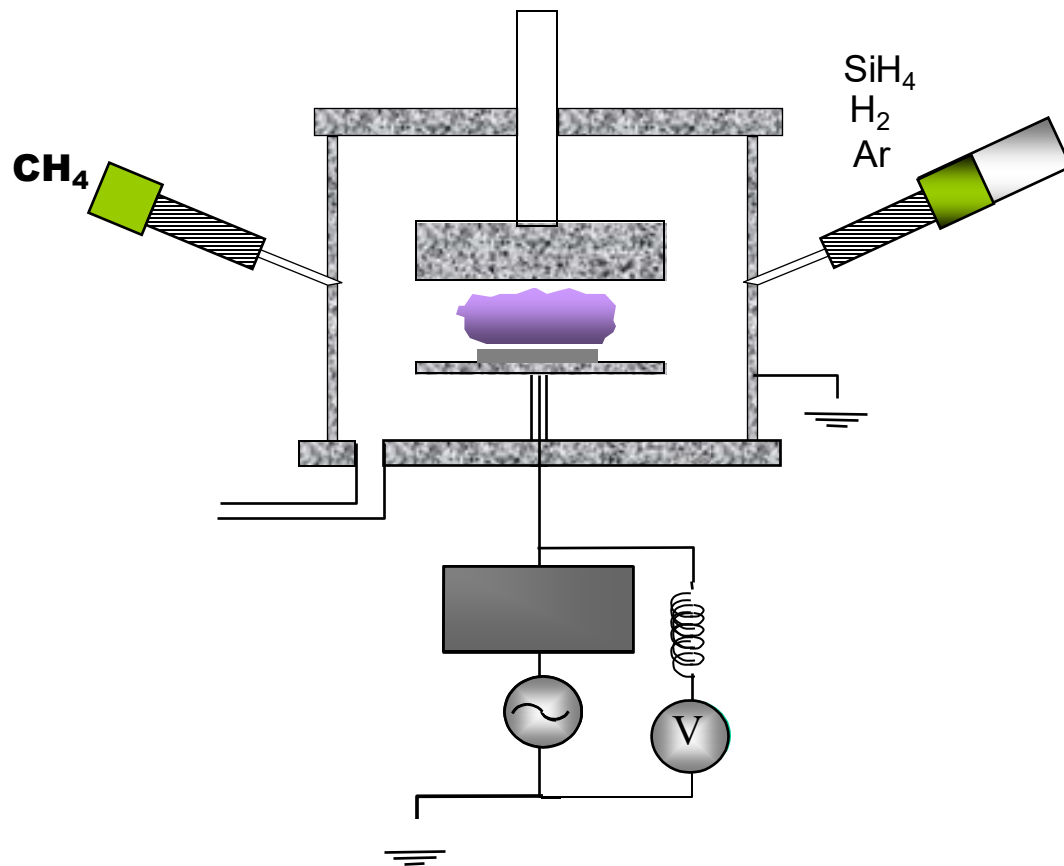


- Le DLC est un matériau amorphe composé de carbone et hydrogène.
- Caractérisé par le rapport sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>
- Dureté élevée (20 GPa)
- Biocompatible

