

LC26 : Corrosion humide des métaux

Damien RIOU

17 novembre 2015

Niveau

PSI / PSI*

Prérequis

- Electrochimie :
 - Notion d'oxydant et de réducteur
 - Équation redox
 - Diagramme potentiel-pH
 - Courbe intensité-potentiel
- Équation acide-base

Objectifs

- Définir le phénomène de corrosion humide des métaux
- Mettre en évidence les facteurs influençant celle-ci
- Étudier les différents cas de corrosion
- En déduire différentes protections possibles

Plan

Introduction

La corrosion est un phénomène auquel nous sommes habitués. En effet, les métaux à l'état naturel sont présents sous leur forme oxydée et donc s'oxydent spontanément au contact d'agents oxydants. Certains résistent particulièrement bien, c'est le cas du zinc ou de l'aluminium, mais d'autres comme le fer se corrodent à grande vitesse et les objets rouillés perdent leur solidité et deviennent donc inutilisables. Nous avons tous en tête les vieux bateaux abandonnés sur les rivages qui rouillent très rapidement.

Ce phénomène est rarement désiré, il faut donc l'étudier pour chercher à limiter son impact.

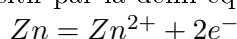


FIGURE 1: *Un bateau laissé à l'abandon*

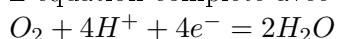
A Phénomène de corrosion

A.1 La corrosion humide

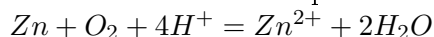
La corrosion d'un métal est l'oxydation d'un métal du degré d'oxydation nul à un degré d'oxydation positif par la demi-équation :



L'équation complète avec un oxydant, par exemple l'oxygène, nous donne :



Nous obtenons donc l'équation suivante :



La corrosion permet le retour du zinc à une forme oxydée telle qu'on peut le trouver à l'état naturel sous forme de minéral. Ainsi, la corrosion est un phénomène spontané. En effet, dans le cas du fer, si nous avons un contact entre le métal à l'état natif et l'eau, le diagramme potentiel-pH en figure 2 traduisant la thermodynamique électrochimique, nous montre qu'il n'y a aucun domaine de coexistence entre l'eau et le fer. Notons que cette corrosion sera encore plus marquée si l'oxydant est non plus l'eau mais l'oxygène, car ce dernier est un oxydant plus fort.

La corrosion est un phénomène général, mais nous allons nous cantonner à l'étude de la corrosion humide. En effet, le métal est en permanence recouvert d'une fine pellicule d'eau ; c'est bien de la corrosion humide. Cette corrosion est influencée par un certain nombre de facteurs. Nous avons des facteurs extérieurs au métal :

- Air oxydant (O_2 , CO_2)
- Pluie acide (H_2O , H^{+})
- Contact avec de l'eau de mer (H_2O , $NaCl$)

et des facteurs liés au métal en contact avec son environnement :

- Hétérogénéité de surface (défauts, rayures)
- Hétérogénéité de composition (alliages)
- Hétérogénéité de concentration du milieu (aération différentielle)

Ces facteurs, lorsqu'ils sont présents provoquent la corrosion des métaux et l'aggravent s'ils s'accumulent.

