

LC 25 : Corrosion humide des métaux

Caroline Breton - Mai 2020

Bibliographie :

- Chimie PC PC* - Grécias – Tec et Doc – Ed 2014
- Chimie PC PC* un accompagnement au quotidien – Ribeyre - De Boeck – Ed 2014
- http://www.etienne-thibierge.fr/cours_electroch_2020/16_corrosion_poly-eleve.pdf (bien expliqué et images !)
- http://mariepierrot.free.fr/lycee/crsadoc/coursRecup_corrosion.pdf
- <https://www.mediachimie.org/search/site/corrosion>
(plusieurs articles sur les problèmes de corrosion pour le béton armé, construction navale et réacteurs nucléaires)
- <http://www.cea.fr/multimedia/Pages/editions/clefs-cea/incontournable-chimie.aspx> (pour les réacteurs nucléaires)
- http://leroy.pe.free.fr/psi_new/tp/tp_corrosion.pdf (images du clou et du bateau)

Niveau : 2^{ème} année de classes préparatoires PC-PC* (sous forme d'approche documentaire pour réinvestir les connaissances des diagrammes potentiel pH et courbes intensité potentiel).

Prérequis :

- Réactions d'oxydoréduction
- Piles et électrolyses
- Diagramme potentiel-pH
- Courbes intensité-potentiel

PLAN

I – Le phénomène de corrosion

- 1 – Aspect thermodynamique
- 2 – Aspect cinétique
- 3 – Hétérogénéité de surface
- 3 – Aération différentielle

II – Méthodes de protection

- 1 – Traitement de surface
- 2 – Par courant imposé
- 3 – Par anode sacrificielle

Introduction :

L'utilisation du métal par l'Homme remonte à l'Age du Bronze, donc autant dire qu'il a eu le temps de se perfectionner dans la maîtrise de ce matériau.

De part leurs propriétés générales (aspect brillant, solides (excepté mercure) et durs à température ambiante, conducteurs d'électricité et de chaleur, malléabilité,...), ils constituent des matériaux de choix autant pour la fabrication d'objets du quotidien (bijoux, ustensiles de cuisine, clous, grillage,...) que pour des objets culturels (instruments de musiques, œuvres artistiques : Tour Eiffel, Statue de la Liberté) ou plus techniques en Aéronautique et dans les réacteurs nucléaires.

En outre nous avons déjà observé que tous les métaux n'évoluent pas de la même façon dans le temps. Un bracelet en argent va noircir, la Statue de la liberté est de couleur verte bien que le corps soit recouvert de plaques de cuivre (revêtement en cuivre, structure en acier), un objet contenant du fer va rouiller...

Pour bien comprendre le contexte, citons deux accidents qui ont fait la Une de la Presse :



En 2005 à Kallo (Belgique)

Les 37 000 m³ de pétrole brut contenus dans un réservoir de stockage d'une raffinerie se sont déversés en 15 min (corrosion interne des tôles du fond).



14 août 2018 – Effondrement d'une partie du viaduc autoroutier à Gênes en Italie (construit en béton armé dans les années 1960)

Extrait de l'article du Monde :

« Le métal de ces câbles internes finit par se corroder »

L'origine de ces accidents est la même : le phénomène de corrosion. C'est une altération du métal résultat de l'interaction entre le matériau et son environnement. Chaque année, on estime qu'un quart de la production d'acier est détruite par la corrosion ce qui revient à 5 tonnes par seconde.

Afin de mieux comprendre ce phénomène et en nous appuyant essentiellement sur l'exemple du fer et de l'acier, cette leçon aura pour objectifs :

- d'identifier et analyser les facteurs d'influence de la corrosion de métaux en présence d'eau
- de connaître les méthodes développées par les industriels pour limiter ce phénomène

I – Le phénomène de corrosion humide :

Il se produit à température ambiante et en présence d'humidité ce qui crée une mince pellicule d'eau qui recouvre le métal. Le phénomène peut être global (corrosion uniforme) ou très localisé sur un morceau de métal (corrosion différentielle).

