

Document de cours : La corrosion

Table des matières

I. Attaque des métaux par des oxydants	1
II. Corrosion humide des métaux	2
1) Aspect thermodynamique	2
2) Zones d'immunité, de corrosion et de passivation . . .	4
3) Aspects cinétiques : corrosion différentielle	4
a) Principe	4
b) Corrosion par aération différentielle	6
III Principaux remèdes contre la corrosion. Protection des métaux	7
1) Protection de surfaces	7
a) Protection par revêtement non métallique . . .	7
b) Protection par revêtement métallique	7
2) Anode sacrificielle	7

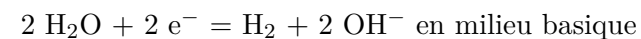
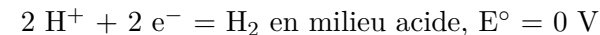
La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution. On parle de corrosion humide quand les agents oxydants sont en solution (aqueuse en pratique). Seule la corrosion humide sera étudiée ici.

La corrosion coûte cher, plusieurs dizaines de milliards d'euros par an pour la planète et pose de redoutables problèmes : elle induit de graves dommages, cause de nombreux accidents et n'est pas sans conséquences écologiques notables.

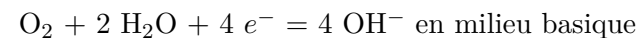
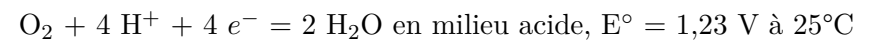
I. Attaque des métaux par des oxydants

Lorsqu'un métal $M_{(s)}$ est plongé dans une solution aqueuse, il peut s'oxyder selon $M \rightarrow M^{n+} + n e^-$ sous l'action des différents oxydants présents dans cette solution. Les deux oxydants les plus présents sont :

1. Le solvant lui même H_2O , sous la forme de H_3O^+ en milieu acide. Il s'agit du couple $H^+ / H_{2(g)}$ (en réalité $H_3O^+ / H_{2(g)}$). Il y a deux façons d'écrire la demi-équation électronique relative à ce couple :

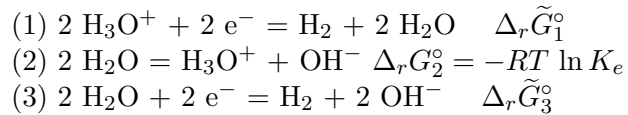


2. Le dioxygène dissout $O_{2(g)}$ en quantité plus ou moins importante selon que l'eau soit désaérée ou non. Le couple est alors : $O_{2(g)} / H_2O$.



Attention :

Le potentiel standard $E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (qui est donc l'écriture de $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ en milieu basique) **n'est pas égal** à 0 V. Pour le calculer, il faut partir de la demi-équation électronique en milieu acide et la combiner avec l'autoprotolyse de l'eau :



d'où :

La même remarque peut être faite pour le potentiel standard $E^0(\text{O}_2/\text{OH}^-)$ du couple O_2/OH^- qui est la forme basique du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Tous calculs faits, nous obtenons : $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 1,23 - 0,06 \text{ pK}_e = 0,39 \text{ V}$

Cependant, le potentiel apparent reste le même :

II. Corrosion humide des métaux

La corrosion constitue alors un phénomène électrochimique dans lequel l'oxygène de l'air et le solvant H_2O (ou sa forme acide H_3O^+) interviennent systématiquement.

La limitation essentielle de l'action du dioxygène se trouve dans sa faible solubilité dans l'eau : une fois consommé, cet oxygène doit être renouvelé : on peut ainsi diminuer fortement la corrosion à l'aide d'un film huileux interposé à la surface du liquide (O_2 ne traverse pas l'huile), ou en consommant O_2 dissout (en le réduisant par exemple avec de l'hydrazine, N_2H_4).

1) Aspect thermodynamique

L'aspect thermodynamique s'étudie en prenant le diagramme (E-pH) du métal avec une concentration de tracé qui correspond à la réalité du problème étudié et à lui superposer la **zone de stabilité de l'eau**.

On sait qu'à l'équilibre chimique, les potentiels E des différents couples rédox en présence doivent être égaux : le point représentatif du système à l'équilibre chimique ne peut se trouver que dans la zone de stabilité de l'eau, c'est à dire entre les deux droites d'équation :

$$E = -0,06 \text{ pH} \quad \text{et} \quad E = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

Exemple du Fer

Superposons le diagramme (E, pH) du Fer, établi pour $C_{\text{tra}} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ et le diagramme de l'eau.

