

LC 33 - Corrosion

Niveau L2

Prerequis

- * Courbe $i = f(E)$
- * couple oxydant réducteur
- * Droites de Tafel
- * Diagrammes E-pH
- * Vitesse de réaction

Bibliographie

- * Monmandre
- * La corrosion des métaux - Barraud
- * Corrosion - Davis

Introduction Pédagogique

- * Cours se place au niveau L2 car on a besoin des courbes $i = f(E)$ pour bien comprendre le phénomène
- * Ce cours vient à la fin d'une séance sur l'électrochimie, on supposera donc que les élèves maîtrisent toutes les notions associées (car $i = f(E)$, couples redox, droites de Tafel, diagramme E-pH, vitesse d'une réaction)
- * Le but étant de regrouper les connaissances de élèves par étude un phénomène qu'il connaissent dans la vie quotidienne
- * On a fait le choix de ne pas détailler les différents types de corrosion, on pourra faire ça en étude de doc, on va au maximum se focaliser sur la compréhension du phénomène, que ce soit thermodynamique : ou cinétique.
- * Il peut être difficile pour les élèves de bien comprendre quelles réactions ont lieu, par les aider à bien comprendre on écrira les réactions qui ont lieu et on notera les espèces présentes sur les diagrammes et courbes qu'on utilise
- * Pour avoir un fil conducteur on traitera l'exemple du fer tout au long de la leçon $\Rightarrow$ ils connaissent la rouille, les matériaux corrodent, plus simple pour eux
- * La différence anode / thème peut être difficile, on a fait le choix de bien séparer les deux et faire deux parties distinctes
- * On terminera à la fin avec des citations pour introduire au cœur de l'installation qui pourra servir
- * On a fait le choix de ne parler que de métaux et de prendre des exemples pour bien ancrer la leçon dans la réalité
- * TD, Problème concret: Statue Liberté (Grecus p 792) et étude courbe
- * Expérience passive à opération différentielle à TP
- * Doc sur types corrosion et passive / active

Introduction

- * Vous avez tous déjà vu de la rouille sur des objets en fer (projo)
- * Eh bien il faut savoir que ce qui transforme le fer en rouille est un phénomène qui s'appelle la corrosion et que c'est un problème majeur dans le monde

↳ en effet la protection contre la corrosion et le remplacement des métaux corrodés correspond à 4% du PIB mondial $\Rightarrow$ c'est énorme

- * Dejà qu'est ce que c'est la corrosion

↳ oxydation d'un ~~espèce métallique~~ ^{matériau} au contact de son environnement

- * Les métaux sont souvent des bons réducteurs et l'eau est un oxydant

↳ problème car métaux sont des bons matériaux de constructions (bateaux)

- * Il existe plusieurs types de corrosion qu'on ne développera pas dans ce cours, mais ça pourra être l'objet d'une étude de doc

↳ corrosion uniforme
↳ corrosion par piqure
↳ corrosion par tuberculisation

} projection

Objectif : Comprendre le phénomène de corrosion et savoir comment s'en protéger

Transition : Pour commencer on va déjà voir si thermodynamiquement la corrosion est favorisée.

I - Aspect thermodynamique

- * On a dit en introduction que la corrosion est une oxydation d'un matériau
 - ↳ on ne va regarder que des métaux dans ce cours, mais il faut savoir qu'il y a des matériaux comme le PVC qui peuvent subir la corrosion
 - * Pour étudier la thermodynamique de réaction d'oxydoreduction, il faut regarder les diagrammes de Pourbaix
 - * En intro on a parlé de rouille, qui est un état oxydé du fer, on va donc regarder le diagramme E-pH du fer (projo)
 - * On va regarder la corrosion avec l'eau en milieu aqueux
 - ↳ on parle de corrosion humide
 - * On peut voir que le fer solide et l'eau ont des domaines disjoints
 - ↳ on va avoir réaction
 - * 2 possibilités en fonction du pH
 - $\text{pH} < 6.5$: $\text{Fe(s)} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} = \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2(\text{g})$
 - $\text{pH} > 6.5$:
 - $\text{Fe(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{Fe(OH)}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$
 - $\text{Fe(s)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g})$
 - * Si jamais on a une eau aérée on va même aller encore plus loin dans l'oxydation on va former Fe(OH)_3 : la rouille.
 - * On va pouvoir définir 3 domaines différents dans le diagramme
 - Domaine où on a Fe(s) : domaine immunité
 - Domaine avec oxydes solides : domaine passivité
 - Domaine avec ions en solution : domaine corrosion
- ⇒ En regardant les diagrammes si les zones avec l'eau ne se superposent pas, on aura ~~pas~~ de la corrosion

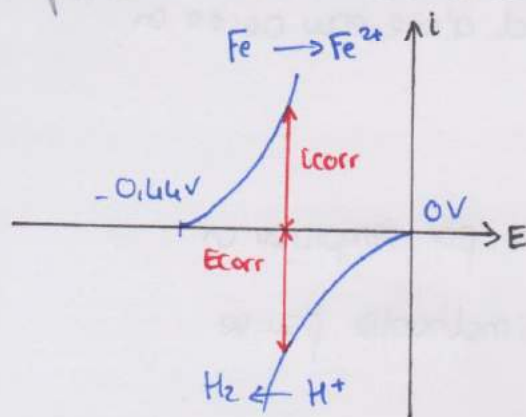
Transition : On arrive à savoir si on a de la corrosion, mais on a aucune information sur la cinétique de la corrosion

II - Aspect cinétique

* La cinétique est toujours très importante, en effet si vous plongez une plaque de fer dans l'eau vous n'avez pas instantanément de la rouille

↳ pour étudier la cinétique, il faut regarder les courbes $i = f(E)$

* Si on prend le cas de l'eau désaérée on a ce genre de diagrammes.



