

# Modéliser la corrosion et la protection contre la corrosion

Ed Fontes et Bertil Nistad - COMSOL, Inc.

Presque toutes les structures construites par l'homme utilisent des métaux, souvent non nobles et sensibles à la corrosion. Le coût mondial des dommages liés à la corrosion est estimé à 2,5 billions de dollars. Une protection adéquate contre la corrosion permettrait d'économiser de 15 à 55% du coût de ces dommages (réf. 1). Il est donc financièrement justifié de mieux comprendre la corrosion et comment s'en protéger.

La modélisation et la simulation sont des outils très efficaces pour comprendre la corrosion et les méthodes de protection contre ce phénomène. Un modèle fidèle à la réalité, fondé sur les propriétés thermodynamiques et cinétiques d'un système, peut non seulement servir à comprendre, mais aussi à prédire le phénomène et être vecteur d'innovation.

Cet article décrit la théorie sous-jacente aux modèles qui décrivent la corrosion et la protection contre la corrosion. Il montre également comment ces modèles sont utilisés pour comprendre, innover et optimiser les dispositifs et procédés afin de limiter la corrosion.

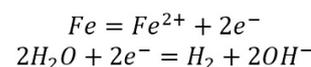
## Thermodynamique, cinétique et phénomènes de transport

La base de la modélisation des processus de corrosion provient de la théorie des réactions chimiques hétérogènes. Les réactions de surface où se produit la corrosion impliquent une réaction d'oxydo-réduction lorsqu'une structure métallique est en contact avec un électrolyte. L'oxydation et la réduction se produisent à deux endroits différents de la surface, appelés sites, et le transport des électrons du site d'oxydation au site de réduction

s'effectue par conduction électronique dans la structure métallique. Le circuit est fermé par les réactions électrochimiques et le transport du courant par conduction ionique dans l'électrolyte. (Cf. Figure 1) Les réactions d'oxydation ont lieu sur les sites anodiques vers lesquels migrent les anions de l'électrolyte. Les réactions de réduction ont lieu sur les sites cathodiques vers lesquels migrent les cations de l'électrolyte.

## Thermodynamique et cinétiques

La dissolution du métal est une réaction d'oxydation (anodique) courante dans les processus de corrosion, tandis que les réactions de réduction (cathodique) correspondent très souvent à un dégagement d'hydrogène.



Les taux de réactions anodiques et cathodiques sont déterminés par la loi d'Arrhenius qui stipule que la vitesse d'une réaction dépend de façon exponentielle de l'énergie d'activation. Ici, l'énergie d'activation est influencée par le potentiel électrique, puisque des espèces chargées

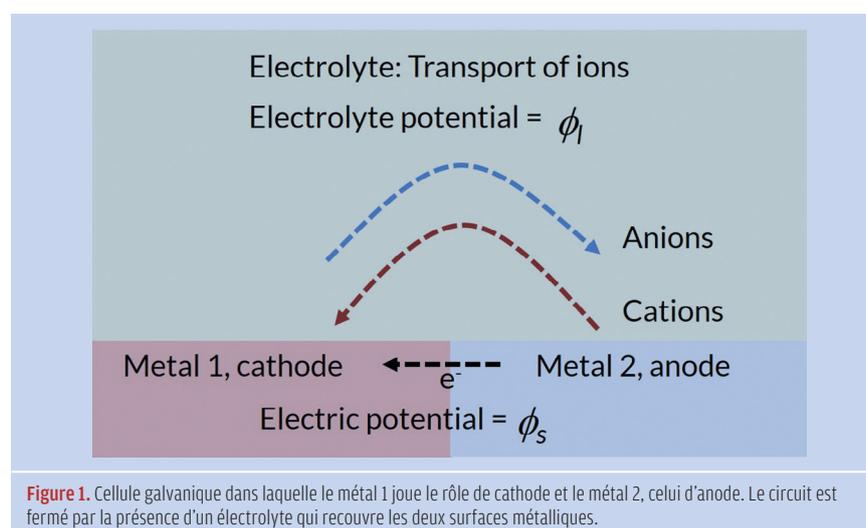


Figure 1. Cellule galvanique dans laquelle le métal 1 joue le rôle de cathode et le métal 2, celui d'anode. Le circuit est fermé par la présence d'un électrolyte qui recouvre les deux surfaces métalliques.

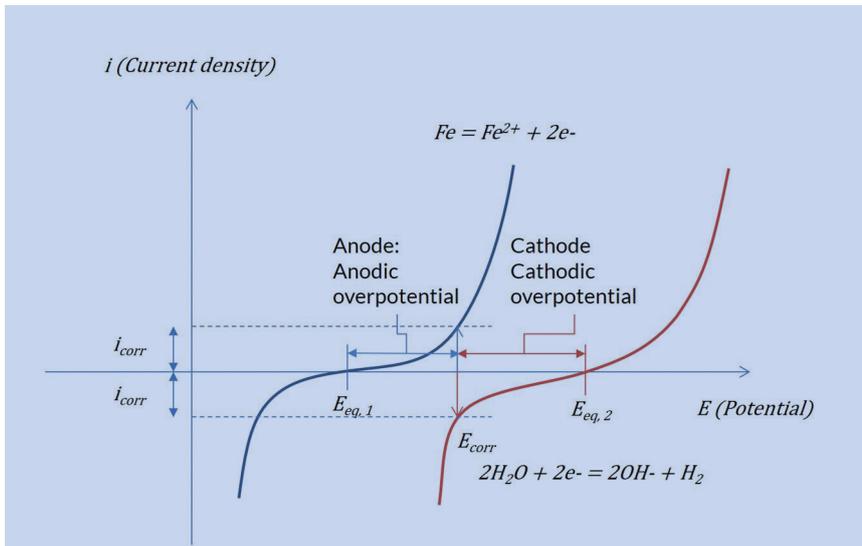


Figure 2. Expression de Butler-Volmer pour la réaction à la surface du métal le moins noble, en bleu, et à la surface du métal le plus noble, en rouge.

