

Chapitre 4 : La corrosion

I Généralités

A) Définition

C'est une réaction d'oxydation involontaire des métaux sous l'action d'agents chimiques contenus dans l'air, l'eau ou une solution aqueuse.

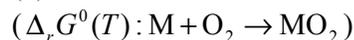
Pour le métal, on passe ainsi d'un nombre d'oxydation 0 à un nombre d'oxydation positif.

B) Corrosion sèche

C'est la corrosion en l'absence totale d'eau.

(1) En général, elle se fait à température élevée.

(2) On l'étudie à l'aide des diagrammes d'Hellingham



C) Corrosion humide

(1) Elle peut se faire à température ordinaire

(2) On l'étudie avec les diagrammes $E-pH$ (thermodynamique) et $i-E$ (cinétique)

Dans la suite, on ne considère que la corrosion humide (la corrosion sèche a déjà été vue avec les diagrammes d'Ellingham)

II Aspect thermodynamique

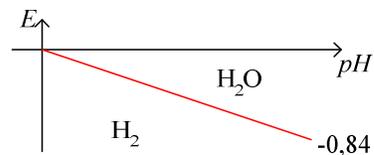
A) Les oxydants contenus dans l'eau

1) H₂O

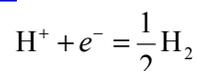
On a la réaction $H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH^-$

$$E = -0,06 pH - 0,06 \log \sqrt{\frac{P_{H_2}}{P^0}}$$

(On prend la convention $P_{H_2} = P^0$: si du dihydrogène se forme, il sera à la pression atmosphérique...)



2) H⁺



3) O₂.

- L'eau pure ne contient pas de dioxygène, mais au contact de l'air du O₂ s'y dissout.

- Loi de Henry :



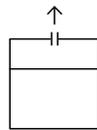
A l'équilibre de la réaction $O_{2(g)} = O_{2(aq)}$, $K_S^0 = \frac{[O_2]}{P_{O_2} / P^0}$,

donc $[O_2] = K_S^0 \frac{P_{O_2}}{P^0}$ (loi de Henry)

A 25°C, pour $P_{O_2} = 0,2P^0$ (pression de O₂ dans l'atmosphère),

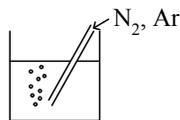
On a $[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

- Pour enlever le dioxygène :



On aspire le dioxygène ; ainsi, la pression partielle de O₂ va diminuer, et donc [O₂] aussi.

Ou :



Du dioxygène part dans les bulles (il faut faire en sorte qu'il ne revienne pas...)

- Réaction d'oxydoréduction : $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

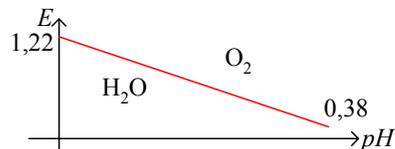
$$E = E^0 + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} h^4 \right)$$

Que doit on prendre comme convention ?

Pour la réaction $H_2O \rightarrow O_2$, on supposait O₂ à 1bar

Ici, pour $O_2 \rightarrow H_2O$, O₂ est à $\frac{1}{5}P^0$

Il est donc plus pertinent de prendre comme convention $P_{O_2} = 0,2P^0$ (il n'y a de toute façon qu'un écart de 0,01V)



Ainsi :

Pour de l'eau pure, on a uniquement H₂O (très peu de H₃O⁺)

Pour de l'eau acidifiée, on a H₂O et H₃O⁺

Pour de l'eau acidifiée au contact de l'air, on a H₂O, H₃O⁺ et O₂

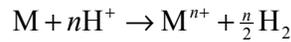
B) Oxydation des métaux

1) Oxydation par H₂O ou H₃O⁺.

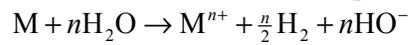
- Réaction d'oxydation :



- En milieu acide :



- En milieu neutre ou basique :



Conclusion :

Si la réaction se produit, il y a augmentation du pH et un dégagement de H₂

- Utilisation des diagrammes $E-pH$:

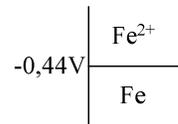
- Pour H₂O / H₂, $E = -0,06 pH$

- Pour Mⁿ⁺ / M, $E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log[M^{n+}]$

Quelle convention doit-on prendre pour [Mⁿ⁺] ?