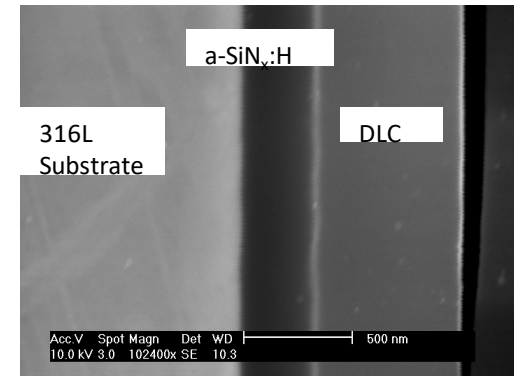
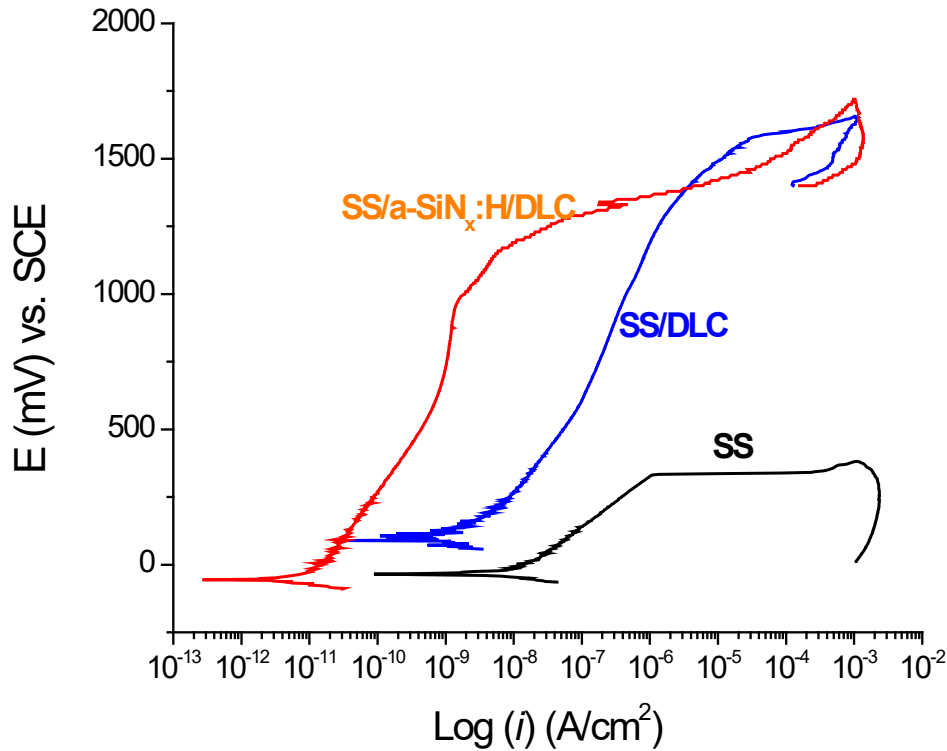