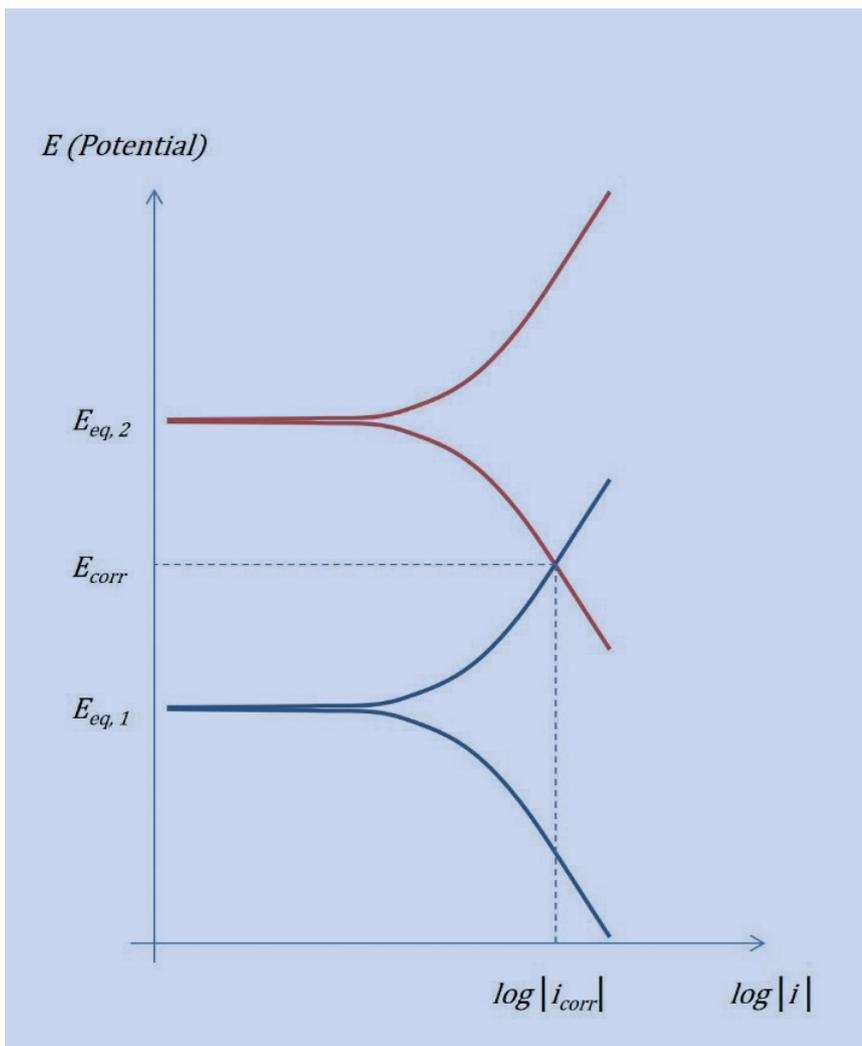


Figure 3. Diagramme d'Evans pour deux réactions à l'électrode en l'absence de pertes ohmiques et de transport de masse.

sont impliquées. En combinant la loi de Faraday et les équations d'Arrhenius, on obtient l'équation de Butler-Volmer pour les réactions électrochimiques.

L'équation de Butler-Volmer donne la densité de courant due à une réaction électrochimique, qui est proportionnelle à la vitesse de réaction, en fonction du potentiel électrochimique à la surface du site (Réf 2). L'équation de Butler-Volmer peut décrire, par exemple, la réaction d'évolution de l'hydrogène :

$$i_{H_2} = i_{0,H_2} \left\{ (C_{OH^-})^2 P_{H_2} \exp\left\{\frac{3F}{2RT} \eta\right\} - \exp\left\{-\frac{F}{2RT} \eta\right\} \right\}$$

Dans l'équation,  $i_{H_2}$  la densité de courant est perpendiculaire à la surface du métal. La densité de courant d'échange,  $i_{0,H_2}$ , représente la quantité de densité de courants anodique et cathodique à l'équilibre, elle est équivalente à la constante de vitesse de la réaction. La concentration adimensionnée de l'ion hydroxyde est exprimée ci-dessous :

$$C_{OH^-} = \frac{C_{OH^-}}{C_{OH^-eq}}$$

et représente la concentration d'ions hydroxyde à la surface du métal divisée par cette concentration à l'équilibre. La pression partielle d'hydrogène adimensionnée correspondante est égale à :

$$P_{H_2} = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2,eq}}$$

La constante de Faraday est notée  $F$ ,  $R$  représente la constante des gaz,  $T$  la température et  $\eta$  le surpotentiel de réaction. Le surpotentiel de réaction est défini par la formule suivante :

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq}$$

$\phi_s$  représente le potentiel électrique à la surface du métal,  $\phi_l$  le potentiel de l'électrolyte et  $E_{eq}$  le potentiel d'équilibre de l'électrode.

Si l'on considère une surface métallique composée de deux métaux différents en contact électronique avec le même électrolyte, les sites de surface, ayant une affinité électronique plus élevée, présentent un potentiel électrochimique plus élevé à l'équilibre,  $E_{corr}$ , que les sites de surface ayant une affinité électronique plus faible. Comme les sites de surface sont en contact

électronique avec le même électrolyte, nous obtenons une cellule galvanique avec un potentiel mixte de courant net nul, également appelé potentiel de corrosion  $E_{corr}$ , d'après le graphique ci-dessous pour des sites anodiques et cathodiques très proches l'un de l'autre. Nous pouvons voir ici que la surface avec l'affinité électronique la plus faible agit comme anode, ce qui par définition correspond à une densité de courant de transfert de charge positive à la surface, tandis que la surface avec l'affinité électronique la plus élevée agit comme cathode, ce qui par définition correspond à une densité de courant négative. La valeur absolue de la densité de courant pour les réactions anodiques et cathodiques correspondant à une densité de courant nette nulle est appelée courant de corrosion  $i_{corr}$ . (Cf. Figure 2).

Ce phénomène peut également être visualisé dans un diagramme dit d'Evans, où le potentiel électrochimique est représenté en fonction du logarithme de la valeur absolue de la densité de courant. (Cf. Figure 3).

En présence de limitation par le transfert de masse, les pertes de transfert de masse ralentissent la vitesse de la réaction. La densité de courant à des valeurs élevées cesse d'augmenter de manière exponentielle et s'approche de manière asymptotique d'une valeur constante appelée densité de courant limitant. C'est ce que l'on observe dans la zone cathodique (négative) pour la réduction de l'oxygène (en rouge) dans la figure 4.

