

LC 25 : CORROSION Humide des métals

Niveau : CPGE

Prérequis : thermodynamique de l'oxydo-réduc° / E-pH
cinétique électrochimique

I - CORROSION HOMOGENE

II - CORROSION DIFFÉRENTIELLE

III - PROTECTION CONTRE LA CORROSION

INTRO :

• **CORROSION**: réaction électrochimique entre un matériau et son environnement conduisant à la dégrad° des matériaux

→ **Humide**: présence d'eau, O_2 et H_2O sont les principaux agent oxydant.

~ Il n'est pas nécessaire que l'eau contienne d'autre espèce: en 2005 le fond des réservoirs de la raffinerie de Kalso n'est pas sec car l'eau ne s'évaprait plus.

Il est aussi possible d'observer des oxydes Fe_2O_3 ou $\text{Al}_2\text{O}_3(s)$ qui n'occupent pas le même volume que le métal dont ils sont issus déformant ainsi le matériau ~ grilles d'acier du béton armé

⇒ important enjeu industriel car 5% du PIB des pays industrialisés sont à la prise en charge de la corrosion, les dégâts mondial s'élève à plusieurs dizaines de milliards d'euros par an

Nous allons donc voir deux types de corrosion et comment s'en protéger.

I - Corrosion homogène

1) Déf :
cas où un seul métal est corrodi de façon homogène
sur toute sa surface. \Rightarrow diminu° surface du dépôt (produit soluble ou non)
 \rightarrow transfert direct d'e- du métal vers l'eau ou le O_2 ,
il n'y a pas de circulation d'e- ds la pièce métalliq.,
tant se passe à sa surface.

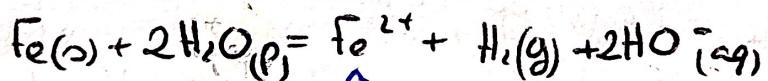
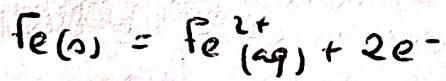
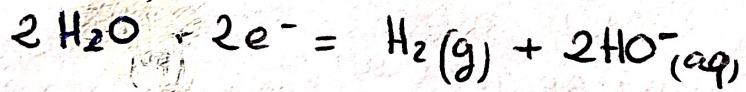
~ Slide : corrosion homogène d'une plaque en fer

2) Etude thermodynamique (facilité de la corrosion)

cas du fer ~ expérimentale : corrosion du fer en milieu acide

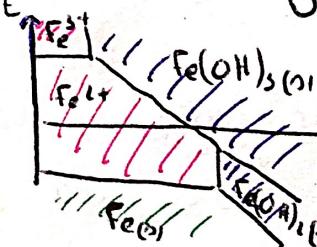
~ Slide : diagramme E-pH de l'eau et du fer ($G_{Fe^{2+}} \approx 10^{-6} \text{ md.c}^{-1}$)

En milieu acide, le fer est prédominant et possède un domaine disjoint avec celui de l'eau \Rightarrow réac° d'oxyd.



mis en évidence dans l'expérience 1

Plusieurs zones du diag E-pH :



• zone de corrosion : domaine de stabilité des ions issus du métal

• zone d'immunité : absence d'attaque du métal

• zone de passivation : domaine d'existence d'oxyde/hydroxyde

\hookrightarrow dans cette zone le métal a subit une couche uniforme

et n'est recouvert d'une couche d'oxyde adhérente qui évite tout contact métal-milieu ext si il n'y a pas d'humidité.

On voit que thermodynamiquement, pour une solution contenant du $O_2(g)$ (aérienne), l'oxydation du fer par O_2 est possible.

Expérimentalement cela ne se passe pas car il y a un blocage cinétique.

3) Etude de cinétique (vitesse de corrosion)

Vitesse de corrosion dépend de la connaissance des courbes intensité-potentiel correspondant à l'oxydation du métal et à la réduction de l'oxydant.

Dans le cas d'une électrode de fer plongée dans une solution aqueuse aérienne on obtient cette courbe $i = f(E)$ ~ Slide

Ici il n'y a qu'une électrode : le fer. L'oxydation et la réduction sont donc liées sur une même électrode \rightarrow le courant global $i = i_a + i_c$ est nul. Or pour qu'une réaction électrochimique ait lieu, il faut qu'il existe un potentiel tel que $i_a = i_c$. Or on ne peut pas définir un tel potentiel pour l'oxydation

du fer par le dioxygène et comme la vitesse d'oxydation est proportionnelle au courant anodique ($i_a \propto F V_A$), il n'existe pas de vitesse d'oxydation du fer par le O_2 .