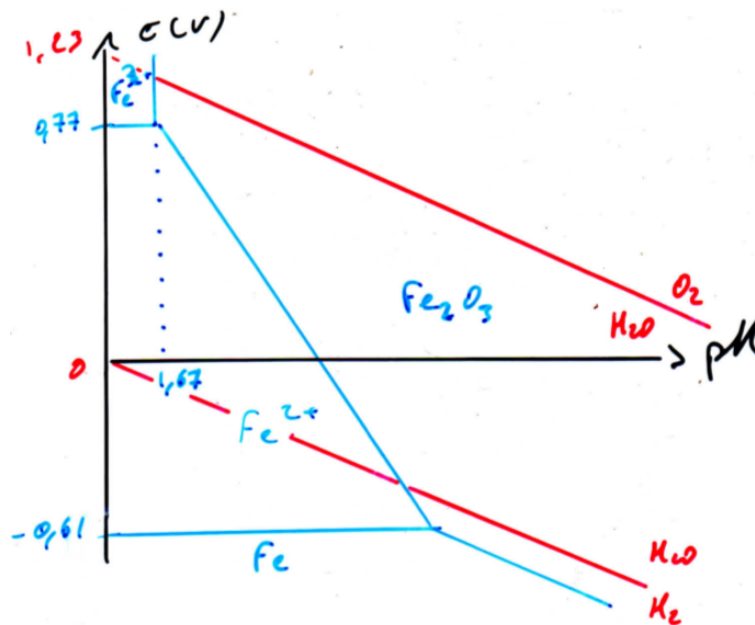


FIGURE 2: Diagramme potentiel-pH du fer et de l'eau

A.2 La corrosion uniforme

La corrosion uniforme présuppose que la surface du métal est parfaitement homogène et que le milieu entourant le métal est lui aussi homogène ; c'est donc un cas idéal.

Ainsi, s'il y a corrosion uniforme, elle est identique sur toute la surface du métal, elle n'engendre donc pas de circulation d'électrons dans celui-ci car il y a oxydation et réduction dans un espace très réduit, le transfert d'électron se faisant directement entre le métal et l'oxydant.

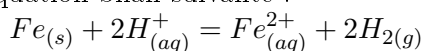
Ce type de corrosion est rare mais il peut être trouvé dans le cas des métaux plongés intégralement dans une solution aqueuse acidulée.

La prévision thermodynamique de la corrosion est donnée par la lecture d'un diagramme potentiel-pH vu en première année. il faut que soient reportés sur le diagramme l'intégralité des espèces oxydantes et réductrices. Nous retrouvons le cas du fer et de l'eau dans la figure 2.

Par définition, le seuil de corrosion est défini pour des concentration d'espèces en solution de $10^{-6} \text{mol.L}^{-1}$. Nous notons les trois grandes zones du diagramme :

- Zone de corrosion pour des pH acides ou neutres, le fer étant oxydé en Fe^{2+} ou en Fe^{3+} par l'eau ou l'oxygène.
- Zone d'immunité pour des potentiels inférieurs à $-0,62V$, zone où le métal ne peut être attaqué.
- Zone de passivation pour des pH neutres ou basiques pour lesquels une couche d'oxyde ferrique (fer III) se forme. Elle est parfois imperméable, nous reviendrons par la suite sur ce phénomène.

Cependant, la thermodynamique nous dit seulement si une réaction est possible, et pas si elle va se faire effectivement. En effet, cette composante est donnée par la cinétique au travers des courbes intensité-potentiel correspondant à l'oxydation du métal et à la réduction de l'espèce oxydante. Nous appelons intensité anodique l'intensité du courant électrique issu de la corrosion (oxydation) qui est reliée à la vitesse de dégradation du métal. Pour le fer et une eau désaérée, on a à pH nul pour une plaque de fer la courbe intensité-potentiel en figure 3a, avec une contre électrode de platine. L'oxydation est traduite par l'équation bilan suivante :



Dans le cas où pH =2 sur la figure 3b, nous avons, de gauche à droite :

- Une première zone où le fer est immunisé contre la corrosion et où l'eau est réduite en dihydrogène.
- Une seconde zone où nous avons une corrosion du métal avant que le métal reçoive une couche protectrice d'oxyde ferrique.