Le diagramme d'Evans ci-dessous correspond à la réduction de l'oxygène limitée par le transport et à la dissolution anodique du métal (Réf 3). (Cf. Figure 5).

La densité de courant à des valeurs élevées cesse d'augmenter de manière exponentielle et s'approche de manière asymptotique d'une valeur constante appelée densité de courant limitant.

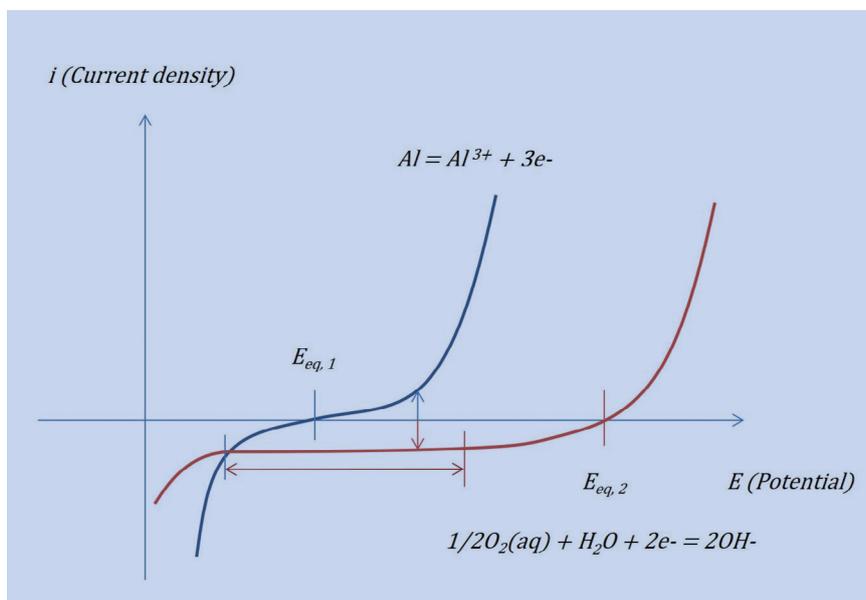


Figure 4. La réduction de l'oxygène (en rouge) est limitée par le transport de masse dans un large intervalle de potentiels. Le courant absolu n'augmente que pour les potentiels négatifs lorsque le dégagement d'hydrogène démarre.

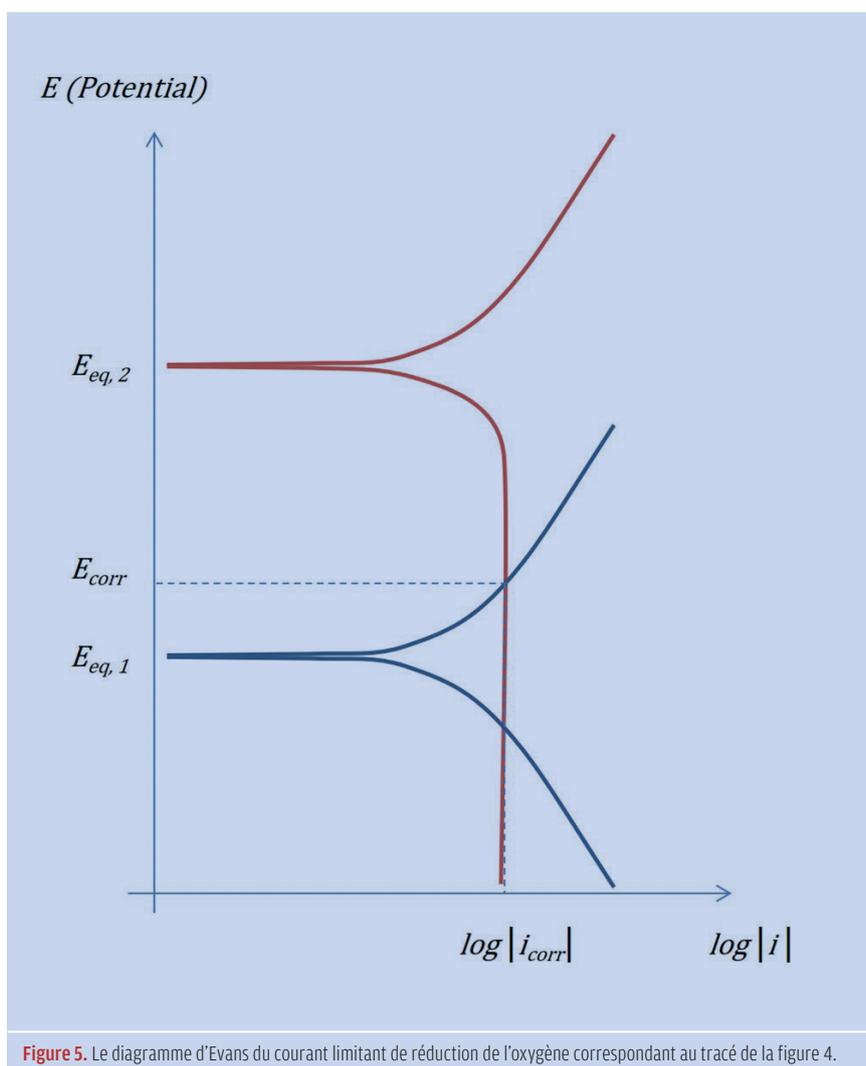


Figure 5. Le diagramme d'Evans du courant limitant de réduction de l'oxygène correspondant au tracé de la figure 4.

## Phénomènes de transport et mise en équations

Le potentiel électronique et le potentiel de l'électrolyte peuvent varier dans l'espace et dans le temps, de même que la composition de l'électrolyte. Un modèle fidèle de corrosion doit être capable de décrire la composition de l'électrolyte ainsi que la distribution du potentiel dans le métal et l'électrolyte. De tels modèles doivent tenir compte du flux d'ions chargés dans l'électrolyte, du bilan de matière de toutes les espèces dans l'électrolyte et de la condition d'électroneutralité dans l'électrolyte. Les équations qui décrivent le transport des ions chargés dans un électrolyte sont les équations de Nernst-Planck. Le flux d'un ion chargé (*i*-ième espèce),  $\mathbf{N}_i$ , se compose de contributions provenant de la diffusion, de la migration et de l'advection.

