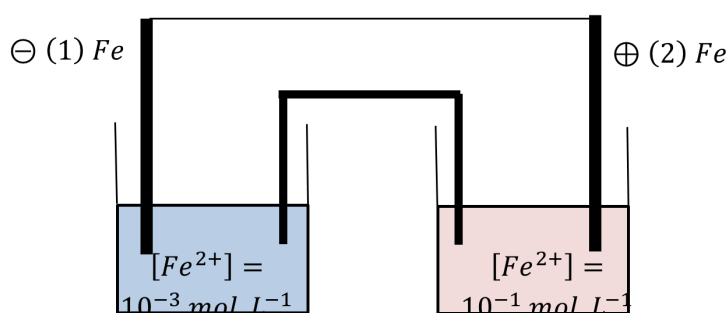


Chapitre 3 : La corrosion humide

III. La corrosion différentielle

2. Inhomogénéité de concentrations

Première modélisation :



Loi de Nernst :

$$E_1 = E^0 + 0,03 \log[Fe^{2+}]_1$$

$$E_2 = E^0 + 0,03 \log[Fe^{2+}]_2$$

Si $[Fe^{2+}]_1 < [Fe^{2+}]_2$, alors .

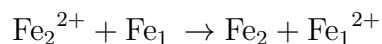
Le système est hors équilibre et va évoluer vers un équilibre où les potentiels seront égaux. Par conséquent, les concentrations seront égales des deux côtés.

Les réactions électrochimiques impliquées sont :

— Réduction cathodique (2) : $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$

— Oxydation anodique (1) : $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$

Équation-bilan :



Conclusion :

Le fer de la solution la plus diluée est corrodé.

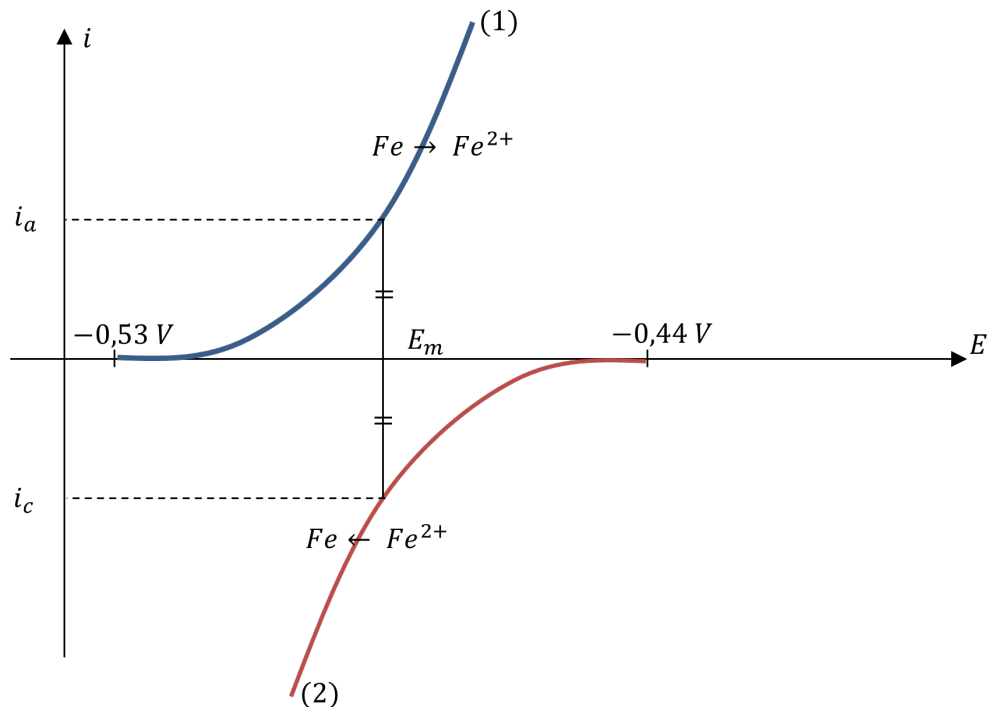
Étude cinétique :

Les potentiels de départ dans les deux compartiments sont :

$$E_{10} = -0.44 - 0.03 \times 3 = -0,53 \text{ V}$$

$$E_{20} = -0.44 - 0.03 \times 1 = -0,47 \text{ V}$$

Le fer appartient à un couple rapide. On obtient :