Mais il existe un potentiel pour l'oxydation de $Fe(s)$ par H_2O : potentiel de corrosion.

Transitoire ~ Nous avons vu le cas simplifié de la corrosion homogène mais les résultats trouvés sont aussi applicables à une corrosion plus complexe : la corrosion différentielle.

II - Corrosion différentielle

1) Définition et introduction

~ Expérience 2: zone d'écaillage d'un clou

~ Slide

On voit une zone d'oxydation du métal qui n'était pas au début de la leçon : les zones malmenées mécaniquement vont se corroder par une corrosion dite différentielle car l'état de surface du métal est inhomogène.

• **Corrosion différentielle** : corrosion lorsque le matériau ou le milieu présente des inhomogénéités.

→ Circulation d'électrons entre les deux zones hétérogènes : formation de micro-piles de corrosion

3) des situations de la vie courante qui peuvent engager ce phénomène de corrosion différentielle que nous allons présenter :

2) Corrosion galvanique

Hétérogénéité : présence de deux matériaux différents

Problème auquel ont été exposé les plombiers lors de la pose d'un ballon d'eau chaude par exemple : le tuyau en cuivre étant mis en contact avec de l'acier (alliage fer-carbone) et ce dernier se corrrorait.

~ Slide : $\text{E}_{\text{h}} = f(E)$ eau, Fe, Cu

Le métal constituant l'anode se corrode tandis que l'on observe une réduction de l'espèce oxydante sur la cathode.

Ici donc le fer se corrode et la réduction de l'eau se fait à la surface du cuivre.

3) Corrosion par aération différentielle

Hétérogénéité: concentration en dioxygène de la solution corrosive

Cette corrosion peut s'observer sur les coques des bateaux.
La couche d'eau près de la surface est plus riche en oxygène que les couches plus profondes.

On observe expérimentalement que le métal se corrode dans la zone de faible concentration en dioxygène.
La zone corrode des bateaux que l'on voit est donc en dessous de la ligne de flottaison. (goutte d'EVAN)

Transi°: On a compris qu'elle était l'origine de la corrosion, mais comment s'en protéger?

III - Protection contre la corrosion

1) Protection par isolément

→ Empêcher les réactions d'oxydoréduction concernant le métal.

• Pour le cas du tuyaux du ballon que l'on a évoqué précédemment, on empêche la circulation du courant électrique entre l'acier et la cuivre en plaçant un isolant entre les deux.

• Pour lutter contre la corrosion homogène on peut:

recouvrir le métal d'une couche protectrice:
→ revêtement inoxydable comme de la peinture ou certains polymères

→ on passe le métal en le portant à un potentiel suffisamment élevé pour que la couche d'oxyde se dépose sur le métal et l'isole (anodisation de l'aluminium). IP fait une couche homogène

et non poreuse.

~ expérience 3 : passivation du fer

au électrolyse?

~ Slide

→ un autre métal va passiver efficacement le métal en le recouvrant d'une couche d'oxyde avec le zinc : galvanisation
Le métal qui va se passer est plus χ que le métal que l'on veut protéger
transition: le problème de ces protections c'est que si il y a une fissure de matériaux isolent, alors la corrosion différentielle peut avoir lieu et détruire le métal. Il faut une autre solution pour des objets comme les coques des bateaux qui vont facilement s'abîmer

2) Anode sacrificielle

Mise en œuvre sur les coques des bateaux ~ Slide
En mettant du zinc dans la même solution que le fer, celui-ci va se corroder à la place du fer. ~ Slide

Cette protection à l'avantage d'être facile à mettre en place mais il faut remplacer le zinc régulièrement

40% du zinc industriel français est pour la corrosion
En général, il faut un métal plus réducteur que celui qu'on veut protéger

CCP: Corrosion est un phénomène inévitable, même on ne peut l'éviter à 100%.

Ouverte une protection cathodique (potentiel négatif grâce à un générateur \Rightarrow métal passivé par manque de réduction \Rightarrow pas d'oxydation)