Les équations régissant le modèle dans le domaine de l'électrolyte sont les suivantes :

Bilans de matière pour les espèces 1 à *n* :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_i + R_i = 0$$

Le flux est donné par l'équation de Nernst-Planck :

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l + c_i \mathbf{u}$$

$R_i$  représente une réaction homogène dans l'électrolyte,  $D_i$  le coefficient de diffusion de l'espèce *i*,  $z_i$  la charge de l'ion *i*,  $u_{m,i}$  la mobilité, et  $\mathbf{u}$  le vecteur vitesse de l'écoulement de l'électrolyte.

L'équation de conservation de la charge dans l'électrolyte  $i_l$  :

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_l = 0$$

La densité de courant dans l'électrolyte est donnée par la somme des flux de toutes les charges dans l'électrolyte, ce qui, en combinaison avec la loi de Faraday, donne :

$$\mathbf{i}_l = \sum_{i=1}^n z_i F \mathbf{N}_i$$

L'équation de Poisson :

$$\nabla \cdot (-\epsilon \nabla \phi_l) = F \sum_{i=1}^n z_i c_i$$

$\epsilon$  désigne la permittivité. Pour la plupart des électrolytes (à l'exception des électrolytes très dilués), cette équation est approximée par la condition d'électroneutralité :

$$\sum_{i=1}^n z_i c_i = 0$$

Pour le potentiel électronique dans la structure métallique, nous pouvons utiliser l'équation de conservation de la charge en combinaison avec la loi d'Ohm. Conservation de la charge dans le métal :

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_s = 0$$

Avec

$$\mathbf{i}_s = -\kappa_s \nabla \phi_s$$

$\kappa_s$  représente la conductivité électrique du métal.

L'équation de Butler-Volmer, mentionnée précédemment, est utilisée comme condition aux limites des domaines présents des deux côtés de l'interface métal-électrolyte. Par exemple, si un ion *i* participe à une réaction électrochimique à la surface, alors sa condition aux limites est définie par le fait que le flux aux frontières doit correspondre au taux de réaction par unité de surface :

$$\mathbf{N}_i \cdot \mathbf{n} = -\frac{S_i}{nF} i_{BV}$$

$\mathbf{n}$  désigne le vecteur normal à la surface du métal, si le coefficient stœchiométrique de l'espèce *i* dans la réaction de transfert de charge,  $n$  le nombre d'électrons et  $i_{BV}$  est l'expression de Butler-Volmer pour la réaction électrochimique dans laquelle l'ion *i* est impliqué. Il convient de noter qu'il peut s'agir d'une somme de réactions. Les conditions aux limites correspondantes à la conservation de la charge sont les suivantes :

$$\mathbf{i}_s \cdot \mathbf{n} = -i_{BV}$$

ici également, l'expression de Butler-Volmer,  $i_{BV}$ , peut être une somme d'expressions pour plusieurs réactions. De manière analogue, la condition aux limites pour la conservation de la charge dans le métal est obtenue par l'expression suivante :

$$\mathbf{i}_s \cdot \mathbf{n} = -i_{BV}$$

Dans un électrolyte parfaitement mélangé, le vecteur densité de courant est exprimé par l'équation suivante :

$$\mathbf{i}_l = -\left(\sum_{i=1}^n z_i^2 u_{m,i} F^2 c_i\right) \nabla \phi_l + \left(F \sum_{i=1}^n z_i c_i\right) \mathbf{u}$$

Le deuxième terme à droite de l'équation ci-dessus contient la condition d'élec-

troneutralité comme facteur qui est égal à zéro. Le facteur entre parenthèses dans le premier terme du côté droit de l'équation ci-dessus est égal à la conductivité de l'électrolyte,  $\kappa_l$ . On obtient ainsi l'expression suivante pour la densité de courant dans des électrolytes parfaitement mélangés :

$$\mathbf{i}_l = -\kappa_l \nabla \phi_l$$

## Corrosion galvanique

Comme indiqué ci-dessus, deux métaux ayant une affinité électronique différente, en contact électronique et en contact avec le même électrolyte, forment une cellule galvanique. Ce problème se pose lors du soudage de différents métaux dans l'industrie automobile et dans la construction navale. À proximité de la zone de contact entre les deux métaux, le métal le moins noble est dissous par anodisation dans le processus galvanique. De telles structures doivent être protégées, par exemple, en utilisant des revêtements qui empêchent le contact direct des surfaces métalliques avec l'eau contenant des ions (l'électrolyte).

La figure 6 montre les lignes de courant et les courbes isopotentielles pour un modèle de corrosion galvanique. Le modèle est résolu avec un maillage mobile, où la dissolution de l'anode est prise en compte. Le graphique ci-dessous montre comment la surface initialement plate du métal moins noble est consommée par la dissolution anodique après 72 heures. L'utilisation du cuivre dans l'industrie électronique avec d'autres métaux moins

Un modèle fidèle de corrosion doit être capable de décrire la composition de l'électrolyte ainsi que la distribution du potentiel dans le métal et l'électrolyte, et tenir compte, dans l'électrolyte, du flux d'ions chargés, du bilan de matière de toutes les espèces et de la condition d'électroneutralité.

nobles, par exemple, les métaux de soudure, est un exemple de corrosion galvanique en milieu humide. Lorsque l'eau se condense sur des surfaces non protégées et que les ions sont lentement dissous pour former un électrolyte, des cellules galvaniques se forment facilement.

#### Corrosion caverneuse

La corrosion peut également être due à des variations dans la composition de l'électrolyte. Par exemple, dans le cas de la corrosion caverneuse, l'embouchure de la crevasse a un potentiel électrochimique plus élevé que le fond de la crevasse, en raison de l'activité plus élevée de l'oxygène.

Ce processus commence par de petites variations de concentrations à la surface du métal qui font que certaines parties agissent comme des anodes et d'autres comme des cathodes, ce qui correspond à de la corrosion généralisée (voir ci-dessous). La réaction cathodique de réduction de l'oxygène consomme de l'oxygène sur l'ensemble de la crevasse, mais cela conduit finalement à un appauvrissement en oxygène au fond de la crevasse, où le transport d'oxygène est limité. À ce stade, le processus de corrosion s'accélère, car le fond de la crevasse présente un faible potentiel électrochimique en raison de la faible activité de l'oxygène par rapport à l'embouchure. Lorsque cela se produit, le fond de la crevasse est fortement polarisé anodiquement et la dissolution du métal a lieu tandis que l'embouchure de la crevasse fonctionne comme une cathode, avec la réduction de l'oxygène comme réaction cathodique.