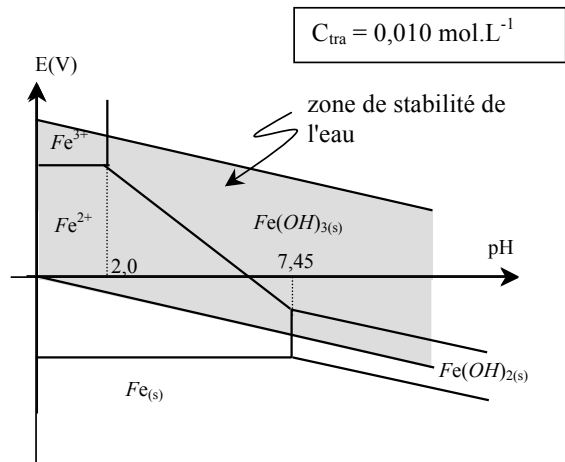
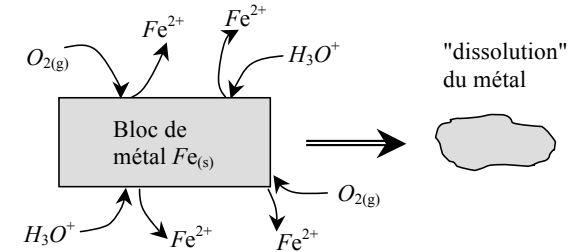


FIGURE 1 – Superposition du diagramme E - pH du fer et de la zone de stabilité de l'eau.

Conclusions :

1. Les domaines d'existence ou de prédominance des espèces Fe^{3+} , Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ ont tous une partie commune avec la zone de stabilité de l'eau. Ces espèces peuvent donc être stables en solution aqueuse.
2. En revanche, le domaine d'existence du métal $\text{Fe}_{(s)}$ est **disjoint** de la zone de stabilité de l'eau : le fer **n'est pas stable en solution aqueuse**.
3. Pour $\text{pH} < 2,0$

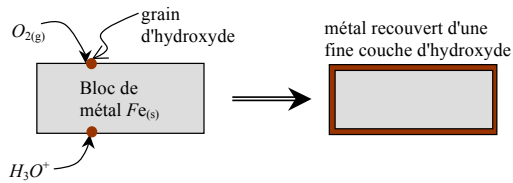
L'attaque se poursuit jusqu'à la disparition complète du métal car les ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} passent en solution ce qui libère la surface pour une attaque ultérieure.



4. Pour $2,0 < \text{pH} < 7,45$:

5. Pour $\text{pH} > 7,45$:

Dès qu'il se forme des hydroxydes comme $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$, ceux-ci adhèrent à la surface du métal qui se recouvre progressivement d'une couche protectrice insoluble ; cela a pour effet d'arrêter l'attaque car l'oxydant ne peut plus parvenir au métal ; on dit que le **métal est passivé**.



Dans ce cas le métal est temporairement protégé. Cependant, cette protection n'est en général pas très efficace car la couche d'hydroxyde peut être poreuse (O_2 peut quand même passer) ou peu adhérente : un simple choc mécanique, un grattage de la surface peut enlever la couche et l'attaque du métal repart.

2) Zones d'immunité, de corrosion et de passivation

Dans le diagramme potentiel- pH d'un élément métallique donné, on regroupe les différents domaines de prédominance ou d'existence en trois ensembles :

1. La **zone d'immunité** est constituée du domaine d'existence du métal.
2. La **zone de corrosion** regroupe l'ensemble des domaines de prédominance des espèces dissoutes. Dans le cas du Fer, il s'agit donc de la réunion des zones de prédominance des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} .
3. La **zone de passivation** est formée de la réunion des domaines d'existence des hydroxydes solide. Pour le Fer, il s'agit donc de la réunion des domaines d'existence de $Fe(OH)_{3(s)}$ et de $Fe(OH)_{2(s)}$.

Dans le cas du Fer et du Zinc, ces différentes zones sont visualisées sur les schémas ci - contre :

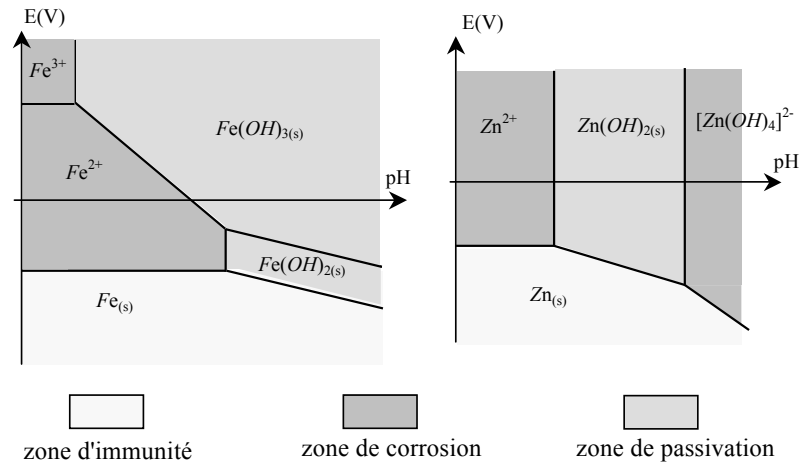


FIGURE 2 – Zones d'immunité, de corrosion et de passivité dans les diagramme E - pH du Fer et du Zinc.