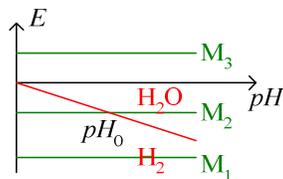
Prendre [Mⁿ⁺] = 1 serait peu pertinent :

Pour la réaction $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$,



On considère donc une limite pour laquelle il y aurait 1mol/L de fer oxydé, c'est-à-dire 56g/L de fer (soit l'équivalent un gros clou) ! Pour étudier la corrosion, il vaut mieux prendre une concentration limite plus faible : on prend [Mⁿ⁺] = 10⁻⁶

$$\text{Ainsi, } E = E^0 - \frac{0,36}{n}$$



- On a trois cas :
 - M₁ : il n'y a pas de domaine commun avec l'eau ; le métal réagit totalement avec H₂O, quel que soit le pH (exemple : Na, K, Al...)
 - M₂ : à $pH < pH_0$: corrosion thermodynamiquement favorable
à $pH > pH_0$: pas de corrosion
 - M₃ : le métal n'est pas attaqué, quel que soit le pH (Au, Pt, Ag...)

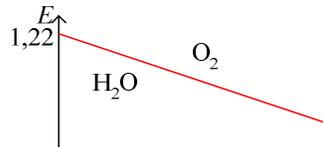
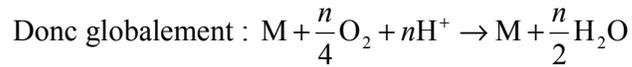
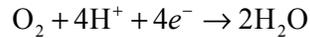
Remarque :

C'est une étude simplifiée :

- On n'a pas pris en compte le caractère cinétique
- Elle dépend de la convention
- Le métal a généralement plusieurs domaines.

2) Oxydation par O₂.

- Si la solution est/a été au contact de l'air, on aura du dioxygène
- Réactions :



Il y a donc des métaux qui ne seront pas attaqués par l'eau, mais qui le seront par le dioxygène (même principe que précédemment)

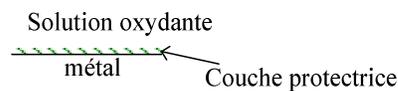
- Lorsque la réaction s'effectue :
 - Il n'y a pas de dégagement gazeux
 - Le *pH* augmente.

C) Passivation

1) Définition

Un métal est dit passivé s'il résiste à une réaction qui devrait thermodynamiquement avoir lieu.

2) Origine



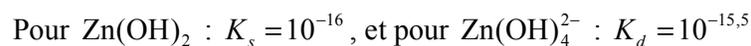
On peut avoir une couche qui se dépose sur le métal pendant l'oxydation.

Remarque :

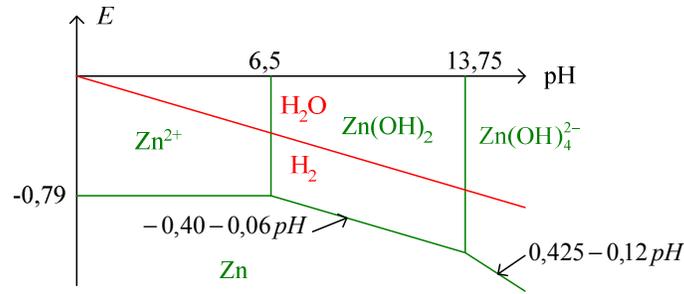
- C'est un phénomène cinétique
- Selon la façon dont le métal a été oxydé, la couche peut être ou ne pas être protectrice.

D) Exemple du zinc

1) Diagramme E-pH.