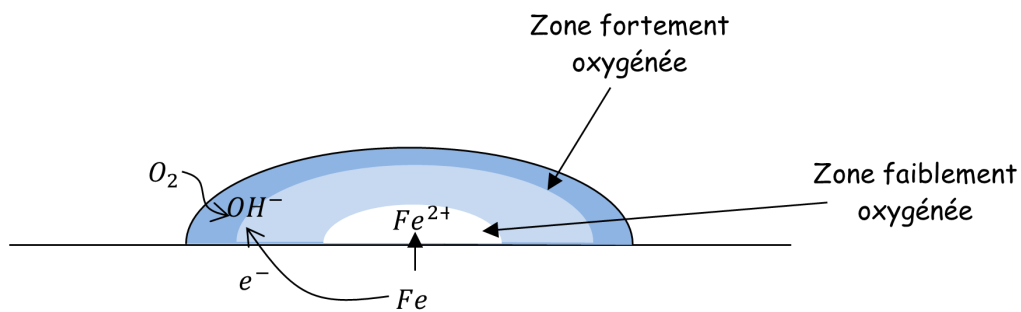


Seconde modélisation : pile d'Evans

Définition :

On parle d'aération différentielle lorsque le milieu aqueux possède une teneur en dioxygène dissous inhomogène.

Situation à modéliser : Goutte d'Evans



- Zone fortement oxygénée : réduction cathodique
- Zone faiblement oxygénée : oxydation anodique

Équation bilan :

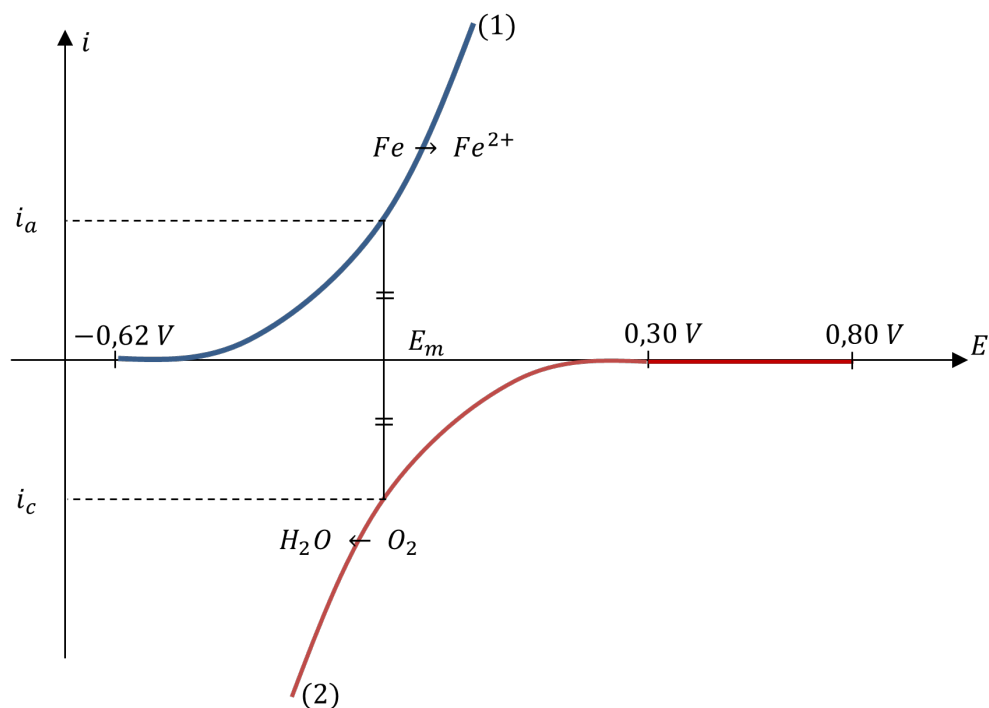
Étude cinétique :

La loi de Nernst s'applique également dans ce contexte :

$$E_1 = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + 0.03 \log[\text{Fe}^{2+}] = -0,62 \text{ V} \quad \text{avec} \quad [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

$$E_2 = E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0.06 \text{ pH} + 0.015 \log \frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} = 0,80 \text{ V} \quad \text{avec} \quad \text{pH} = 7 \quad \text{et} \quad P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ V}$$

Le fer est un couple rapide alors que pour la réduction de O_2 en H_2O sur du fer, il y a un surpotentiel de $-0,5 \text{ V}$.



Conclusion :

Il y a corrosion du fer dans la zone la moins aérée. S'il y a une rayure, celle-ci aura tendance à se creuser car la zone la plus profonde est la zone la moins aérée.