# Technique de dépôt

Dépôt sous vide: PECVD ou PVD

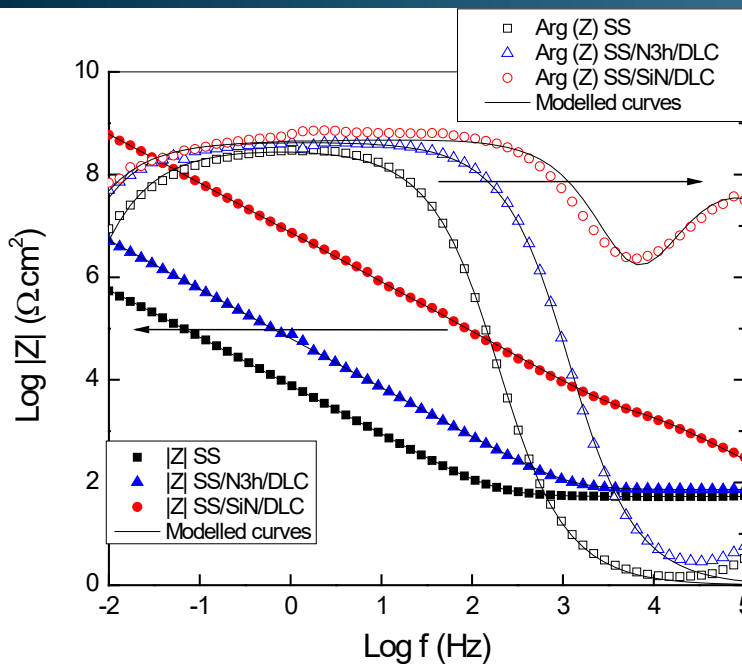


# Courbes de polarisation des dépôts DLC

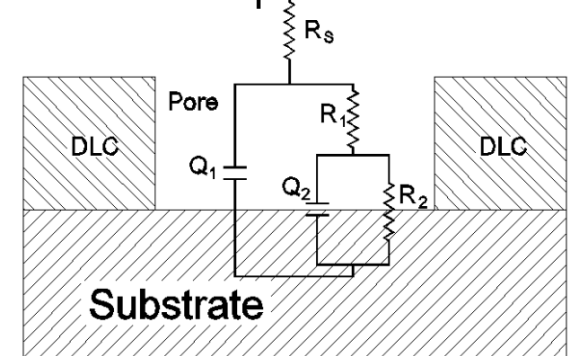


	SS316L	SS/N 3h/DLC	SS/SiN/DLC
Corrosion current, $i_{corr}$	$10^{-8}$ A/cm <sup>2</sup>	$10^{-9}$ A/cm <sup>2</sup>	$10^{-11}$ A/cm <sup>2</sup>
Breakdown potential, $E_b$	360 mV	~1400 mV	~1400 mV

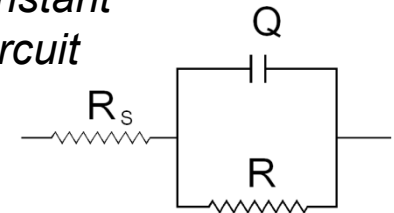
# Spectre d'impédance de DLC (après 1 heure d'immersion)



## Two-time constant equivalent circuit



## One-time constant equivalent circuit



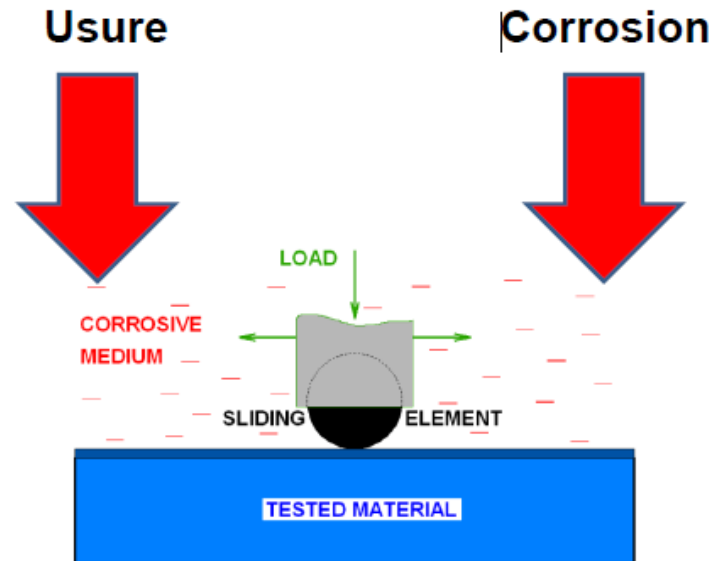
Sample	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_1$ ( $Y_0$ ) ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	$Q_1$ (n)	$R_1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_2$ ( $Y_0$ ) ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	$Q_2$ (n)	$R_2$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
SS	53				$0.22 \times 10^{-4}$	0.94	$1.81 \times 10^6$
SS/N3h/DLC	60				$0.26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