On obtient un diagramme :

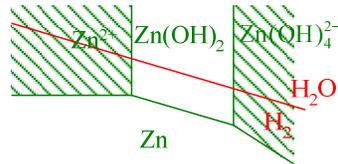


2) Interprétation

- Le zinc métal n'a pas de domaine commun avec l'eau
- On a différents domaines :

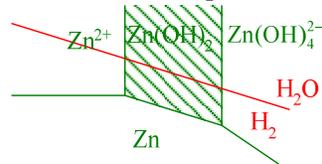
Pour un potentiel et un pH imposés, on a un point correspondant sur le diagramme :

- Domaine de corrosion :



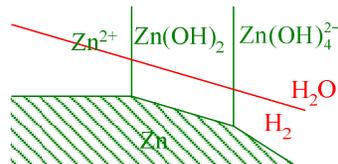
Le zinc sera totalement corrodé

- Domaine de passivation :



Le métal sera corrodé au début, puis protégé par $Zn(OH)_2$

- Domaine d'immunité :



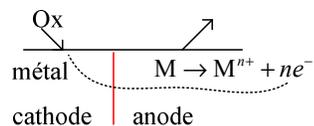
Le zinc ne sera pas corrodé du tout (mais l'eau n'est pas stable)

III Mécanisme de la corrosion

A) Piles de corrosion

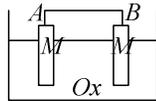
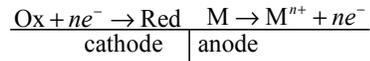
On a lors de la corrosion une réaction $M + Ox \rightarrow M^{n+} + Red$.

On a en fait un phénomène similaire à celui d'une pile en court-circuit :



- Du côté de l'anode, le métal sera attaqué ; on aura donc des crevasses
Du côté de la cathode, le métal ne sera pas attaqué
Les zones cathodiques et anodiques ont des tailles variables selon les métaux (voire même macroscopiques : du micromètre au centimètre...)
- On a des courants électriques dans le métal (eux aussi macroscopiques)
- Ces zones sont dues à la rugosité du métal et à l'hétérogénéité de la solution.

B) Aspect cinétique

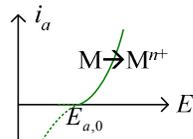


Système A : couple Ox / Red sur métal M.

Système B : couple M^{n+} / M sur métal M.

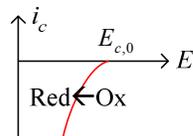
1) Caractéristique anodique et cathodique

- Anodique :



($E_{a,0} = E_A^N$ si le système est rapide, $E_{a,0} = E_A^N + \eta_{a,0}$ s'il est lent)

- Cathodique :



Sur électrode métal.

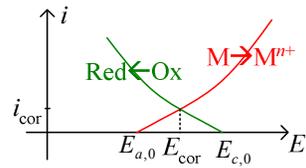
($E_{c,0} = E_C^N + \eta_{c,0}$, où $\eta_{c,0} \leq 0$)

2) Intensité et potentiel de corrosion

- Définition :
On a une pile en court circuit.
- Donc $E_a = E_c = E_{\text{cor}}$ (on néglige la chute ohmique)
- Et $i_c = -i_a = i_{\text{cor}}$

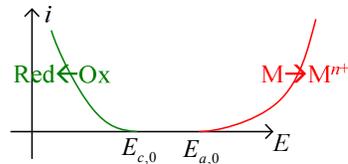
- Détermination :

- Si $E_{a,0} < E_{c,0}$:



Le métal sera fortement corrodé, et E_{cor} est bien défini (potentiel mixte)

- Si $E_{a,0} > E_{c,0}$:



On a une intensité de corrosion quasiment nulle

Et E_{cor} est entre $E_{c,0}$ et $E_{a,0}$ (on ne peut pas le mesurer expérimentalement : une petite fluctuation du courant fait varier E beaucoup, donc le potentiel est instable

(Si les courbes se croisent pour $i < 0$, la réaction n'est pas favorable thermodynamiquement)

3) Condition de corrosion

- Condition cinétique :

Il faut que $E_{a,0} < E_{c,0}$

Soit $E_a^N + \eta_{a,0} < E_c^N + \eta_{c,0}$, donc $E_c^N - E_a^N > \eta_{a,0} - \eta_{c,0}$

Ou encore $E_{(Ox/Red)}^N - E_{(M^{n+}/M)}^N > \eta_{a,0} - \eta_{c,0}$

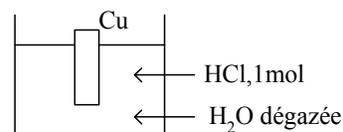
- Condition thermodynamique :

Pour que la réaction $M + Ox = M^{n+} + Red$ se fasse thermodynamiquement, il faut que $E_{(Ox/Red)}^N > E_{(M^{n+}/M)}^N$, c'est-à-dire $E_{(Ox/Red)}^N - E_{(M^{n+}/M)}^N > 0$.