Le graphique ci-dessous montre les distributions de concentration des produits de corrosion et d'autres ions dans une crevasse où se produit la corrosion du fer dans une solution d'acide acétique (acétate de sodium). La solution des équations du modèle reproduit les résultats de Walton (Réf 4). (Cf. Figure 7)

#### Corrosion par piqûres

Les gouttelettes à la surface d'un métal peuvent provoquer une cellule de concentration similaire à la corrosion caverneuse. Une corrosion uniforme consomme de l'oxygène à la surface de métal recouverte par la gouttelette de liquide. Cela provoque un appauvrissement en oxygène au milieu de la gouttelette, tandis que les bords de la gouttelette ayant une épaisseur plus fine limitent moins le transport d'oxygène. Les bords de la gouttelette

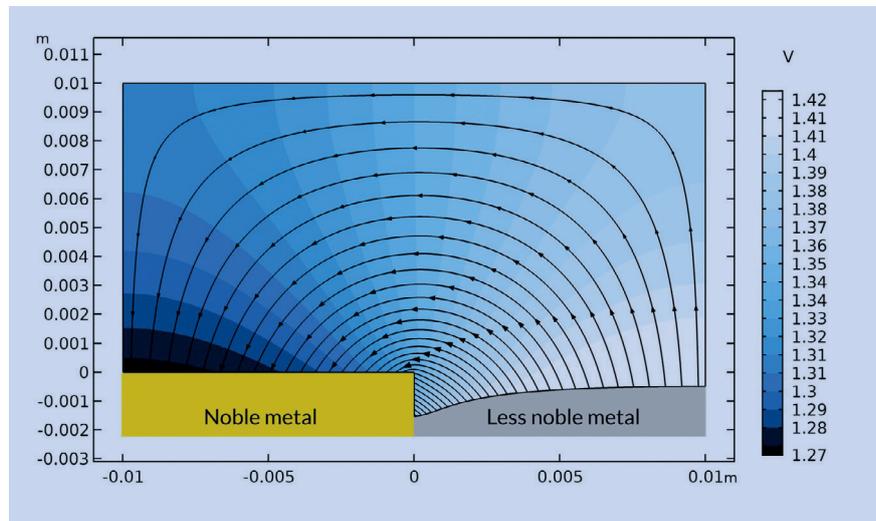


Figure 6. Courbes de densité de courant et d'isopotential dans l'électrolyte d'une cellule galvanique. Après 72 heures, le métal le moins noble a été corrodé par dissolution anodique.

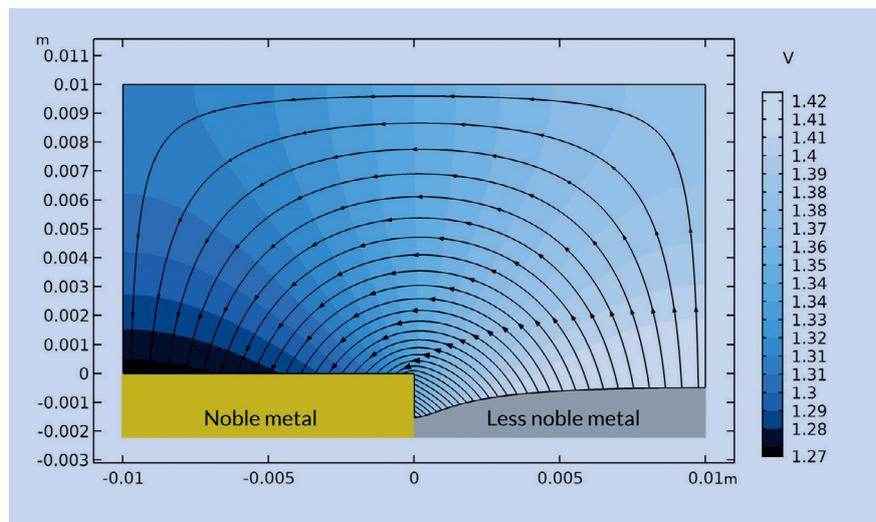


Figure 7. Concentrations des ions et des complexes en fonction de la profondeur d'une crevasse.

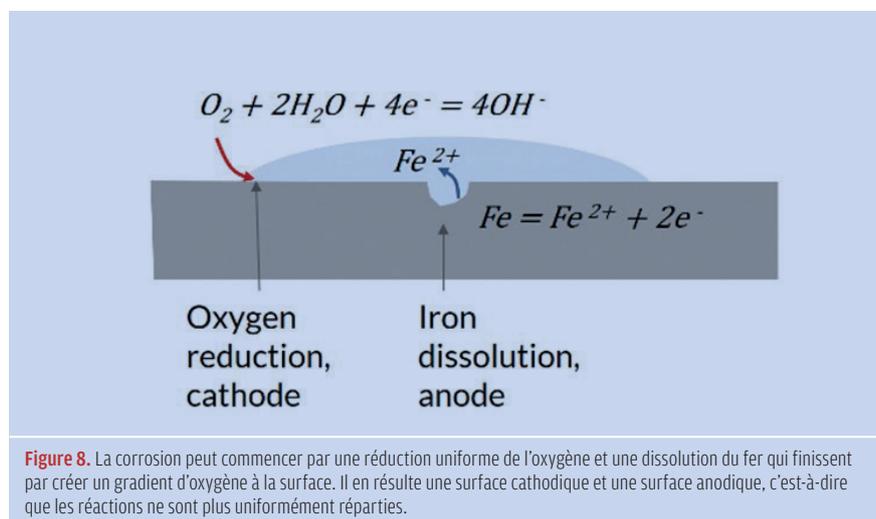


Figure 8. La corrosion peut commencer par une réduction uniforme de l'oxygène et une dissolution du fer qui finissent par créer un gradient d'oxygène à la surface. Il en résulte une surface cathodique et une surface anodique, c'est-à-dire que les réactions ne sont plus uniformément réparties.