# 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.

# Tribocorrosion

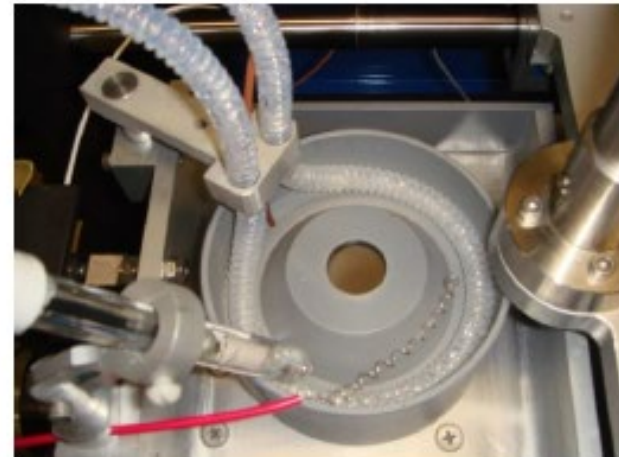
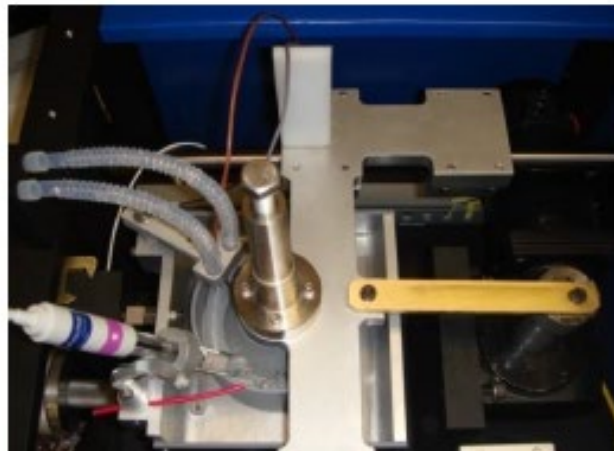
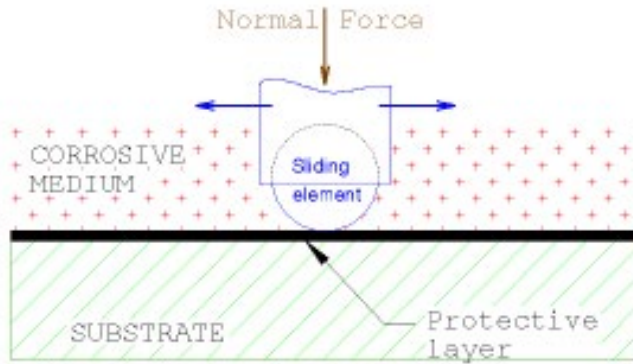
# Tribologie et corrosion