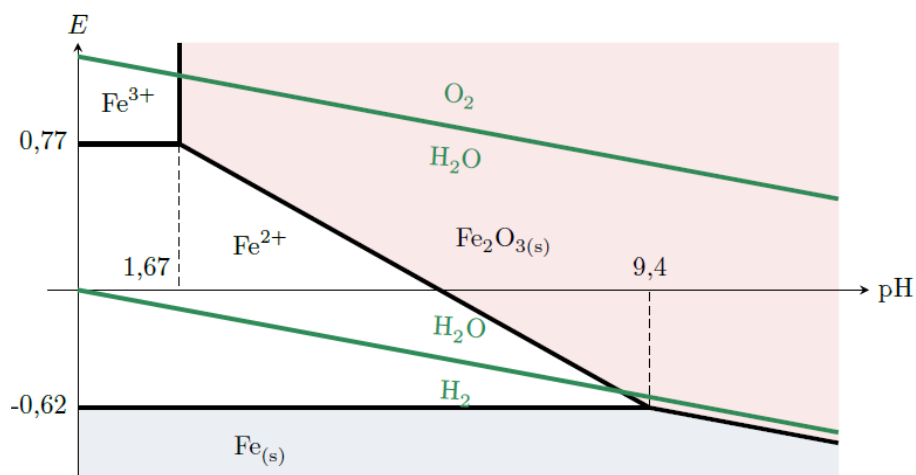
Commençons donc par regarder le comportement de deux métaux : le fer et le zinc, en présence d'eau.

1 – Aspect thermodynamique :

Pour discuter de la stabilité des espèces, nous avons superposé le diagramme de l'eau aux diagrammes potentiel-pH (ou diagramme de Pourbaix) du fer et du zinc.

Remarques :

- concentration pour le tracé du diagramme : 10^{-6} mol/L (car les espèces produites au cours de la corrosion le sont en faible concentration)
- C'est la phase condensée la plus stable (oxydes, hydroxydes) thermodynamiquement qui est parfois représentée sur le diagramme (c'est le cas du Fer où les hydroxydes ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$ habituellement représentés sont remplacés par l'oxyde ferrique (seul oxyde stable à 25°C))



Légende :

*gris : domaine d'immunité (stabilité thermodynamique du métal)

*rose : domaine de passivité (métal oxydé en surface ; pellicule qui peut « protéger » d'une attaque en profondeur)

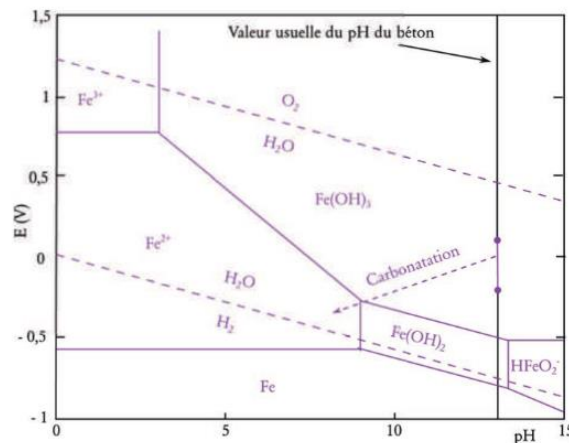
*blanc : domaine de la corrosion (oxydation du métal sous forme ionique soluble)

Les domaines du fer solide et de l'eau sont disjoints ; le fer n'est donc pas stable en milieu humide et va s'oxyder en ions métalliques. On voit que la corrosion du fer a surtout lieu en milieu acide ou neutre. Pour des pH neutre ou basiques, la couche d'oxyde ferrique se forme mais cette couche étant poreuse, elle n'assure pas la protection à laquelle on pourrait s'attendre et la corrosion va se poursuivre en profondeur.

