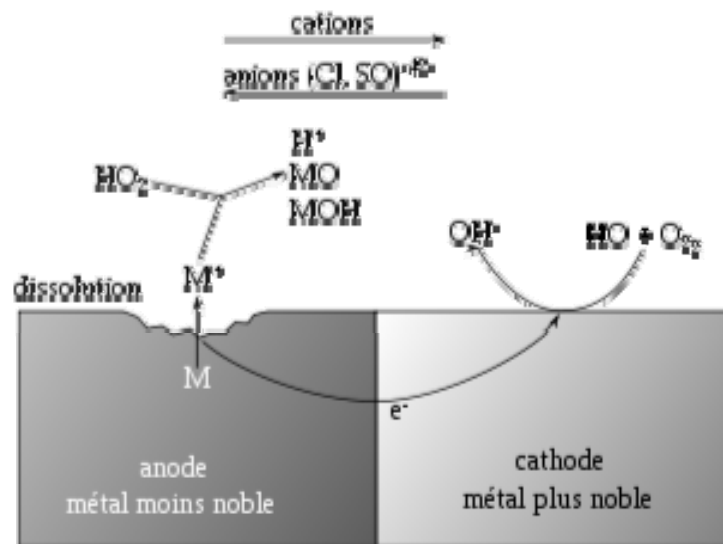


PHENOMENES DE CORROSION

Parmi les réactions spontanées, les réactions de corrosion et leur contrôle thermodynamique et cinétique sont d'une énorme importance pratique et économique : chaque année, la corrosion humide provoque la destruction d'environ 150 millions de tonnes de fer ou d'acier, soit environ le cinquième de la production mondiale. La protection du fer et de l'acier, et plus généralement de tous les métaux corrodables, est donc un objectif prioritaire.



principe de la corrosion galvanique

Sommaire

I. Nature de la corrosion

I.1. Définition

I.2. Facteurs de la corrosion humide

I.3. Corrosion uniforme ou différentielle

1/Corrosion uniforme

2/Corrosion différentielle

II. Etude thermodynamique E-pH de la corrosion

II.1. Tracé des diagrammes E-pH

II.2. Les trois domaines du diagramme

II.3. Diagramme E-pH du fer

III. Etude cinétique

III.1. Piles avec électrodes différentes

1/Aspect expérimental

2/Aspect cinétique : potentiel mixte

III.2. Vitesse de corrosion

1/Loi de Tafel

2/Diagramme d'Evans

III.3. Piles avec électrodes identiques

1/Pile de concentration

2/Pile d'Evans : aération différentielle

IV. Méthodes de protection du fer

IV.1. Protection physique

IV.2. Protection chimique

IV.3. Protection métallique en surface

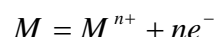
IV.4. Protection électrochimique

I.Nature de la corrosion

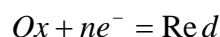
I.1.Définition

La corrosion d'un métal est l'oxydation de cet élément à l'état d'ion métallique : il s'agit donc d'une réaction d'oxydo-réduction.

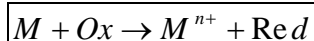
Si le métal M est oxydé à l'état de cation M^{n+} , il se produit donc :



Cette réaction électrochimique exige la présence d'un oxydant Ox susceptible de capter les électrons, par exemple :



La réaction de corrosion du métal se traduit donc par le bilan :



Remarque : l'oxydation d'un métal peut avoir lieu dans une atmosphère sèche par exemple avec O_2 ou Cl_2 (corrosion sèche) ou en présence d'humidité (corrosion humide)

I.2.Facteurs de la corrosion humide

On peut les classer en deux catégories :

- les facteurs extérieurs :

- air oxydant (O_2 , CO_2)
- vapeur d'eau atmosphérique (H_2O)
- pluie (H_2O , H^+)
- contact eau de mer (H_2O , sels divers NaCl)

- les facteurs liés au matériau :

- hétérogénéité de surface (défauts, rayures)
- hétérogénéité de composition (impuretés, alliage, contact avec un autre métal. soudure)
- hétérogénéité de température
- hétérogénéité de concentration du milieu à son contact (dilution différentielle. aération différentielle)

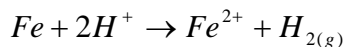
I.3.Corrosion uniforme ou différentielle

1/Corrosion uniforme

Cela suppose que le métal ait une surface parfaitement homogène et que le mélange réactionnel à son contact soit lui aussi parfaitement homogène.

Il y a corrosion uniforme si toute la surface du métal est attaquée de la même façon et s'il n'y a pas de circulation d'électrons au sein du métal.

C'est cas par exemple d'une tige de fer pur totalement immergée dans l'eau acidulée et parfaitement agitée. Il y a transfert direct du réducteur Fe à l'oxydant H⁺ :



La corrosion est dite chimique.