Il y a circulation d'électrons dans le métal et d'ions dans la solution. Plus il y a d'ions en solution, plus le phénomène de corrosion se produit. La corrosion est plus importante avec de l'eau de mer.

IV. Protections contre la corrosion

1. Protection par un revêtement

a. Protection physique

La protection la plus simple est l'utilisation d'un revêtement pour isoler la pièce métallique de la solution aqueuse. Le film isolant peut être un film plastique, un vernis ou une peinture. Il doit recouvrir tout le métal.

Les peintures antirouille sont à base de minimum Pb_3O_4 . Elles sont utilisées pour les ouvrages métalliques (pylônes électriques, ponts, ...).

Les revêtements plastiques sont utilisés pour faire des clôtures.

Pour que la protection par revêtement soit durable dans le temps, il faut tenir compte de l'exposition du système aux rayures. Si une rayure apparaît, la corrosion différentielle peut creuser cette dernière.

b. Protection métallique

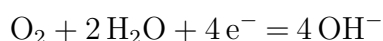
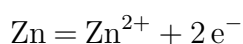
Protection du fer par une couche de zinc :

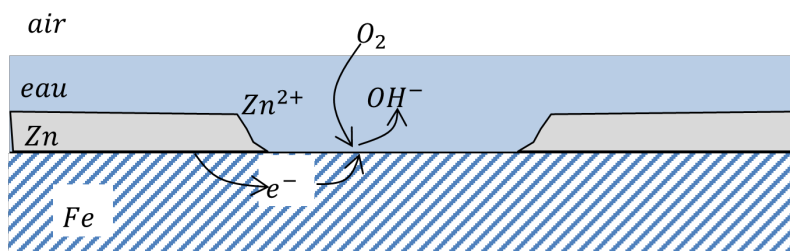
On recouvre le fer d'une couche de zinc.

Hypothèse : apparition d'une rayure mettant le fer en contact avec la solution.

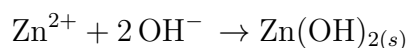
Il y a apparition d'une pile de corrosion. Le métal le plus électropositif (de plus petit E^0) se corrode. Ici, il s'agit du zinc. Il n'y a donc pas de corrosion du fer.

Demi-équations :

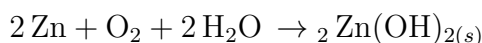




Précipitation de l'hydroxyde :



Bilan :



L'hydroxyde passive le zinc et remplit la rayure.

Protection du fer par l'étain :

$$E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$$

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$$

Si une rayure apparaît, c'est le fer qui est le plus électronégatif. C'est donc lui qui s'oxyde.

Conclusion : Le fer est protégé tant qu'il n'y a pas de rayure trop profonde.

2. Passivation

L'aluminium et le chrome sont des métaux qui résistent bien à la corrosion alors que d'après le diagramme $E - pH$, ils devraient être attaqués en milieu acide. En effet, ils se recouvrent d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde. Ces couches recouvrent le métal. Elles sont adhérentes et isolent physiquement le métal de la solution oxydante. L'oxydation du métal cesse. On parle de passivation.

Dans le cas du fer, la couche d'oxyde n'est pas imperméable et ne protège pas le métal.

3. Protection électrochimique

a. Utilisation d'une source de tension

Protection cathodique :

On relie le métal à protéger au pôle négatif d'un générateur. Il est parcouru par un courant de réduction et ne peut donc pas être oxydé. On est donc dans le domaine d'immunité du métal. La réduction qui a lieu à la cathode est celle de l'eau en dihydrogène.

Inconvénient : La consommation d'énergie. Elle est utilisée pour les canalisations enterrées, les carènes des navires...

Protection anodique :

On relie le métal à protéger au pôle positif d'un générateur. On est dans le domaine de passivité du métal. Une couche protectrice se forme.

Cette technique convient aux métaux passivables. Elle est utilisée pour la fabrication de volets roulants et de clôtures.

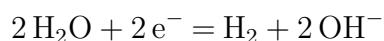
b. Utilisation d'une anode sacrificielle

On relie électriquement le métal à protéger à un métal plus réducteur. C'est donc le second métal qui s'oxyde. Considérons le fer relié à du zinc.

On a réalisé une pile de corrosion.

Cathode : fer

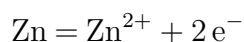
Il se produit une réduction :



Le fer n'est pas corrodé. On est dans le domaine d'immunité du fer.

Anode : zinc

Il se produit une oxydation :



L'anode en zinc est consommée, c'est pourquoi on parle d'anode sacrificielle.