Ainsi, la condition cinétique est nécessaire et suffisante pour que la réaction se fasse ($\eta_{a,0} - \eta_{c,0} > 0$)

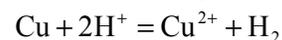
4) Exemples

- Cuivre



Oxydants : H^+ (ou H_2O)

Réducteurs : H_2O , Cu .

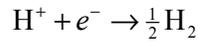


- Cuivre anode :



$$E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^N = \underbrace{E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^0}_{0,34} + 0,03 \log \underbrace{[\text{Cu}^{2+}]}_{10^{-6}} = 0,16\text{V}$$

- Cuivre cathode :



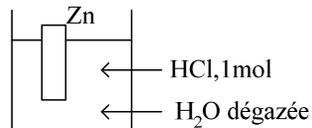
$$E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^N = \underbrace{E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0}_0 + 0,06 \log \frac{h}{\sqrt{P_{\text{H}_2}/P^0}}$$

Lorsque le dihydrogène se forme, il se forme à la pression de la solution, c'est-à-dire P^0 . On prend donc $P_{\text{H}_2} = P^0$

$$\text{Ainsi, } E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^N = 0 \quad (h = 1)$$

Donc $E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^N < E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}^N$, il n'y aura pas d'attaque (thermodynamiquement)

• Zinc

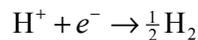


- Zinc anode :



$$E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^N = -0,76 - 0,18 = -0,94\text{V}$$

- Zinc cathode :

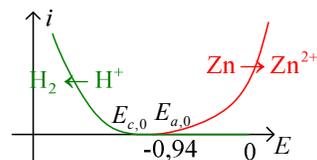


$$E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^N = 0$$

- Thermodynamiquement :

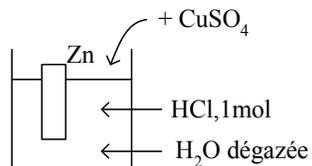
$$E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^N > E_{(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})}^N$$

- Cinétiquement :



Il n'y aura donc pas de corrosion du point de vue cinétique : $E_c^0 < E_a^0$

• Si on ajoute CuSO_4 :

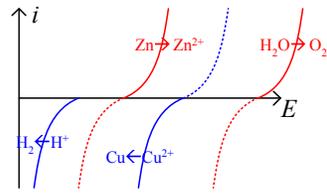


On observe une attaque du zinc.

Réducteurs : Zn, H₂O

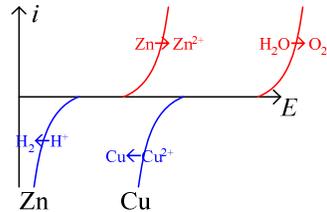
Oxydants : Cu²⁺, H⁺

- Corrosion de Zn^{2+} par Cu^{2+} :



On aura donc la réaction $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$ de façon quantitative.

- Corrosion de Zn par H^+ : on a un dépôt de cuivre sur le zinc :



Le système H^+ / H_2 est plus rapide sur cuivre que sur zinc.

C) Corrosion par hétérogénéité du métal

1) Principe

Le métal n'est pas homogène ; il y a donc certains endroits où il est plus fragile (et servira d'anode), et d'autres où il l'est moins (et servira de cathode)

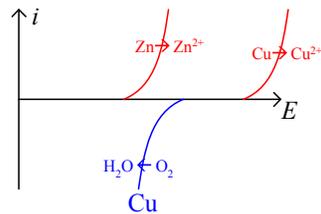
2) Principaux cas

- Jonction de deux métaux différents :

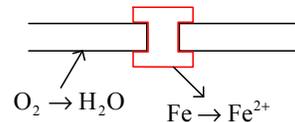
Le métal le plus réducteur servira d'anode, et le moins réducteur de cathode.