2/Corrosion différentielle

Cela suppose une hétérogénéité quelconque.

Il y a corrosion différentielle lorsque l'attaque s'exerce de façon différente en deux zones de la surface du métal. Il y a nécessairement circulation d'électrons au sein du métal pour relier ces deux zones.

Cette corrosion est dite aussi électrochimique pour traduire la participation des électrons de conduction du métal.

Exemples :

- cas d'une canalisation en cuivre amenant l'eau au contact d'un radiateur en fer : le fer rouille au niveau de la jonction.
- cas d'une canalisation en fer enterrée dans deux sols de nature différente (argileux à faible teneur en O₂ et sablonneux à forte teneur en O₂) : le fer rouille dans la zone argileuse.

II. Etude thermodynamique E-pH de corrosion

II.1. Tracé des diagrammes E-pH

L'étude thermodynamique de la corrosion humide se fait par l'intermédiaire des diagrammes E-pH, ceux-ci étant tracés dans les conditions suivantes :

- les concentrations des espèces solubles sont prises égales à 10⁻⁶ mol.L⁻¹ (concentration faible pour traduire l'apparition de corrosion)
- les phases condensées (hydroxydes, oxydes...) envisagées sont les plus stables et assurent une protection du métal contre l'agression de la solution aqueuse

II.2. Les trois domaines du diagramme

On peut mettre en évidence trois domaines :

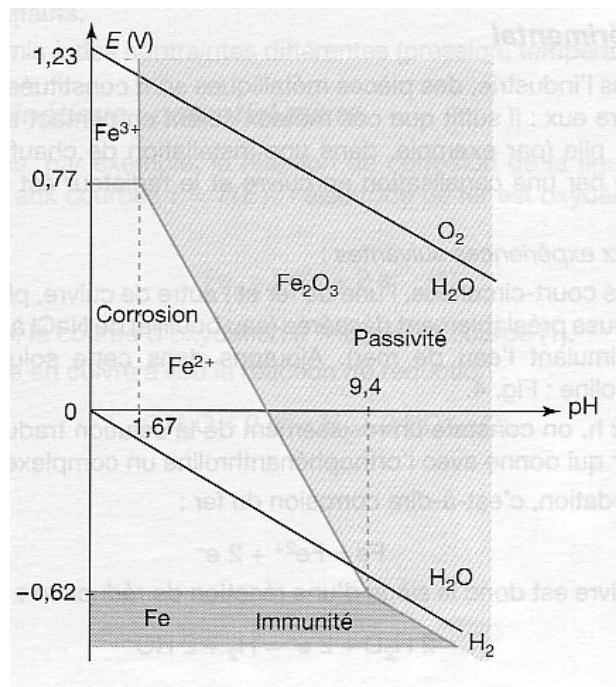
- **domaine de la corrosion** : c'est la région E-pH où le métal se trouve sous forme ionique (à la concentration de 10⁻⁶ mol.L⁻¹). Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble.
- **domaine d'immunité** : c'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal. La corrosion étant impossible thermodynamiquement ne peut donc pas se produire (la cinétique n'intervient pas dans ce cas).

- **domaine de passivité** : c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur. On voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal.

II.3. Diagramme E-pH du fer

On retrouve les trois domaines :

- corrosion : elle a lieu surtout en milieu acide ou neutre, le fer étant oxydé en Fe^{2+} ou Fe^{3+}
- immunité : domaine de stabilité du métal pour des potentiels négatifs
- passivation : elle résulte de la formation d'une couche d'oxyde ferrique protectrice pour des pH neutre ou basique



III. Etude cinétique

La corrosion si elle est thermodynamiquement possible est conditionnée par une cinétique favorable. Cette cinétique est appréhendée grâce aux courbes intensité-potentiel.

III.1. Piles avec électrodes différentes

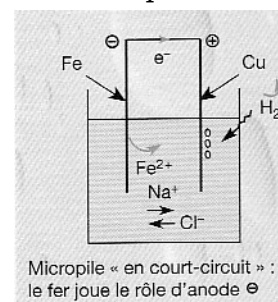
1/Aspect expérimental

Très souvent dans l'industrie, des pièces métalliques sont constituées de métaux différents liés entre eux : il suffit que ces métaux soient en contact avec de l'eau pour réaliser une pile.

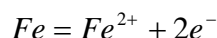
On considère deux électrodes court-circuitées, l'une de fer et l'autre de cuivre, qui plongent dans une solution aqueuse préalablement désaérée de NaCl à 1 mol.L^{-1} environ (milieu simulant l'eau de mer). On ajoute quelques gouttes d'orthophénantroline.