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

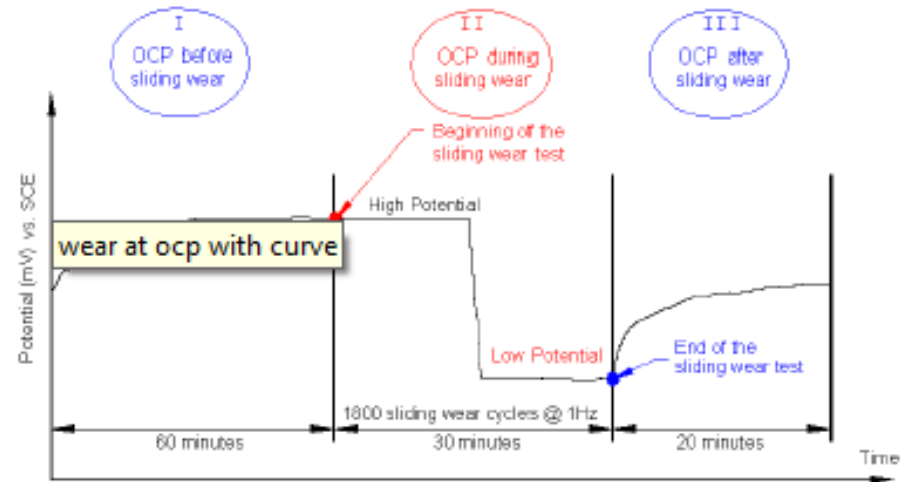


# Instrument pour la tribocorrosion

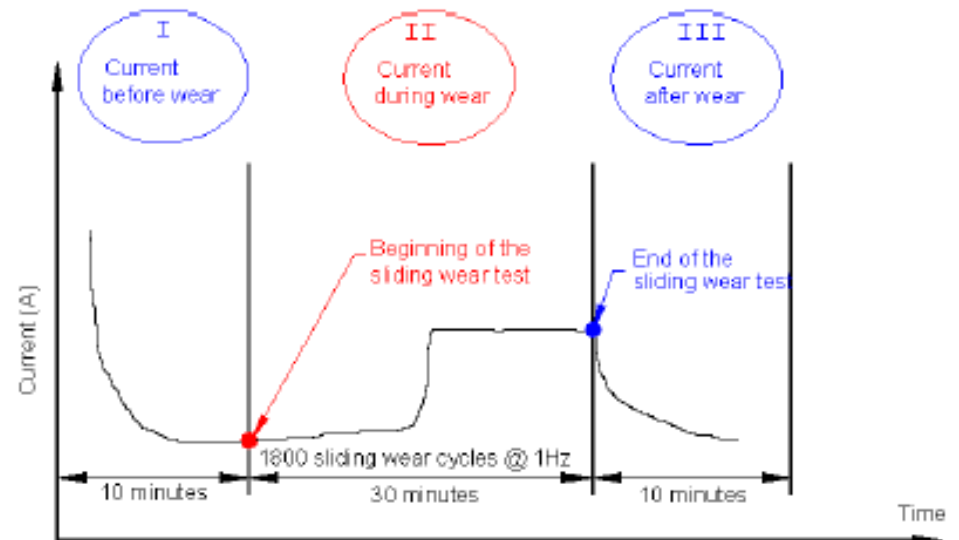


# Tests de tribocorrosion

Usure sous potentiel  
libre de corrosion

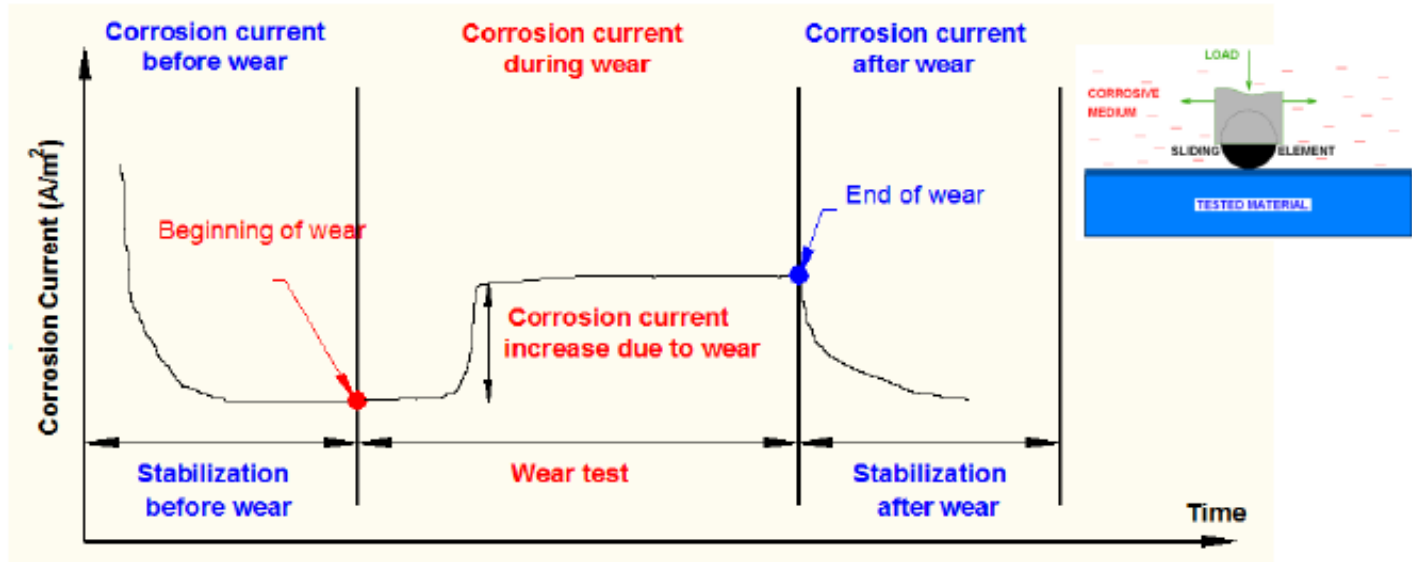


Usure sous corrosion  