Exemple :

Boulon en fer sur une plaque de cuivre, avec de l'eau chargée de dioxygène :



On aura donc une corrosion du fer.



Boulon en cuivre sur une plaque de fer :

On aura une corrosion moins importante : il faut que le dioxygène puisse atteindre le boulon ; il y a moins de place.

- Hétérogénéité :

Fontes, acier :

Par exemple, pour l'alliage Fe/C

On a une structure de la forme :

C Fe C Fe
 Fe C Fe C
 C Fe C Fe

En présence d'eau, le fer va servir d'anode et le carbone de cathode, et on aura une spongiose de la fonte, qui deviendra plus fragile :

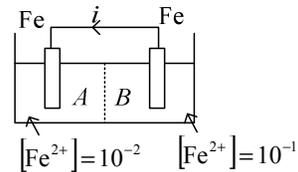
C C
 C C
 C C

- Métal écroui, laminé (martelé)
- Métal ayant subi une attaque chimique.

D) Corrosion par variation de la concentration en oxydation

1) Piles de concentration

- Préliminaire :



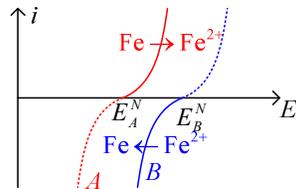
- Thermodynamiquement :

On a $E_A^N < E_B^N$, donc on doit avoir $i > 0$

Donc à l'anode A : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

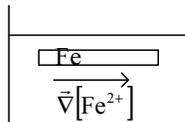
Et à la cathode B : $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$

- Cinétiquement :



(Les deux courbes sont identiques mais décalées)

La réaction est donc aussi favorable cinétiquement.



Le fer sera corrodé :

Il sera rongé à gauche

Et se déposera à droite.

- Cas de la corrosion :

Pour un gradient de concentration en oxydant :

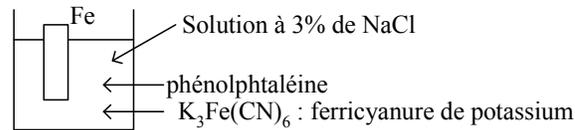
Dans les zones de faible concentration, on aura l'anode $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$

Dans les zones de forte concentration, on aura la cathode $Ox + ne^- \rightarrow Red$

2) Expériences d'Evans

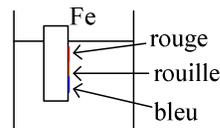
Oxydation du fer par le dioxygène : $\text{Fe} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

- Pile d'Evans :



Les ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ réagissent avec le Fe^{2+} pour donner un précipité (le bleu de Turnbull), et constitue donc un indicateur de Fe^{2+} .

Après une journée, on observe :

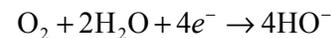


- Interprétation :

On a $[\text{O}_2]_{\text{haut}} > [\text{O}_2]_{\text{bas}}$

- En haut :

Le fer sert de cathode :

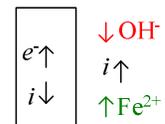


Donc la solution devient plus basique (d'où la couleur rouge : phénolphtaléine)

- En bas :

Le fer sert d'anode : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$

- Au milieu :

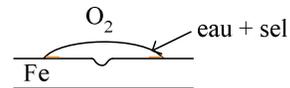


(Le sel sert à favoriser le passage du courant)

Au milieu, on a alors la réaction $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{Fe}(\text{OH})_3$

($\text{Fe}(\text{OH})_3$ est un précipité de couleur rouille ; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ est blanc)

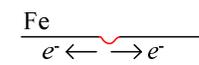
- Mise en évidence du courant de corrosion :



Interprétation :

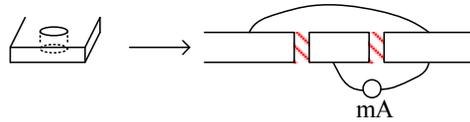
Il y a une épaisseur d'eau plus importante au centre, donc le dioxygène sera plus diffusé au centre qu'aux bords, et donc $[\text{O}_2]_{\text{centre}} < [\text{O}_2]_{\text{bords}}$

On aura donc une corrosion du fer au centre :



Mise en évidence du courant :

On coupe une rondelle dans la plaque, et on la replace avec un joint de colle isolante

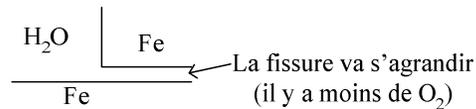


Les électrons seront donc obligés de passer par le milliampèremètre et on pourra donc mettre en évidence le courant.