Revenons sur l'effondrement du pont à Gênes :

Le béton armé est du béton dans lequel on insère des armatures en acier pour améliorer sa résistance à la traction. Il est utilisé pour son étanchéité (silos à grains, châteaux d'eau, enceintes de confinement de centrales nucléaires) et pour sa tenue structurelle dans le Bâtiment (ponts, immeubles). Les bétons doivent donc conserver leur intégrité sur de longues échelles de temps.

Le béton est caractérisé par un pH très basique (de l'ordre de 13). En conditions atmosphériques, le principal vecteur de dégradation du béton armé est lié au phénomène de carbonatation qui abaisse le pH au voisinage de 9 et favorise la corrosion.

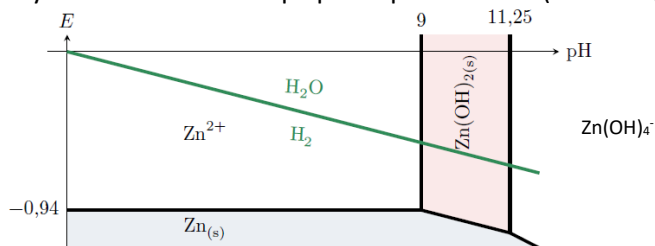


Deux conséquences :

- formation d'une couche d'oxydes plus volumineux que l'acier initial sera susceptible de provoquer une fissuration, voire un éclatement du béton
- perte de la capacité portante de la structure.

Le diagramme met en évidence l'influence du pH du milieu sur le phénomène de corrosion humide mais ce n'est pas le seul facteur d'influence de l'environnement. Nous avons pu observer dans la vie quotidienne que le contact avec l'air, la pluie ou l'eau de mer vont également intervenir.

Voyons maintenant ce qui passe pour le zinc. (même légende pour le diagramme)

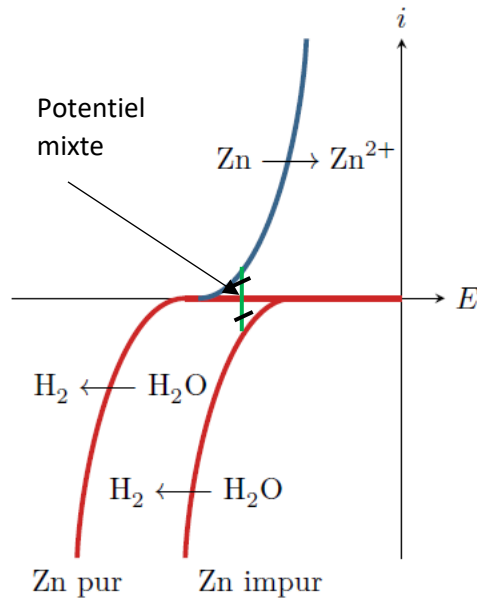


Comparé au fer, le diagramme montre un plus grand domaine de corrosion pour un $\text{pH} \leq 9$ et un domaine de passivation plutôt étroit. Cependant, contrairement au fer, la couche d'oxyde, une fois formée, est imperméable ce qui assure au zinc une protection efficace sur le long terme. Comment expliquer cette stabilité ?

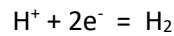
Pour expliquer ce fait, la thermodynamique est insuffisante et il faut compléter l'étude par l'aspect cinétique.

2 – Aspect cinétique :

Cas du zinc :



D'un point de vue thermodynamique le potentiel standard du couple H^+/H_2 est $E^\circ(H^+/H_2) = 0 \text{ V}$.

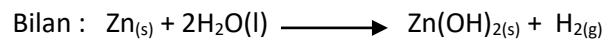


Ce qui donne en milieu neutre : $2 H_2O + 2e^- = H_2 + 2HO^-$

Mais le couple H^+/H_2 est un système lent lorsque la réduction se fait à la surface du zinc et des surtensions cathodiques interviennent.