contrôlée (potentiel fixe)





# Test de tribocorrosion sous potentiel contrôlé

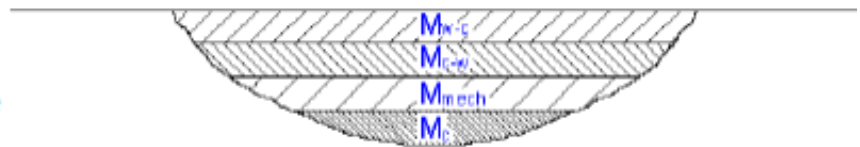


Usure sous potentiel anodique,  $M_{tot}$  est donnée par:

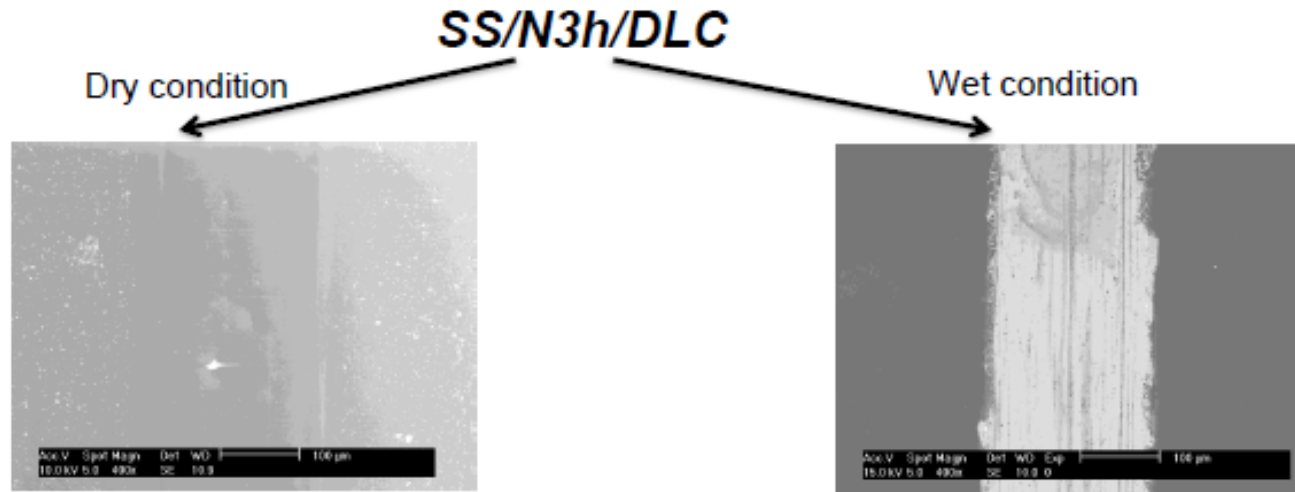
$$M_{tot} = M_c + M_{mech} + M_{syn} = M_c + M_{mech} + M_{w-c} + M_{c-w}$$