3) Aspects cinétiques : corrosion différentielle

a) Principe

Lorsque la surface du métal est attaquée de façon uniforme en tous ses points, on parle de **corrosion uniforme**. Cependant, ce type de corrosion est assez rare.

Très souvent la concentration en O_2 dissout (donc sa pression partielle) n'est pas uniforme au niveau de la surface du métal (FIGURE 3). De plus, cette surface elle-même ne présente pas un état homogène d'un point à l'autre : c'est par exemple le cas d'un clou ayant subi de fortes contraintes mécaniques lors de l'usinage au niveau de la tête et de la pointe (FIGURE 4).

Dans ces cas, on constate toujours que l'attaque du métal ne se fait pas de façon uniforme sur toute sa surface :

- En certains points de la surface on assiste à la corrosion du métal : $M \rightarrow \text{forme oxydée} + n e^-$.
- En d'autres points de la surface, on assiste à la réduction de $O_{2(g)}$ en H_2O .
- Les deux régions ne se recouvrent pas.

Ce phénomène porte le nom de **corrosion différentielle** et on peut l'expliquer à partir des courbes intensité - potentiel. Il se forme alors une **pile** que l'on peut décrire de la façon suivante :

1. il y a une **zone anodique** où a lieu l'oxydation du métal,
2. il y a une **zone cathodique** où se produit la réduction du dioxygène $O_{2(g)}$,
3. une **circulation des électrons** est assurée à l'intérieur du conducteur métallique, de la zone anodique vers la zone cathodique.

Analyse de la goutte d'Evans par courbes intensité potentiel :

Données : $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = -0,44 \text{ V}$ couple rapide sur Fe
 $E^\circ(O_2/H_2O) = -0,44 \text{ V}$ $\eta_c = -1,40 \text{ V}$; rapide à l'anode

On considérera que $E(O_2/H_2O) \approx E^\circ(O_2/H_2O)$ dans les conditions de l'expérience.

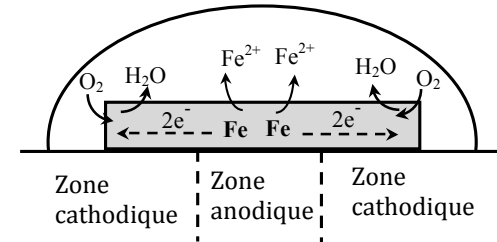


FIGURE 3 – Expérience de la goutte d'Evans. Une petite tige de fer est immergée dans une goutte. O_2 se dissout plus facilement sur les bords de la goutte et sa concentration y est donc plus élevée qu'au centre. On observe une réduction de O_2 sur les cotés (cathode) et une oxydation de Fe au centre (anode). Les électrons circulent à l'intérieur du métal.

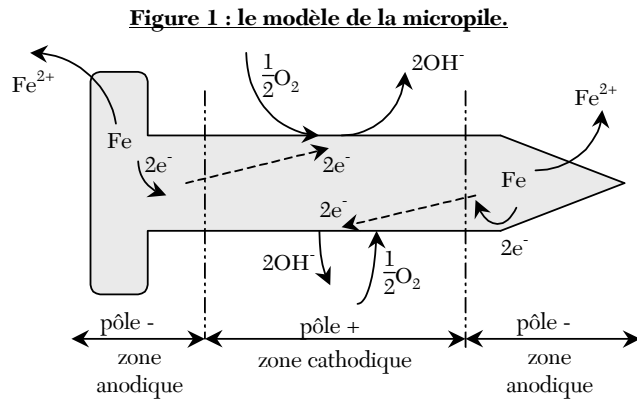


FIGURE 4 – Clou plongé dans une solution aqueuse. Les deux bords usinés (point et tête) ont subi de fortes contraintes mécaniques et sont le siège d’une oxydation de Fe en Fe²⁺ (anode). Au contraire, au centre du clou, il y a réduction de O₂ en H₂O (cathode). Les électrons circulent dans le métal. Le dioxygène dissout est l’agent oxydant principal, la réaction avec H₃O⁺ étant trop lente.