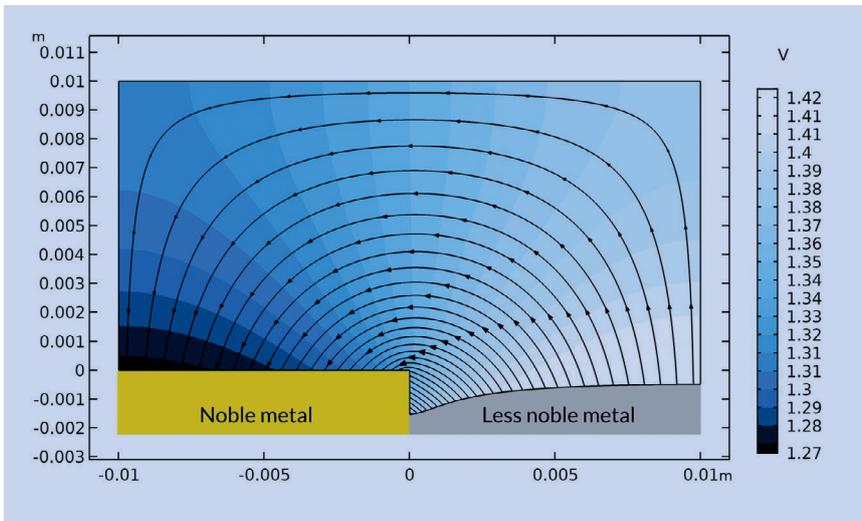


Figure 9. Résultats d'une simulation de corrosion à l'aide d'un maillage mobile. La surface initialement plane devient légèrement rugueuse après 60 heures de contact avec un électrolyte.

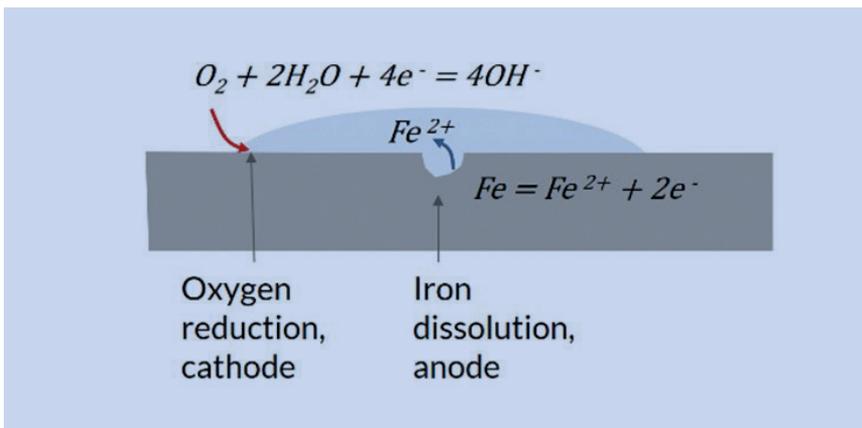


Figure 10. Potentiel d'électrode à la surface d'un busbar soumis à l'air humide. La simulation donne la vitesse de corrosion des différents métaux : Cuivre (pièce supérieure), zinc (boulon) et aluminium (pièce inférieure).

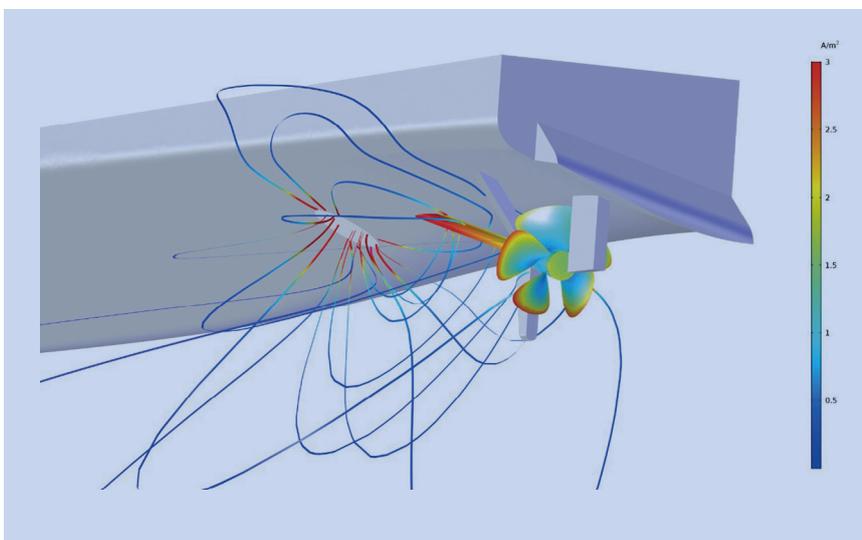


Figure 11. Lignes de courant dans l'eau de mer autour d'une anode à courant imposé, protégeant l'hélice d'un grand cargo. Les parties intérieures des pales de l'hélice sont légèrement moins protégées que le reste de la structure.

commencent alors à agir comme une cathode tandis que la surface sous le milieu de la gouttelette agit comme une anode. Une petite fosse peut se former au milieu de la gouttelette. Une fois cette fosse formée, l'humidité reste présente même lorsque la gouttelette sur la surface a séché. Le processus de corrosion devient alors très similaire à la corrosion caverneuse. L'embouchure de la fosse agit comme une cathode, en raison de l'accès à l'oxygène, tandis que le fond de la fosse agit comme une anode, dissolvant le métal et aggravant le processus de corrosion. (Cf. Figure 8)

### Corrosion uniforme ou généralisée

Une surface métallique est constituée de grains et de joints de grains de composition variable qui peuvent présenter des affinités électroniques différentes. Cela conduit à la formation de cellules galvaniques microscopiques lorsque la surface du métal est recouverte d'un électrolyte. Ce type de corrosion est localisé à l'échelle microscopique, mais à l'œil nu, il ressemble à une corrosion uniforme en surface. La figure ci-dessous montre comment les cristallites d'un métal moins noble sont dissoutes par les cristallites d'un métal plus noble. La surface est initialement parfaitement plane alors qu'après 60 heures de contact avec un électrolyte, le processus de corrosion a rendu la surface rugueuse. (Cf. Figure 9 & 10)

La corrosion atmosphérique est un exemple de corrosion uniforme. Elle constitue un problème important dans les environnements humides, car la surface du métal est souvent recouverte d'un film liquide. Les structures métalliques situées dans les zones côtières sont également soumises à un brouillard contenant des ions chlorure qui accélèrent la corrosion.