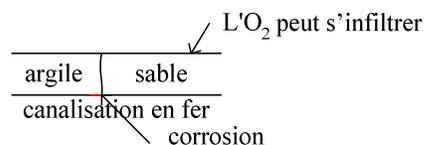
3) Exemple de corrosion par le dioxygène dissout

Le métal est attaqué dans la zone la moins aérée par le dioxygène

- Corrosion fissurante :



- Canalisations :



IV Protection contre la corrosion

La corrosion est due au métal et à la solution. Il est plus simple d'agir sur le métal pour se protéger contre la corrosion.

(On prendra à chaque fois le fer comme exemple de métal à protéger)

A) Protection par revêtement

1) Revêtement non métallique

- C'est une protection physique
- Elle dure aussi longtemps que dure le film protecteur (mais s'il y a une fissure, il y aura de la corrosion sous le revêtement, qui va donc commencer à se détacher de proche en proche)

2) Revêtement métallique

- Revêtement anodique :

C'est le dépôt d'un métal plus réducteur :

- Par électrolyse
- En le plongeant dans le métal fondu.

On utilise souvent le zinc (galvanisation) ou l'étain (étamage)

Il faut qu'en s'oxydant, le zinc ou l'étain soit passivé ; ainsi, le fer sera protégé par le zinc, lui-même protégé par sa couche protectrice.

Intérêt : comme le zinc (ou l'étain) est plus réducteur que le fer, le zinc servira d'anode et le fer de cathode ; ainsi, en cas de fissure (pas trop importante), la couche protectrice pourra se reformer.

- Revêtement cathodique :
C'est le dépôt d'un métal moins réducteur que le fer : chrome, nickel (chromage, nickelage)
 - Ils ne seront quasiment pas corrodés
 - Mais s'il y a rupture de la couche, ils vont servir de cathode, et le fer sera alors corrodé.

B) Protection électrochimique

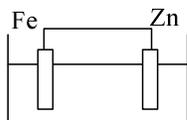
1) Principe

On couple le métal à protéger à un autre métal pour former une pile, de telle façon qu'il n'y ait pas d'oxydation du métal.

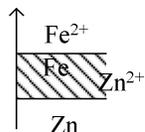
- Protection cathodique :
Le métal à protéger sera la cathode de la pile, et on aura l'oxydation sur l'autre électrode.
Ainsi, thermodynamiquement, le métal sera dans sa zone d'immunité
- Protection anodique :
Le métal à protéger sera ici l'anode.
Mais on fait en sorte que la réduction anodique forme une couche protectrice du métal.
Ainsi, thermodynamiquement, le métal sera dans sa zone de passivation.

2) Protection cathodique

- Anode sacrificielle :



- Thermodynamiquement :



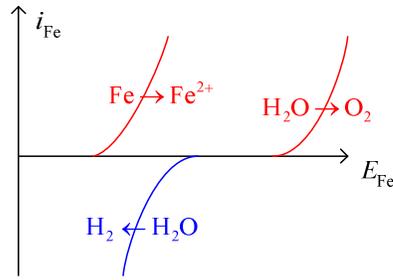
Le zinc et le fer devraient être corrodés.

- Cinétiquement :

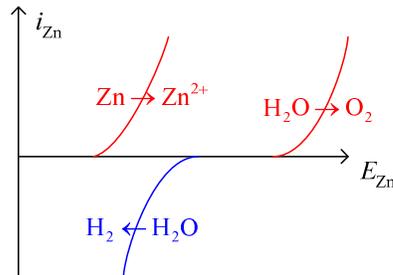
(1) A l'électrode de fer :

On a comme oxydant H_2O

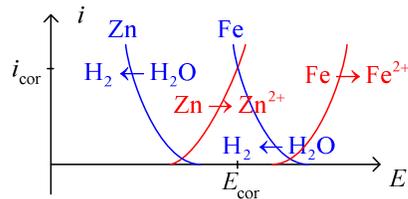
Et comme réducteurs H_2O et Fe.