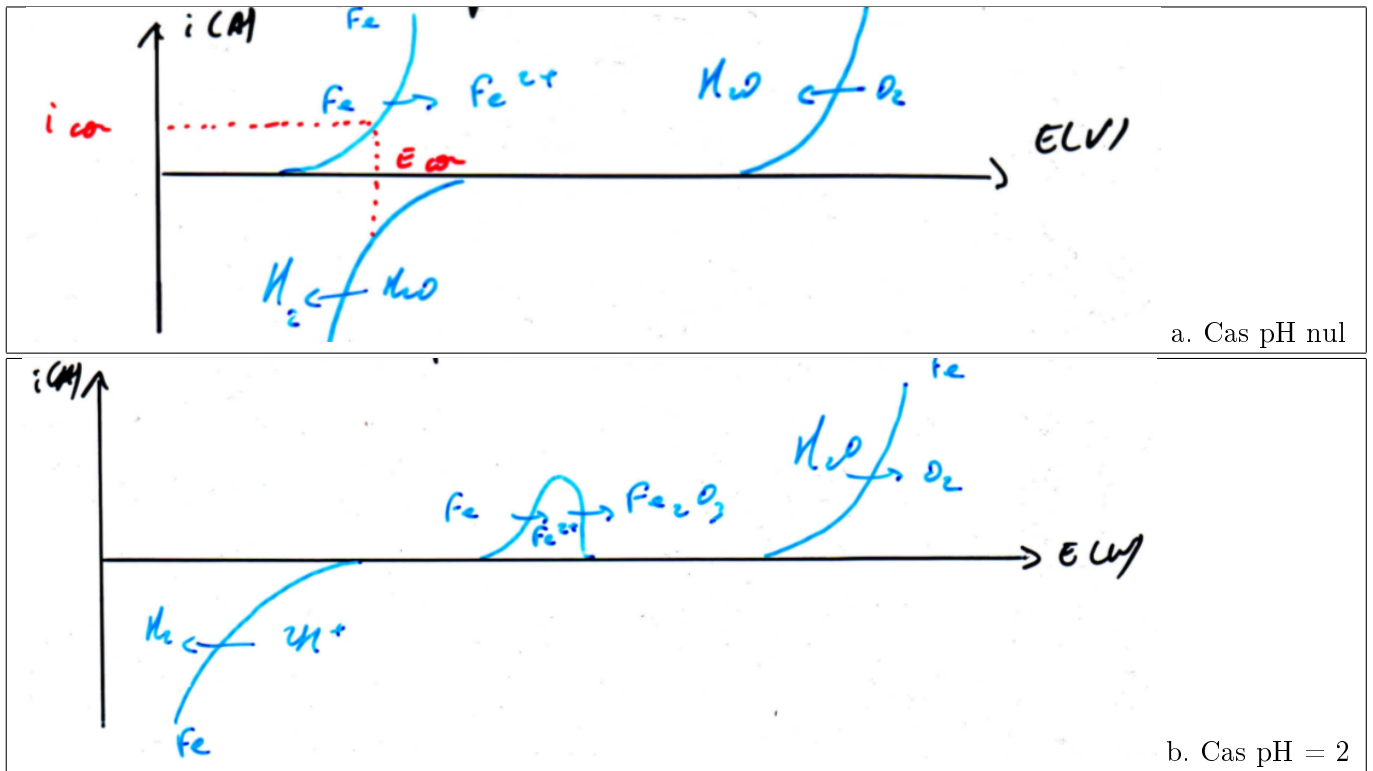


FIGURE 3: Courbe intensité-potentiel du fer

- Une troisième zone où le fer est passivé et où il va pouvoir servir d'électrode à l'oxydation de l'eau.

Nous retrouvons effectivement ces comportements prévus par le diagramme potentiel-pH. La couche d'oxyde formée peut être imperméable aux espèces corrosives comme dans le cas de l'aluminium ou poreuse comme dans le cas du fer. La nature de cette couche dépend ainsi des métaux considéré et de leur environnement au moment de la formation de cette couche.

A.3 La corrosion différentielle

La corrosion uniforme demandait beaucoup de conditions pour pouvoir se réaliser. La majeure partie du temps, ces conditions sont non satisfaites et la corrosion différentielle intervient dès qu'un gradient quelconque dans le métal ou dans l'environnement de celui-ci apparaît.

A.3.1 Variation de la concentration de l'espèce oxydante

Le cas de l'aération différentielle est une forme de gradient de l'espèce oxydante, ici, le dioxygène dissout dans la phase aqueuse au contact du métal. Il existe donc des zones à forte teneur en dioxygène dissout et d'autres pauvres en dioxygène. Dans ce type de gradient, on a corrosion du fer dans les zones les zones à faible teneur en dioxygène et la réduction de l'oxygène dans les zones à forte teneur de dioxygène. Ainsi, nous avons un transfert de charge dans le métal entre la zone de corrosion et la zone de réduction.