### Protection cathodique

La méthode la plus courante pour protéger activement une surface métallique consiste à la polariser de manière cathodique. Le potentiel de la surface est abaissé à un point tel que la réduction de l'oxygène est la seule réaction (ou du moins la principale réaction) qui se produit sur la surface cathodique. La réduction de l'oxygène crée un milieu alcalin à la surface protégée et une couche calcaire peut se former.

Il existe en principe deux procédés différents de protection cathodique : la protection cathodique avec anodes sacrificielles.

cielles (SACP) et la protection cathodique par courant imposé (ICCP). (Cf. Figure 11) La modélisation de la protection cathodique est effectuée dans le but de positionner les anodes de sorte que toute la surface métallique à protéger se retrouve dans l'intervalle de potentiel de réduction de l'oxygène. Si le critère de protection ne peut être respecté, les anodes doivent être repositionnées. Les risques de variations importantes du potentiel électrochimique sont doubles : la surface peut être excessivement polarisée cathodiquement, ce qui entraîne un dégagement indésirable d'hydrogène ou alors la surface n'est pas protégée, ce qui accélère la corrosion. Le dégagement d'hydrogène peut, entre autres, entraîner une fragilisation par l'hydrogène des structures en acier. Lorsqu'un objet est immergé dans l'eau de mer sous protection cathodique, un mécanisme de réaction assez complexe provoque des dépôts calcaires. Ces dépôts agissent comme un film protecteur, réduisant le transport d'oxygène vers la surface métallique nue, et réduisant donc la quantité de courant pour les réactions cathodiques. En tenant compte de ce phénomène, il est possible d'obtenir un modèle plus précis pour la durée de vie de la structure. Un modèle rigoureux du mécanisme de réaction complet serait trop complexe pour une structure sous-marine à grande échelle, mais en adaptant les mesures à un modèle plus simple représentant la précipitation des dépôts calcaires, on peut obtenir des résultats rapides et réalistes.

(Cf. Figure 12, 13 et 14)

La protection cathodique par courant imposé est similaire à l'utilisation d'anodes sacrificielles, mais la protection s'effectue par application d'un courant continu via une alimentation électrique externe. Les anodes peuvent être placées plus loin de la surface métallique que sans courant imposé, ce qui donne une plus grande liberté dans le placement des anodes. D'autres effets tels que la consommation d'énergie et la surprotection peuvent devenir plus importants lors de l'utilisation de la protection cathodique par courant imposé. L'ICCP peut également poser des problèmes liés aux effets bipolaires et aux courants vagabonds. Par exemple, un bateau ancré à proximité d'une structure protégée peut agir comme une électrode bipolaire et donc corroder et interférer avec le système ICCP. Ainsi, la liberté de fonctionnement et la flexibilité de l'ICCP introduisent également certaines difficultés dans la mesure où d'autres structures

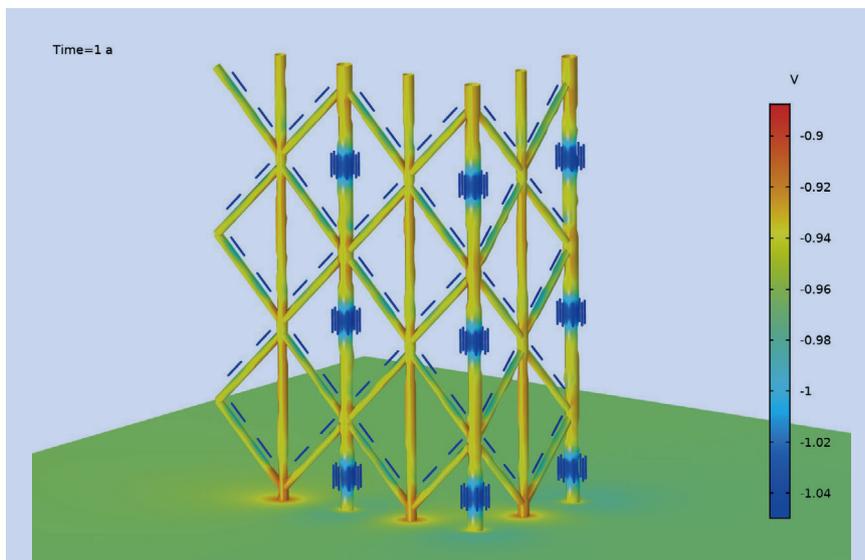


Figure 12. Potentiel de l'électrolyte vs électrode de référence Ag/AgCl près de la surface de l'acier, un an après l'installation d'une plateforme pétrolière.

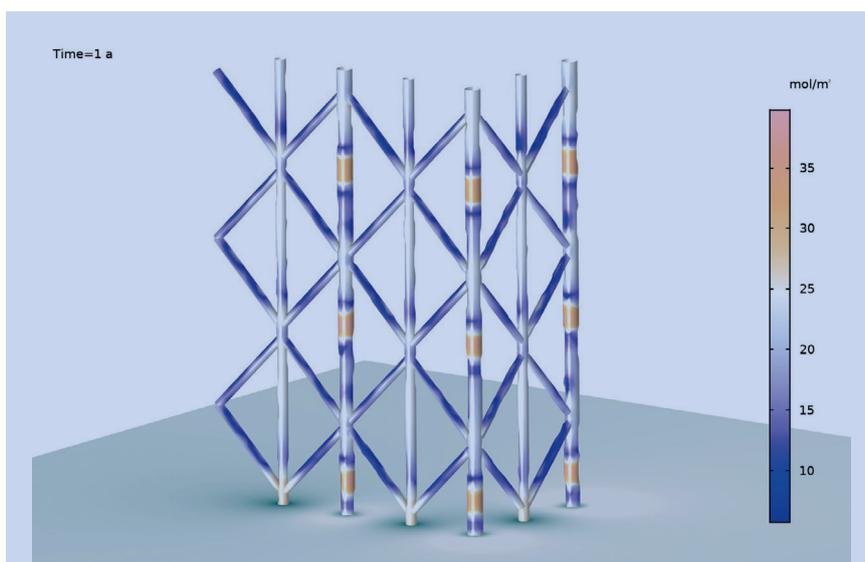


Figure 13. Dépôts d'espèces en unité de concentration relative un an après l'installation d'une plateforme pétrolière. Les dépôts d'espèces affectent la distribution de courant en raison d'une diminution de la diffusion d'oxygène à travers la couche, ce qui réduit la quantité de courant circulant à travers la surface.