Pour du zinc pur, la surtension est telle que le zinc ne peut pas être attaqué alors que la thermodynamique le prévoit. On parle de blocage cinétique.

En revanche, on voit que les impuretés du métal abaissent la valeur de la surtension (en valeur absolue) rendant ainsi la corrosion possible car il existe une zone commune de potentiel où les deux demi-réactions rédox peuvent se produire.

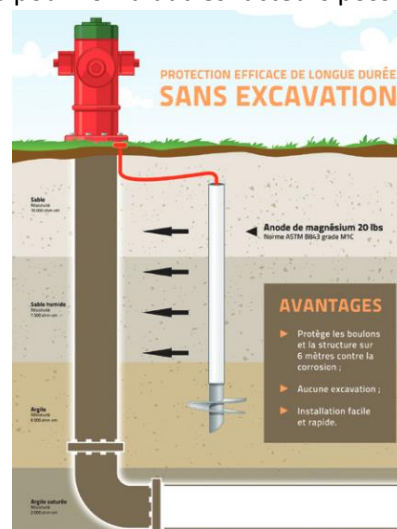


Les électrons libérés par le fer sont aussitôt captés par l'oxydant (ici l'eau). Les vitesses d'échange électroniques vont donc être égales ce qui se traduit par une égalité des courants anodique i_A et cathodique i_C en valeur absolue (ou $i_A = -i_C$). On en déduit alors la valeur du potentiel mixte E_m du système appelé aussi potentiel de corrosion.

Nous venons de voir que les impuretés du matériau jouent un rôle dans la corrosion.

Aux facteurs liés à l'environnement vont donc s'ajouter les facteurs liés au métal (ici c'est une hétérogénéité de composition qui intervient).

On a déjà vu l'influence du pH et des impuretés. Considérons une situation réelle, une canalisation enterrée sous une borne incendie pour voir d'autres facteurs possibles :

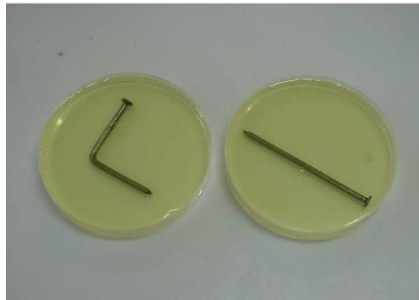


Extrait du catalogue de produits du site <http://www.technoprotection.com>

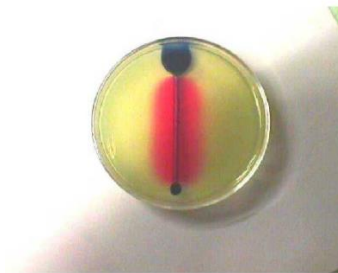
Facteurs potentiels : Soudures ; raccords entre métaux différents ; composition du sol ; contraintes mécaniques (tuyaux coudés)

3 - Hétérogénéité de surface due à des contraintes mécaniques (zones d'écroutissage) :

Expérience : on a placé deux clous (l'un normal (a), l'autre plié en son milieu (b)) dans une solution aqueuse d'agar-agar contenant de la phénolphthaléine et du ferricyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$.



Avant



(a)



(b)

Quelques heures plus tard

Observations :

- Le phénomène n'est pas immédiat et il faut plusieurs heures pour que ce soit bien visible. C'est donc un phénomène lent.
- Zones bleues : l'apparition de cette couleur montre que du fer s'est oxydé en fer II qui en présence de ferricyanure de potassium donne un complexe bleu de ferricyanure de fer II : le bleu de Turnbull

On a donc une oxydation du fer : $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$