Dans un cas plus pratique, si un pièce en fer présente une rayure, alors la corrosion aura lieu en profondeur, là où la concentration en dioxygène est la plus faible ; ceci tend à faire diminuer le gradient de dioxygène dans la rayure. Du point de vue cinétique, en considérant les couples Fe^{2+}/Fe et O_2/HO^- , nous obtenons la figure 4. Cette courbe confirme que le fer sera oxydé là où le dioxygène est le moins présent et que les conditions ne sont pas remplies pour la corrosion du fer II en fer III.

A.3.2 Cas de deux métaux différents en contact

Le cas de deux métaux en contact est un cas relativement général. Ce cas qui survient dès qu'on fait une soudure ou lorsqu'on a un contact entre deux pièces métalliques de nature différente, comme dans la statue de la liberté par exemple. Ce type de corrosion est appelé corrosion galvanique : il va donc y avoir un métal qui joue le rôle de l'anode qui va être oxydé et un second qui sera la cathode, lieu de la

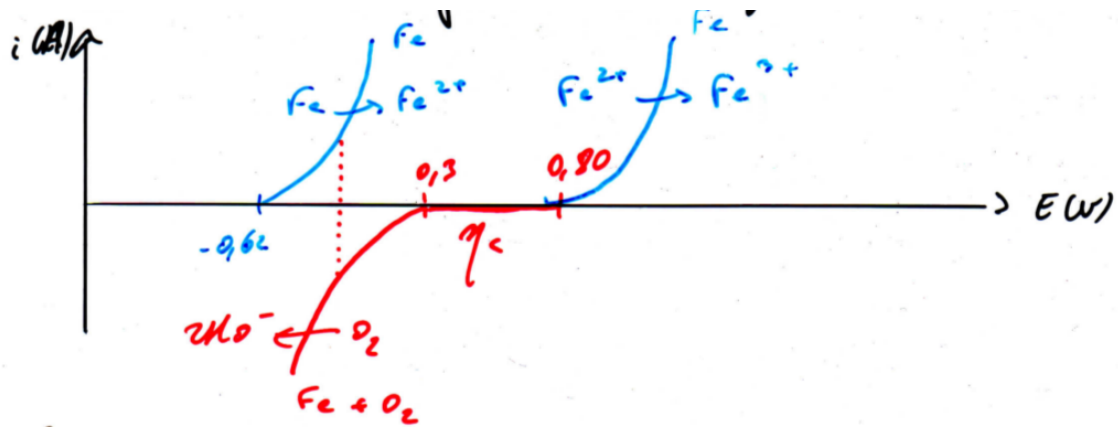


FIGURE 4: Courbe intensité-potentiel des couples de l'oxygène et du fer dans un milieu riche et pauvre en dioxygène

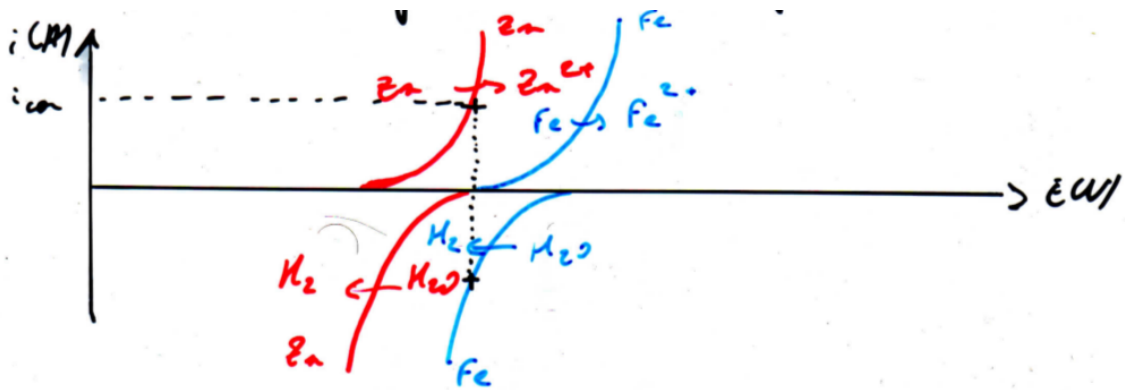


FIGURE 5: Courbe intensité-potentiel du fer et du zinc

réduction. Ce type de corrosion survient également lorsqu'un métal a été usiné, cette zone jouant le rôle de l'anode.