- Les deux composés sont en contact direct $\Rightarrow$ ils sont au même potentiel, le potentiel mixte
- Le courant anodique et cathodique ont la même valeur

* On peut maintenant comprendre la cinétique : en effet la vitesse est liée

au courant :

$$v = \frac{1}{n} \cdot \frac{de^-}{dt} = \frac{i}{2F}$$

↳ En oxydoréduction la surface est très importante car les réactions se passent à la surface, on regardera plutôt la vitesse surfacique

$$v_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}}}{2FA} \quad \text{en } \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

↳ c'est aussi intéressant de savoir la vitesse à laquelle progresse la corrosion dans le matériau

$$v = \frac{M \cdot i_{\text{corr}}}{2FA\rho} \quad \text{en } \text{mm} \cdot \text{an}^{-1}$$

* En pratique les courants sont de l'ordre de $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

$$\hookrightarrow M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \rho = 7,87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

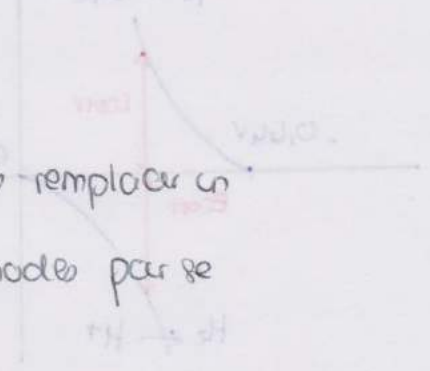
$$\Rightarrow v = \frac{55.8 \cdot 10^{-3} \times 3.00 \cdot 10^1}{2 \times 7.87 \cdot 10^3 \times 96500} = 1.10 \cdot 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$$

$$= 34.7 \text{ mm.cn}$$

* La valeur n'est pas énorme, mais au bout de 10 ans on a perdu 34 cm de bateau par exemple

* En plus si on regarde la corrosion au contact d'une eau aérée on remarque que c'est encore pire (projo)

Transition : On se rend bien compte qu'on ne peut pas remplacer un bateau tout les 2 ou 3 ans, il nous faut des méthodes pour se protéger de ça



$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{c}$$

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{c}$$

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{c}$$

III. Protection contre la corrosion

* Il existe plusieurs façons de se protéger contre la corrosion on va en voir ici seulement en a deux exemple

A. Utilisation d'une anode sacrificielle

* Vous avez peut être déjà vu que sur les bateaux il y avait des morceaux de Zinc sur la coque du bateau (projo)

↳ ce sont des anodes de zinc qui vont être oxydées à la place de la coque en fer du bateau, d'où leur nom sacrificielle

* Mais comment ça fonctionne ?

↳ Si on regarde les courbes $i = f(E)$ (projo), le Zinc a un potentiel plus bas que le fer, il va donc être celui qui est réduit en premier

* On pourrait penser quand on voit ça que le fer aussi va être réduit, mais en mettant les deux métaux en contact on crée une cellule électrochimique

↳ quand on met 2 métaux en contact on parle de corrosion galvanique

↳ dans ce cas le fer va servir d'électrode pour réduire l'eau ou le dioxygène

* Ce qu'on ne peut pas voir sur le diagramme $i = f(E)$ c'est que le courant d'oxydation du Zinc sera plus important au contact du fer que s'il était seul

↳ de une il y a la surface qui change beaucoup

↳ deuxièmement la réduction sur le fer change le courant

* Pour le comprendre il faut regarder des diagrammes d'Evan, qui (projo)

↳ les droites sont obtenues comme les droites de Tafel

* On peut cette fois obtenir le courant et le potentiel quand on a l'oxydation du Zinc et réduction de H^+ sur le fer $\Rightarrow$ pas d'oxydation du fer

↳ différent d'avec les métaux seuls (note on n'a pas la surface prise en compte)

Transition : On imagine que cette méthode n'est pas la seule utilisée sinon on rejeterait énormément d'ions Zn^{2+} dans l'océan ça baf baf hein

* On remarque que les bateaux sont peints et ce n'est pas par rien

B. Isolation du metal

- * Par isolation on entend ici separer le metal du milieu oxydant
- * On peut faire cela avec des couches de peinture non oxydables
 - ↳ marche si la peinture est uniforme et sans trous
 - ↳ Si on a un trou on aura oxydation par ce petit trou (proje)
 - ↳ le metal sera mangé sous la peinture (oxygenation différentielle!)
- * Une autre possibilité est d'oxyder volontairement le metal en son oxyde qui lui sera pas sensible à l'oxydation
 - ↳ on parle alors de passivation (domaine passivité)
 - ↳ souvent avec Aluminium: $2Al(s) + \frac{3}{2}O_2(g) = Al_2O_3(s)$
- * Il faut ici aussi une couche uniforme d'oxyde par bien avoir une bonne protection
 - ↳ on peut caractériser ça par le rapport de pilling Bedworth (proje)
 - ↳ il ne perd du matériau qu'en regard (proje)

Conclusion

- * On a vu dans ce cours que la corrosion est une oxydation du matériau par son milieu, et quelle touche beaucoup de matériaux (et pas que les métaux proje)
- * Avec les diagramme E. pH on peut prédire si un matériau sera corrodé ou non et avec les courbes $i = f(E)$ on peut réussir à déterminer la vitesse et comprendre quels phénomènes l'accélère
- * Comme c'est un enjeu majeur on a aussi vu des moyens de lutte contre ça, mais il en existe encore d'autres qu'on pourra voir en étudiant des
 - ↳ comme l'acier inoxydable, mais on abordera ça dans une partie sur la cristallographie