$M_{mech} ??$

Usure sous potentiel cathodique



# Tribocorrosion de DLC



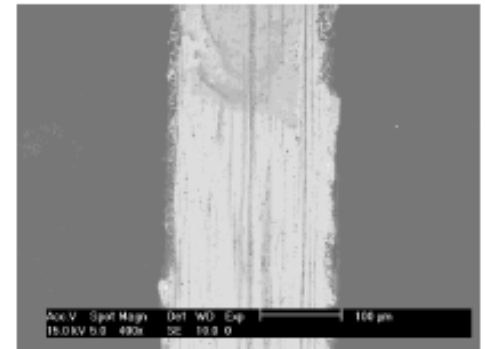
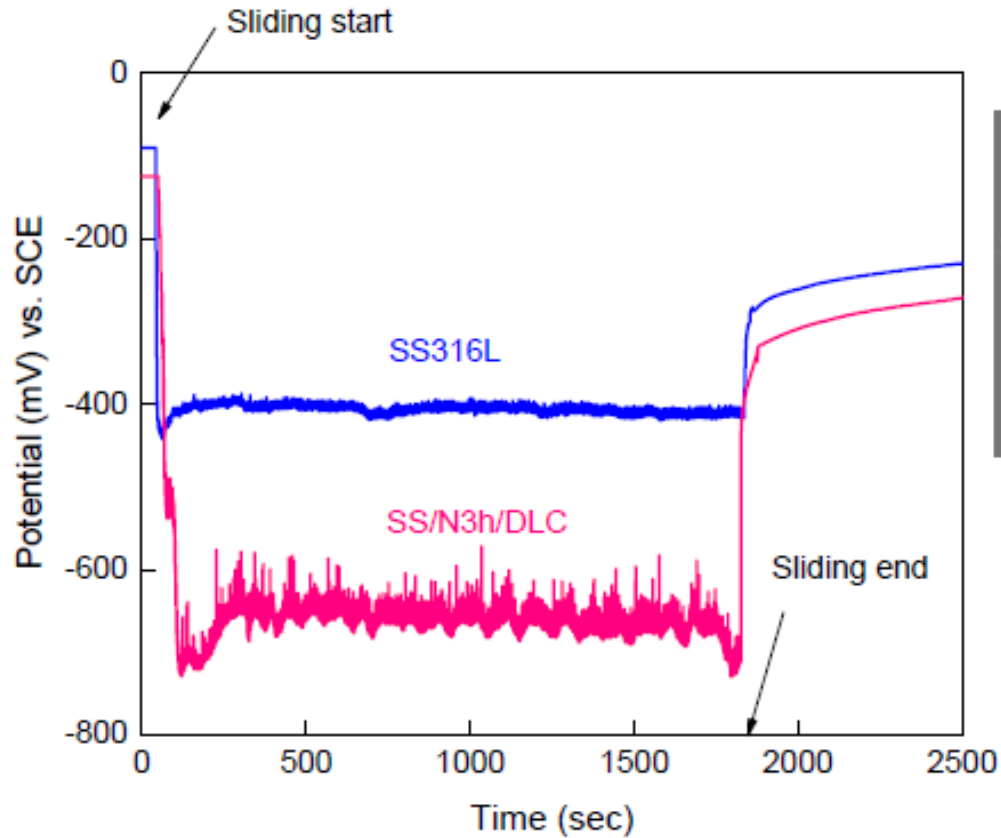
- Dry condition
- Normal load 22.5N (1.6 GPa)
- Reciprocating frequency 1 Hz
- 1800 wear cycles
- Alumina ball, 4.75 mm diameter