- Zones roses : caractéristique de la présence d'ions hydroxydes HO^-

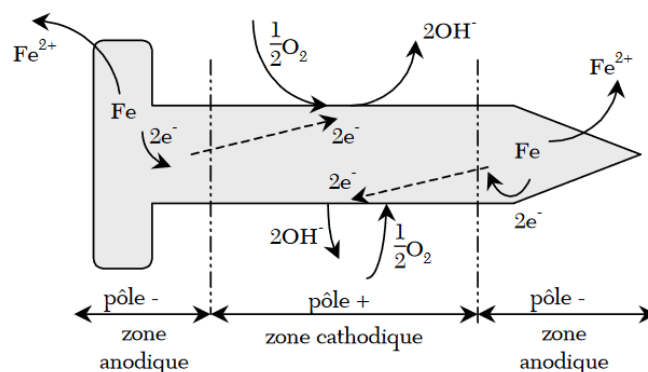
On a une réduction du dioxygène dissous dans la solution aqueuse : $O_2 + 2 H_2O + 4e^- = 4 HO^-$

On voit donc que la corrosion se produit au niveau de la tête et de la pointe du clou ainsi qu'au niveau de la pliure c'est-à-dire au niveau des endroits qui ont subi des contraintes mécaniques et où l'hétérogénéité est plus forte.

Deux zones de la surface étant attaquées de façon différente cela va induire une circulation d'électrons au sein du métal afin de les relier. On parle alors de corrosion électrochimique ou différentielle.

On retrouve un circuit électrique avec :

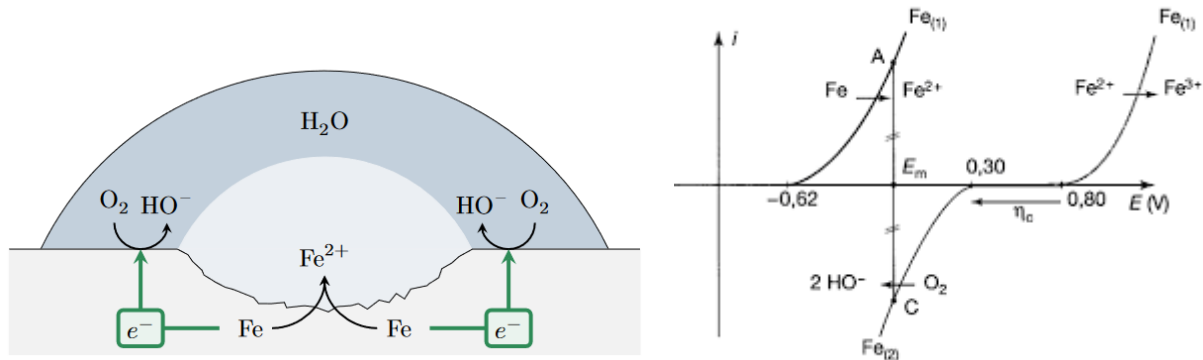
- Une micropile constituée d'une anode (zone de corrosion car oxydation) et d'une cathode
- Une circulation électronique au sein du métal
- Conduction ionique dans la solution en contact



Ce phénomène se produira également au niveau d'une jonction entre deux métaux différents (soudure) ou au sein d'un alliage. Dans une installation de chauffage domestique, la corrosion est visible au niveau des jonctions entre les tuyaux de chauffage en cuivre et les radiateurs (fer).

4 - Aération différentielle : (hétérogénéité de composition)

Considérons une goutte d'eau à la surface d'un objet en fer.



La zone au centre de la goutte est plus pauvre en dioxygène que sur les bords en contact avec l'air ce qui crée une hétérogénéité pour la concentration en dioxygène. On parle alors d'aération différentielle.

Modélisation du problème :

$P_{O_2} = 1/5 P_{atm} \approx 0,2 \text{ bar}$ (zone aérée, proche des bords) et $P_{O_2} \approx 0,2/100 \text{ bar}$ (zone au centre)

Nous prendrons pH = 7

*Calcul des valeurs des potentiels grâce à la thermodynamique : $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$

$$E(O_2/H_2O) = E^\circ(O_2/H_2O) - 0,06pH + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{p_{O_2}}{p^\circ} \right)$$

$E(O_2/H_2O) = 0,80 \text{ V}$ pour la zone près des bords contre 0,77 V pour la zone centrale.