b) Corrosion par aération différentielle

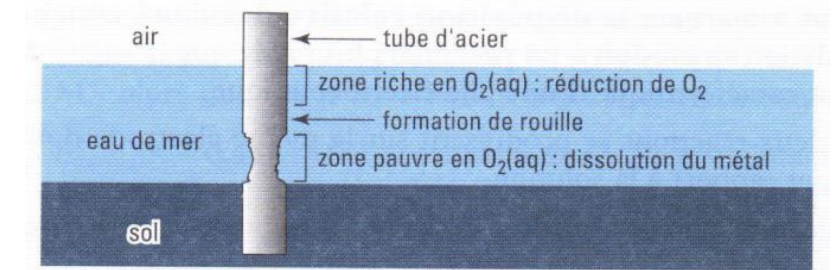
C’est le mécanisme mis en évidence dans la goutte d’Evans (corrosion différentielle) et il est très fréquent. Il peut être la cause de pertes métalliques importantes, fragilisant le métal en profondeur, alors que sa partie apparente semble intacte.

Ce phénomène se produit lorsqu’une pièce métallique est soumise à des milieux de concentrations différentes en di-oxygène : pièces posées sur le sol, pièces peintes ou enduites d’un seul côté, tuyaux. Il se forment des micro-piles avec des anodes et des cathodes. le mécanisme de corrosion est alors enclenché !

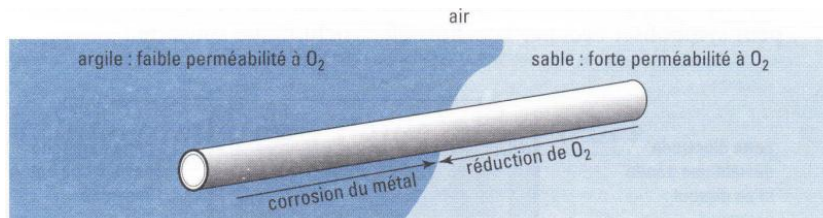
Sur des zones de la surface du métal qui sont plus riches en O₂ on assiste à la réduction de O₂ (cathode) tandis que sur les zones plus pauvres en O₂, on assiste à la corrosion du métal (anode)

Exemples :

- Cas d’une barre enfouie dans le sol et recouverte d’eau de mer :** l’attaque du métal se produit au fond de l’eau, dans la zone où [O₂] est la plus faible alors que le métal au niveau de la surface n’est pratiquement pas corrodé.



2. Cas d'une canalisation en fer enterrée dans un sol entre une zone argileuse (très faiblement perméable à O_2) et une zone sableuse (fortement perméable à O_2) : la corrosion du métal a lieu dans la zone argileuse (faible $[O_2]$) alors que la partie dans la zone sableuse n'est pratiquement pas altérée.



III. Principaux remèdes contre la corrosion. Protection des métaux

1) Protection de surfaces

a) Protection par revêtement non métallique

La première idée de protection d'un métal de la corrosion consiste à empêcher tout contact entre les agents oxydants (O_2 , H_2O) et le métal, ce qu'on réalise par : peinture, laquage, films plastiques divers, enrobage dans une céramique ou un autre oxyde isolant.

L'inconvénient majeur de ces procédés est lié au phénomène de corrosion par aération différentielle lorsque le métal est mis à nu.

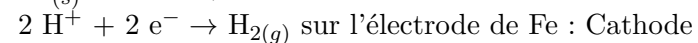
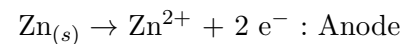
b) Protection par revêtement métallique

On dépose une couche d'un autre métal résistant mieux à la corrosion. Ce dépôt peut être réalisé : soit par électrolyse (chromage, nickelage, argenture, électrozingage,...), soit par immersion dans un bain de métal fondu (galvanisation dans le cas du zinc)

2) Anode sacrificielle

On relie le métal que l'on veut protéger à un métal plus réducteur, typiquement le Zinc : $E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$ V. Ce dernier s'oxyde plus facilement et empêche la corrosion du métal.

Prenons par exemple du Fer que l'on souhaite protéger. On le relie à un bloc de Zinc et on suppose que l'ensemble est plongé dans une solution aqueuse potentiellement corrosive en raison de H_2O (on suppose que l'eau est désaérée et qu'il n'existe pas de O_2 en quantité notable). On observe que le Zinc se transforme en Zn^{2+} et un dégagement de $H_{2(g)}$ au niveau du Fer.



Analyse par courbes intensité potentiel :**Données :**

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} : E^\circ = - 0,44 \text{ V}$ rapide sur Fe

$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} : E^\circ = - 0,76 \text{ V}$ rapide sur Zn

$\text{H}^+/\text{H}_2 : E^\circ = 0 \text{ V}$ $\eta_c = - 0,20 \text{ V}$ sur Fe et $\eta_c = - 0,60 \text{ V}$ sur Zn

On supposera que dans les conditions de l'expérience H^+ est le seul oxydant présent et que $E_{\text{app}}(\text{H}^+/\text{H}_2) \approx E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$