**Wear track depth: 0.580 µm < 0.65 µm**  
**Wear Coefficient: ~ 10<sup>-7</sup> mm<sup>3</sup>/Nm**

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

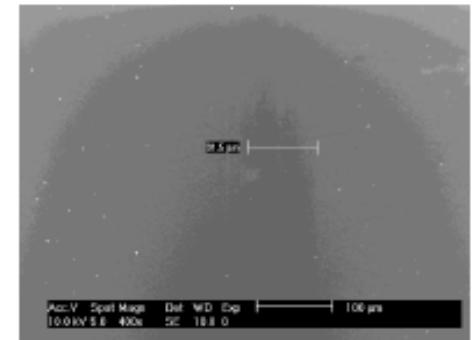
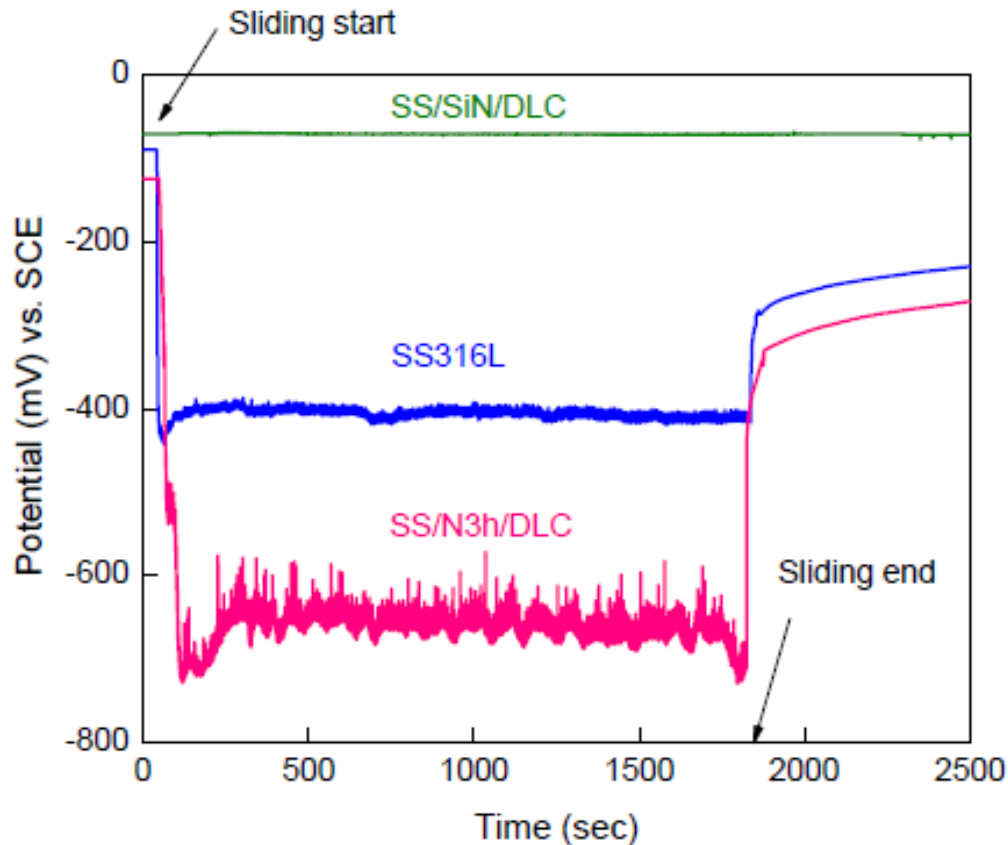
**Wear track depth: 39 µm**  
**Wear Coefficient: ~ 2x10<sup>-5</sup> mm<sup>3</sup>/Nm**

# Évolution du potentiel libre de SS/N3h/DLC

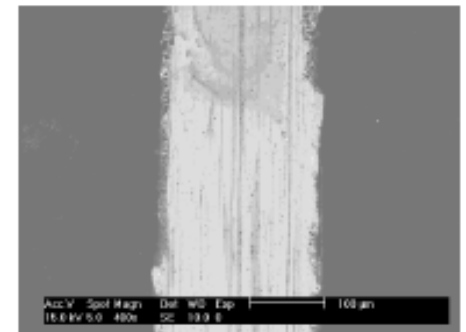


**SS/N3h/DLC**

# 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'INGÉNIERIE

---

# Questions