C'est donc le dioxygène des zones les plus aérées qui va être réduit (tendant ainsi à réduire le gradient de concentration ; loi de modération).

$$E(Fe^{2+}/Fe) = E^\circ(Fe^{2+}/Fe) + \frac{0,06}{2} \log ([Fe^{2+}])$$

$$E(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 + \frac{0,06}{2} \log (10^{-6}) = -0,62 \text{ V}$$

*Couplons ce résultat aux courbes intensité potentiel pour comprendre ce qui va se passer :

On voit l'existence d'un potentiel mixte E_m entre la courbe d'oxydation du fer en fer II et la courbe de réduction du dioxygène en eau. C'est aussi la cinétique qui nous montre ici que le fer ne peut pas être réduit en ions fer III.

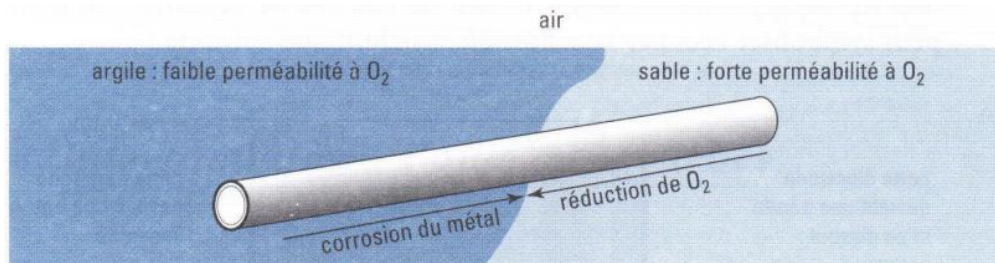
Le dioxygène de la zone la plus concentrée est donc réduit tandis que le fer situé dans la zone la moins concentrée ou plus diluée est oxydé en ions fer II.

En conclusion : au contact d'un environnement présentant un gradient de concentration, le métal va se corroder dans la zone la plus diluée et la moins aérée.

C'est problématique car cela signifie qu'à la moindre fissure, la corrosion va se poursuivre dans la partie la plus profonde (la moins aérée) jusqu'à entraîner une perforation.

Retour sur l'accident de Kallo.

Autre exemple : cas d'une canalisation en fer enterrée traversant deux sols de nature différente (argileux : faible teneur en O_2 et sablonneux : forte teneur en O_2). Le fer rouille dans la partie argileuse.



Ainsi suivant l'utilisation que l'on va faire de l'objet métallique, il va falloir tenir compte de son environnement afin de choisir la meilleure méthode pour le protéger sur le long terme et à moindre coût.

II – Méthodes de protection :

1 – Traitements de surface :

La couche de rouille étant poreuse, le but est d'isoler le fer de l'environnement par dépôt d'une couche protectrice imperméable à la surface de l'objet.

Donnons quelques exemples :

- application d'un revêtement non métallique (peinture, vernis ou film de matière plastique (grillages plastifiés)). La couche doit être très adhérente et recouvrir tout le métal. Si le revêtement saute, il n'y a plus aucune protection aussi cela demande de refaire la couche régulièrement. Cette méthode n'est donc pas utilisable pour des objets soumis à des contraintes abrasives et on limitera plutôt cette technique à des objets de surfaces raisonnables.
- dépôt d'une couche d'un autre métal résistant mieux à la corrosion comme le zinc donc 40% de la production sert à protéger le fer.

Ce dépôt peut être réalisé :

- Par électrolyse (chromage, électrozingage,...).

Technique d'électrozingage : dépôt par électrolyse d'une couche homogène d'environ $10\ \mu m$ où le fer joue le rôle de cathode et le zinc d'anode soluble.

- Par galvanisation : le fer est immergé dans un bain de zinc liquide à environ $450^\circ C$.

Cette technique est très utilisée dans le domaine automobile pour protéger la carrosserie.