Étudions ici le cas du fer et du zinc. Les courbes intensité-potentiel nous donnent la figure 5. A l'anode de zinc survient la corrosion et à la cathode de fer survient la réduction de l'eau. Nous trouvons par la même occasion le potentiel mixte de corrosion et le courant de corrosion grâce aux courbes intensité-potentiel.

B Protection contre la corrosion

Une fois étudiés les différents mécanismes de corrosion humide, nous pouvons nous interroger sur la question de la limitation de la corrosion, ou à défaut, faire en sorte qu'elle ne détruise pas les pièces métalliques donc nous voulons nous servir.

B.1 Protection par revêtement

Le premier type de protection consiste à isoler le métal oxydable à par une couche posée à même le métal, c'est une protection physique. Ce peut être par exemple une couche de peinture telle que celle appliquée régulièrement à la tour Eiffel. Mais nous avons ici une limitation technique, l'adhérence de la couche de peinture sur la surface métallique.

La protection chimique est elle aussi prévue pour isoler le métal du milieu extérieur. Pour le cas de l'aluminium, largement utilisé dans le domaine des transports, il est possible de créer une couche d'oxyde d'aluminium imperméable aux espèces oxydantes de la corrosion, c'est l'anodisation.

La première étape est de nettoyer la plaque d'aluminium, puis on l'anodise par électrolyse. Un traitement dans l'eau chaude colorée à l'éosine permet de la colorer et de boucher les pores présents dans la couche d'alumine. Une micrographie MEB de la surface et une mesure de sa résistance permettent de constater l'efficacité de la protection.

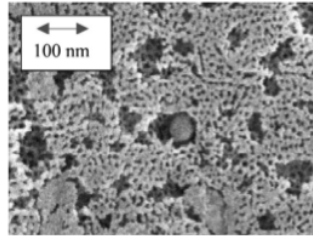


Figure 7a : Aluminium anodisé non colmaté.

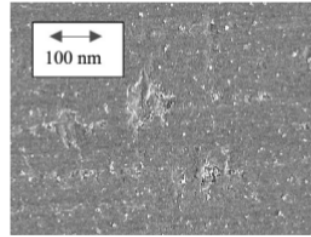


Figure 7b : Aluminium anodisé colmaté.

FIGURE 6: *Micrographie de la plaque d'aluminium anodisé*

B.2 Protection par anode sacrificielle

Nous pouvons aussi imaginer une protection grâce à une pile ; nous allons donc faire ici une pile galvanique comme vu en A.3.2 à base de fer et de zinc. Le fer est celui à protéger et nous mettons ces deux métaux en contact. Nous avons oxydation du zinc car c'est le métal le plus électropositif. Le fer est donc la cathode et le zinc l'anode ; il existe donc une circulation d'électrons dans les métaux. Ce type de protection est en particulier utilisée pour protéger les chalutiers de l'oxydation dans un milieu très corrosif.

Conclusion

Au cours de cette leçon, nous avons vu le phénomène de corrosion humide, un cas uniforme idéal et un autre cas plus réel différentiel. De chaque type de corrosion nous avons pu tirer une idée pour protéger les métaux de la corrosion.

A l'heure actuelle, les métaux sont utilisés dans un très grand nombre de domaines, il est donc primordial de savoir les protéger. C'est en particulier le cas du fer qui est un candidat de choix en terme de propriétés mécaniques et de coût mais il est très sensible à la corrosion.

Bibliographie

- [1] Chimie tout-en-un : PSI, B. Fosset, Dunod
- [2] Chimie : 2e année : PSI-PSI*, P. Grécias, Tec&Doc, Lavoisier
- [3] BUP 851, Illustration d'un cours de protection contre la corrosion des matériaux, Vacandio
- [4] L'oxydoréduction : concepts et expériences, J. Sarrazin, Ellipses