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

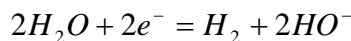
$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ V}$$



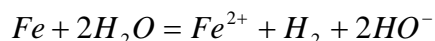
Au bout de quelques minutes, on constate un rosissement de la solution traduisant la présence d'ions Fe^{2+} qui donne avec l'orthophénantroline un complexe rose. A l'anode, il y a eu oxydation (corrosion) du fer :



A la cathode de cuivre, il y a eu réduction :



D'autre part, grâce à la phénolphtaléine, on peut montrer que la solution devient basique au voisinage du cuivre. Le bilan est donc :



Des deux métaux en contact, c'est le plus électropositif, donc le plus réducteur, qui est oxydé : seuls Fe^{2+} et Cu peuvent coexister (domaine commun).

Lorsque deux métaux constituent une pile de corrosion, c'est le plus électropositif (celui qui a le plus petit E°) qui se corrode.

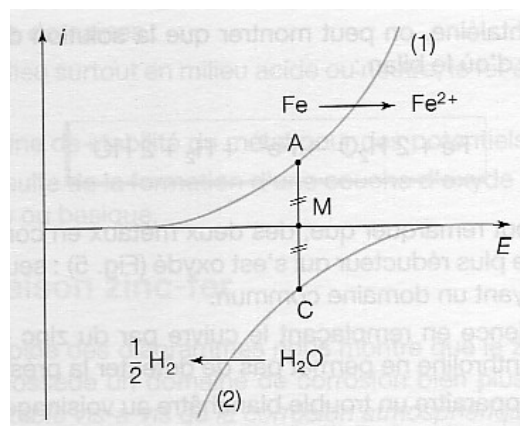
On a ainsi mis en évidence une méthode pour protéger un métal de la corrosion : le relier à un autre métal plus électropositif que lui.

2/Aspect cinétique : potentiel mixte

Les courbes intensité-potentiel sur chaque électrode sont données ci-contre :

Les deux électrodes étant en contact ont le même potentiel E . par ailleurs, le courant d'oxydation (1) est égal au courant de réduction (2) en valeur absolue. Il en résulte que le point M de fonctionnement est tel que $i_{ox} = -i_{red}$.

Le potentiel M est appelé potentiel mixte : c'est le potentiel commun des deux métaux en contact. On l'appelle également potentiel de corrosion.



III.2. Vitesse de corrosion

1/Loi de Tafel

On peut montrer théoriquement (équations de Butler-Volmer) que l'intensité i varie exponentiellement avec le potentiel E :

$$i = Ae^{BE} \quad A \text{ et } B \text{ constantes}$$

On peut aussi écrire :

$$E = a + b \log|i| \quad \text{loi de Tafel}$$

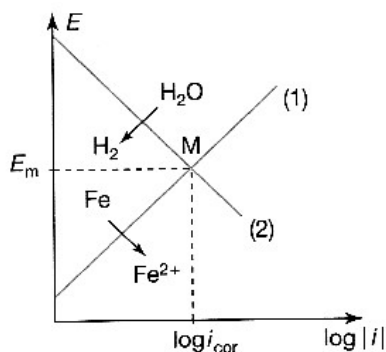
Remarque : ce choix de la valeur absolue de i permet d'étudier de même la réduction cathodique (pour laquelle i est négatif).

2/Diagramme d'Evans

Un métal M est corrodé si sa courbe d'oxydation anodique $i = f(E)$ admet des valeurs de E communes avec une courbe de réduction sur un autre métal, soit **existence d'un potentiel mixte**.

On utilise alors la représentation des courbes $i = f(E)$ en prenant les coordonnées semi-logarithmiques $\log |i|$ et E liées à la loi de Tafel.

On obtient alors le diagramme d'Evans :



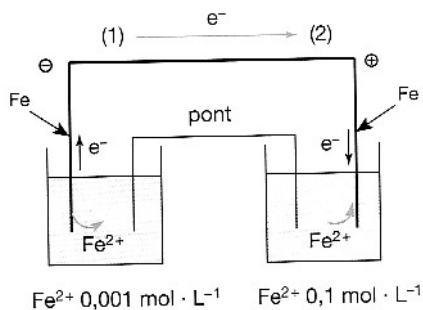
Les deux droites se coupent en un point M dont les coordonnées sont :

- E_m potentiel mixte ou potentiel de corrosion
- $\log i_{cor}$ qui permet d'atteindre le courant de corrosion i_{cor} et donc la vitesse de corrosion

III.3.Piles avec électrodes identiques

1/Pile de concentration

On considère la pile dans laquelle deux électrodes identiques (fer) plongent dans deux solutions différentes de Fe^{2+} , l'une concentrée à droite, et l'autre diluée à gauche.