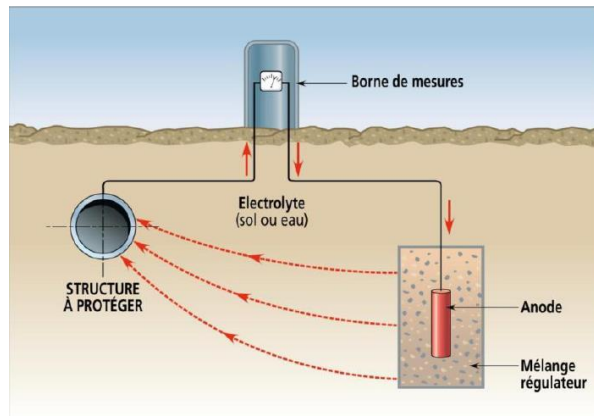
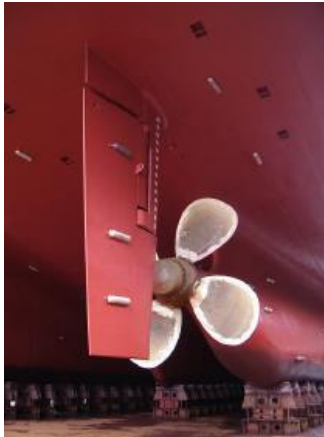
Comportement face à un défaut de la couche protectrice : hétérogénéité de surface donc une micropile de corrosion apparaît.

→ si le métal déposé est plus réducteur que le fer (zinc, magnésium), c'est lui qui va s'oxyder. Le métal est passivé et colmate la fissure. Le fer est protégé en jouant le rôle de cathode. On parle de protection cathodique.

→ si le métal déposé est moins réducteur (chrome, étain), le fer va s'oxyder.

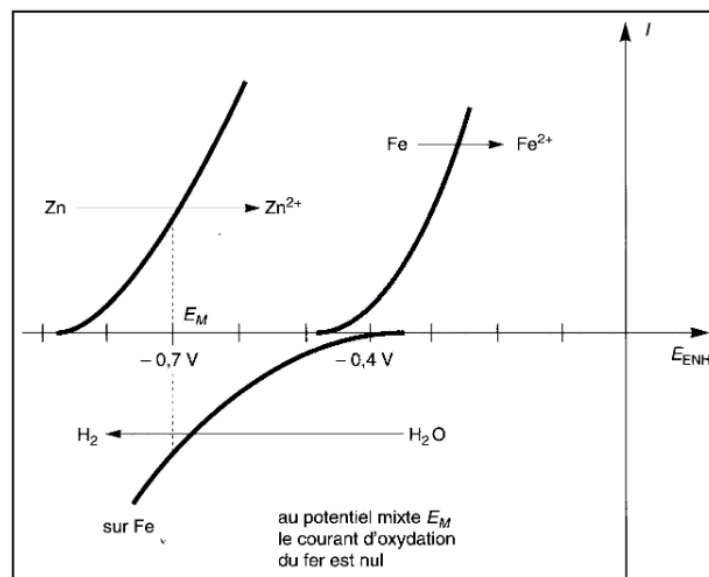
La protection cathodique est une méthode efficace. On va voir deux façons de la mettre en œuvre.

2 – Par anode sacrificielle (Coque de bateau/cuves ou canalisations en acier enterrées / Bornes incendie)



La protection par anode sacrificielle consiste à relier électriquement la structure à protéger (coque de bateau, canalisation) à un autre métal plus réducteur. Celui-ci constitue une anode qui va être consommée pour protéger la structure. On parle alors d'anode sacrificielle.