Lorsqu'un objet est immergé dans l'eau de mer sous protection cathodique, un mécanisme de réaction assez complexe provoque des dépôts calcaires. Ces dépôts agissent comme un film protecteur, réduisant le transport d'oxygène vers la surface métallique nue, et réduisant donc la quantité de courant pour les réactions cathodiques.

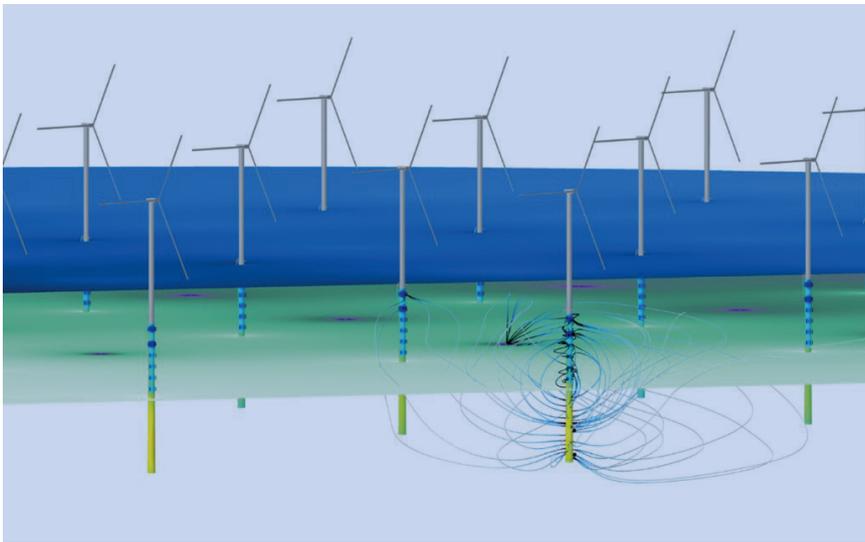


Figure 14. Un parc éolien offshore dont certaines parties de la structure sont situées sous la surface de la mer, protégées contre la corrosion par ICCP.

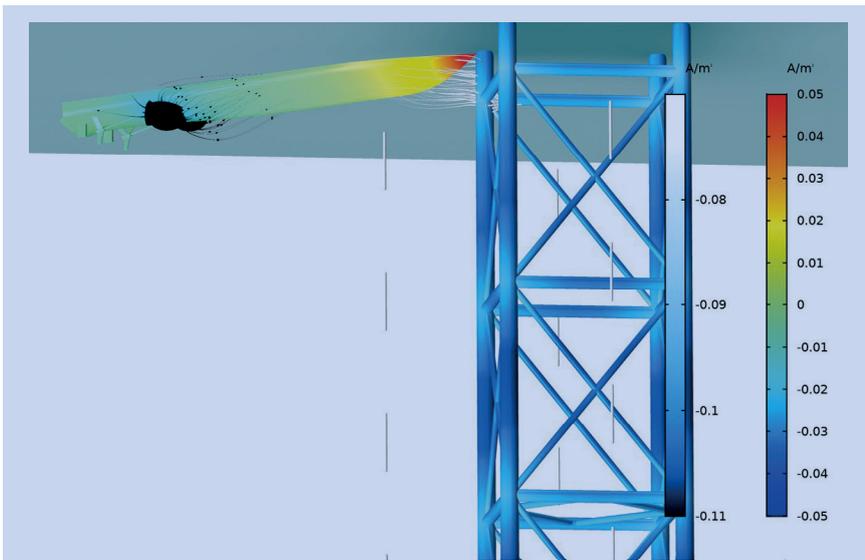


Figure 15. Un bateau ancré à proximité d'une plateforme pétrolière est soumis aux courants des anodes cylindriques qui protègent la structure de la plateforme contre la corrosion. Le bateau agit comme une électrode bipolaire, où les parties de la coque proches de la plateforme pétrolière peuvent subir une corrosion anodique. Les lignes de courant noires indiquent les courants en sortie des anodes ICCP, et les lignes de courant grises indiquent les courants se dirigeant vers la structure de la plate-forme.

métalliques situées à proximité du système protégé peuvent absorber une partie du courant, ce qui provoque des effets de courant vagabond. ( Cf. Figure 15)

## Conclusion

La modélisation et la simulation à partir de modèles fidèles 1D, 2D et 3D contribuent à la compréhension des processus de corrosion et de protection contre la corrosion. Une meilleure compréhension

permettant in fine d'appuyer la conception de dispositifs et de systèmes de protection afin d'atténuer l'impact du phénomène. Les avantages de la modélisation et de la simulation résident dans le fait que la compréhension, la conception et l'optimisation sont réalisées à moindre coût, réduisant également les risques de réparations coûteuses, en comparaison à des modèles purement empiriques ou à des modèles OD simplifiés. ■

La modélisation et la simulation à partir de modèles fidèles 1D, 2D et 3D contribuent à la compréhension des processus de corrosion et de protection contre la corrosion.

Une meilleure compréhension permettant in fine d'appuyer la conception de dispositifs et de systèmes de protection afin d'atténuer l'impact du phénomène.

## Références

1. NACE "Impact, International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study", Editor : Jacobson G., NACE International, Houston, Texas, USA, 2016.
2. Bockris J. O'M., Reddy A. K. N., "Modern Electrochemistry", Volume 2, pages 862-908, Plenum Press, NY, 1970.
3. Gibson G., Scantlebury D., "Criteria for Cathodic Protection", The Journal of Corrosion Science and Engineering, Volume 3, Paper 17, 2001.
4. Walton J.C., "Mathematical Modeling of Mass Transport and Chemical Reaction in Crevice and Pitting Corrosion," Corrosion Science, vol. 30, no. 8/9, pp. 915-928, 1990.
- Autre référence non citée dans cet article
5. Fontes, E, Nistad, B: "Modeling Corrosion and Corrosion Protection", Whitepaper, COMSOL Inc., 2019.