Ce système ne peut pas être en équilibre car les concentrations ne sont pas les mêmes :

$$E_1 = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log [Fe^{2+}]_1 \quad \langle \quad E_2 = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log [Fe^{2+}]_2$$

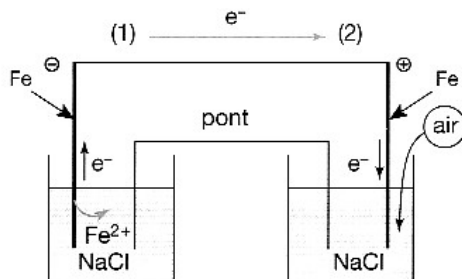
Le retour à l'équilibre va entraîner l'égalité des potentiels, donc des concentrations, ce qui suppose :

- dans (2), une réduction cathodique $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$
- dans (1), une oxydation anodique $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$

Il y a donc corrosion dans la solution la plus diluée.

2/Pile d'Evans : aération différentielle

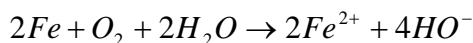
La solution de gauche (1) a été portée à ébullition pour chasser l'air alors que l'on fait barboter de l'air dans la solution de droite (2).



Grâce à l'orthophénantroline, on met en évidence la formation d'ions Fe^{2+} dans le compartiment de gauche ($Fe = Fe^{2+} + 2e^-$).

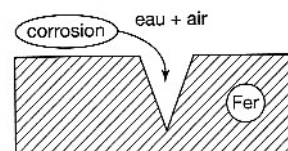
Dans le compartiment de droite, le dioxygène est donc réduit au contact du fer ($O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4HO^-$).

L'équation-bilan s'écrit donc :



On constate que c'est dans la zone la moins oxygénée que le fer se corrode. Ce phénomène est très général et correspond à une aération différentielle (la concentration en O_2 est différente d'une région à l'autre). Dans l'autre zone, le dioxygène est consommé ce qui tend à diminuer le différentiel d'aération.

Ainsi, si une pièce en fer présente une fissure, c'est dans la partie la plus profonde de la fissure, donc la moins aérée, que se produit la corrosion : celle-ci se poursuit en profondeur pouvant entraîner la perforation s'il s'agit d'une plaque.



IV.Méthodes de protection du fer

IV.1.Protection physique

On peut isoler le fer du milieu corrosif en le recouvrant d'une pellicule de peinture : peintures anti-rouille à base de minium Pb_3O_4 .

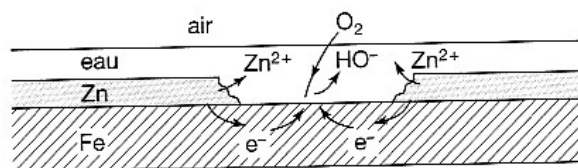
De même, on peut déposer sur le fer un revêtement plastique permettant de réaliser des clôtures (grillage plastifié).

IV.2.Protection chimique

La couche protectrice peut être créée par une réaction chimique : la pièce de fer est plongée dans un bain chaud de phosphate de zinc provoquant la formation d'une couche de phosphate de fer imperméable (parkérisation dans l'industrie automobile).

IV.3.Protection métallique en surface

On peut protéger le fer par une couche protectrice de zinc (lui-même passivé). En cas d'éraflure du métal protecteur, le fer est mis en contact avec le milieu corrosif : on réalise alors une pile de corrosion dans laquelle c'est le métal le plus électropositif qui s'oxyde, c'est-à-dire le zinc. Cet accident n'entraîne donc pas la corrosion du fer.

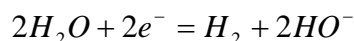


Exemples : galvanisation ou électrozingage

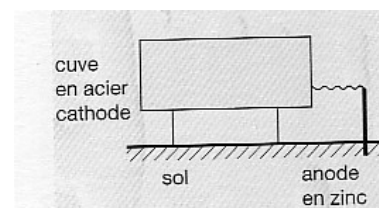
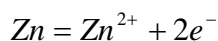
IV.4. Protection électrochimique

Le fer est relié électriquement à du zinc par exemple (ou un autre métal plus électropositif que lui comme Mg ou Al). On a ainsi réalisé une **pile de corrosion** dans laquelle :

- le fer est la cathode, siège d'une réaction de réduction:



- le zinc est l'anode, siège d'une réaction d'oxydation :



On constate qu'il y a **consommation** de l'anode en zinc : on parle **d'anode sacrificielle**. La vitesse de corrosion du zinc peut être déterminée grâce au diagramme d'Evans. Bien entendu, la protection du fer cesse lorsque l'anode en zinc est entièrement consommée.

Applications : coques des navires, pipelines, cuves en acier enterrées ou immergées.