Les courbes intensité – potentiel ci-dessous permettent de comprendre le principe de l'anode sacrificielle en zinc :

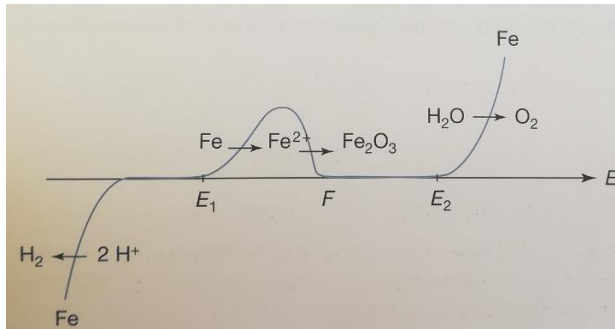


Problème : il faut remplacer régulièrement l'anode qui disparaît et si la structure est profondément enterrée cela peut engendrer des coûts d'excavation. Pour ces structures-là, on préférera la technique par courant imposé.

3 – Par courant imposé :

Principe de la protection :

Considérons la courbe intensité – potentiel d'un acier ordinaire (alliage de fer et de carbone contenant de 0,15 % à 0,85 % en masse de carbone), l'électrolyte étant H_2SO_4 , sur une électrode de travail en acier avec contre électrode en platine :

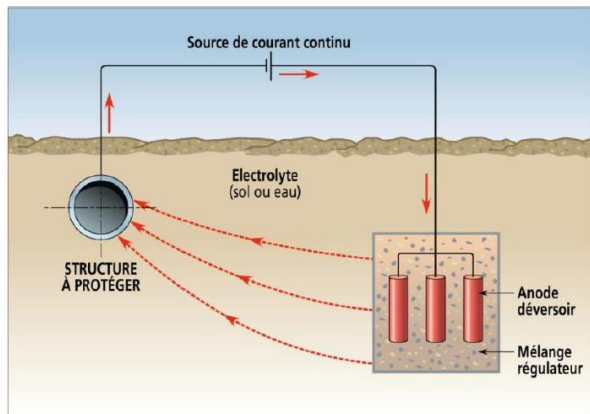


Pour $E < E_1$: immunité du fer.

Pour $E_1 < E < F$: corrosion du fer.

Le potentiel F où le courant s'annule est dit potentiel de Flade. Il correspond à la surface du fer totalement recouverte par un film d'oxyde Fe_2O_3 .

Pour $F < E$: passivation du fer.



On relie l'acier à protéger au pôle négatif d'un générateur de telle sorte que le point de fonctionnement soit dans le domaine d'immunité du fer, le pôle + étant relié à une anode auxiliaire (appelée déversoir de courant) inerte (comme le graphite).

Principe de la protection cathodique par courant imposé

Conclusion :

Notre étude nous a permis de comprendre le phénomène à l'origine des accidents présentés en introduction. Les facteurs favorisant la corrosion sont plus complexes que ce que l'on aurait pu penser car la moindre hétérogénéité de la structure ou de l'environnement va provoquer le phénomène.

Au vu des conséquences dramatiques que la corrosion peut entraîner, il est donc essentiel de la comprendre afin de proposer des solutions de plus en plus efficaces comme la protection cathodique par courant imposé. Le développement de cette technique s'affranchit de l'utilisation de peintures ou de résines protectrices souvent néfastes pour l'environnement mais elle a un coût énergétique puisqu'elle nécessite une alimentation en continu.

Il faudra donc choisir la solution assurant le meilleur compromis entre coût énergétique et adaptation à la structure.

En outre la maîtrise de la corrosion représente un enjeu crucial pour l'industrie nucléaire qui recherche l'optimisation des performances et la durabilité de ses installations.

Nous avons parlé du béton armé, matériau constitutif des enceintes de confinement des réacteurs nucléaires qui est également utilisé pour le conditionnement des déchets nucléaires mais dans les réacteurs à eau sous pression (REP), la corrosion attaque aussi le gainage des éléments combustibles. Il est donc important de développer des techniques efficaces qui protègent le métal en amont de son utilisation. Cela peut être la recherche de nouveaux alliages plus résistants ou pour des surfaces en acier inoxydable, un traitement au laser qui rend le matériau encore plus résistant.