(2) A l'électrode de zinc :
 On a comme oxydant H_2O
 Et comme réducteurs H_2O , Zn .

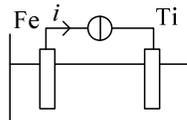


(3) Et donc, globalement :
 On aura $i_{Zn} > 0$, $i_{Fe} < 0$, $i_{Zn} = -i_{Fe} = i$ et $E_{Zn} = E_{Fe}$



- (i) On a donc la réaction globale $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$
- (ii) Le fer n'est pas corrodé
- (iii) Le zinc l'est beaucoup plus que s'il était seul.

• Protection par courant imposé :



On aura $i_{Ti} > 0$, $i_{Fe} < 0$, $i = i_{Ti} = -i_{Fe}$

- Thermodynamiquement :

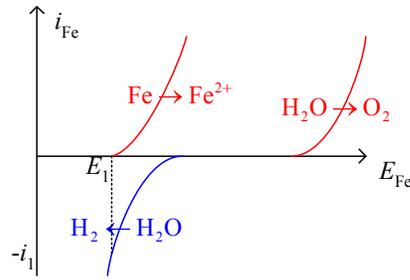
Le fer est placé dans son domaine d'immunité.

- Cinétiquement :

(1) A l'électrode de fer :

On a les réducteurs H_2O , Fe

Et l'oxydant H_2O

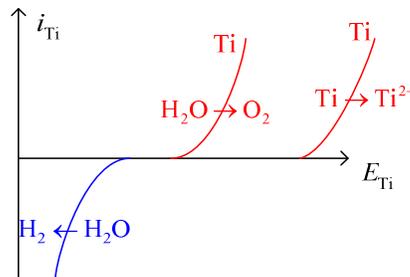


Pour ne pas avoir du tout la réaction $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, il faut que $E_{\text{Fe}} < E_1$, c'est-à-dire $i > i_1$.

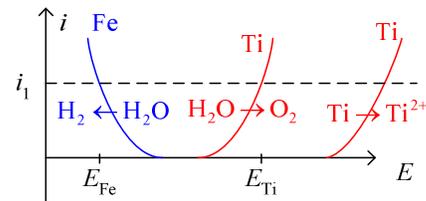
(2) Electrode de titane :

On a l'oxydant H_2O

Et les réducteurs H_2O , Ti.



(3) Globalement :



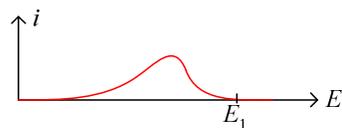
3) Protection anodique

- Principe :

On impose au métal un potentiel tel qu'il soit parcouru par un courant anodique.

Ainsi, le métal sera oxydé, puis recouvert par une couche protectrice ; Ainsi, l'oxydation cesse.

- Thermodynamiquement :
On s'arrange pour mettre le métal dans sa zone de passivation
- Cinétiquement :



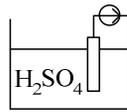
Pour passer l'électrode, il faut que E reste supérieur à E_1 .

- Exemple :

- $\text{Pb} \rightarrow \text{PbO}_2$

- $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ (hémitrioxyde de fer / oxyde ferrique)

Application : pour conserver de l'acide sulfurique (H_2SO_4) :



On impose au début un fort courant. On aura alors une épaisseur protectrice (d'épaisseur 10nm environ)

On laisse ensuite circuler un petit courant, en cas de fissure.

C) Protection par inhibition

1) Principe

On fait en sorte que les produits de corrosion avec l'inhibiteur forment une couche protectrice.

2) Exemples

- Na_3PO_4 (phosphate de sodium)

On a en présence de fer la réaction $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} + \text{Na} \rightarrow \text{Na}_2\text{Fe} / \text{Na}_3\text{Fe}$ qui va former une couche protectrice.

- MgCl_2 :

On aura ici $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ (précipité)