

Fiche 1

Corrosion

Ressources utilisées

- Cours de V. WIECZNY, photocopié et prise de notes
- MIOMANDRE, Chapitre 12, p. 227
- GIRAULT, Chapitre 7, p. 362
- Plan de T. OLLA
- Techniques de l'ingénieur (Composés ferritiques dans une centrale nucléaire ; La corrosion des aciers)
- LANDOLT, corrosion and surface chemistry of metals
- LANDOLT, traité des matériaux, corrosion et chimie de surfaces, vol. 12, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993
- Penser à voir le DURUPHTY Hprépa PC/PC* p. 396, section 5 du chapitre courbes i-E

Introduction

Pédagogie Pré-requis, leçon niveau L2(/L3) :

- Aspects thermodynamique du transfert d'électron, diagrammes E-pH
- Cinétique électrochimique, courbes de TAFEL
- Notions de piles et électrolyseurs

Difficultés : il s'agit d'un domaine complet, dans le sens où il utilise toutes les notions d'électrochimie précédemment étudiées ; il faut donc un certain recul que n'ont pas les élèves... On pourra cependant dans un premier temps ne pas attendre des élèves qu'ils sachent totalement décrire la corrosion (cinétiquement plus compliquées) mais qu'ils sachent raisonner sur une situation donnée, au moins thermodynamiquement.

Autre difficulté : aération différentielle, comprendre pourquoi l'oxydation se fait dans la zone la plus pauvre en oxygène ; on insistera alors sur le fait qu'une pile est créée et qu'il faut raisonner sur anode/cathode.

On prendra comme exemple suivi celui de la corrosion du fer, car il s'agit du plus important et du plus visible par les élèves ; de plus, le fer a déjà été utilisé normalement dans les cours de thermodynamique (son diagramme E-pH a un intérêt avec présence d'oxydes ou hydroxydes, nombreuses frontières...) et en cinétique, tracé des courbes i-E.

La corrosion est un phénomène que vous avez déjà observé, bien qu'en général il s'effectue sur des temps longs... En effet, vous avez déjà vu du fer dit *corrodé*, la rouille [à projeter, montrer] ; et ça vous semble naturel, quand vous vous baladez sur un port, de voir cette rouille sur les coques des bateaux par exemple. Pourtant, ce phénomène, la corrosion, se déroule aussi bien sur le fer des bâtiments que l'humain a construit (la tour EIFFEL, repeinte tous les trois ans pour ces raisons!) à l'air libre que sur les bateaux qui mouillent au port !

Objectifs Identifier les conditions et domaines de corrosion pour un métal donné.
Savoir décrire les aspects thermodynamiques et cinétiques de ce phénomène.

1.1 Définitions

Corrosion humide oxydation d'une espèce métallique au contact de son environnement en présence d'une phase aqueuse.

Corrosion sèche oxydation d'une espèce métallique en milieu non aqueux ; la corrosion sèche est principalement étudiée d'un point de vue thermodynamique par l'utilisation des diagrammes d'ELLINGHAM.

Remarque Digramme donnant l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température (cf. fiche THÈME IV).

La corrosion sèche n'est pas abordée dans cette fiche.

Domaine d'immunité domaine où le métal est stable thermodynamiquement.

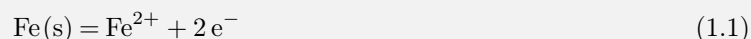
Domaine de corrosion domaine où le métal est totalement oxydé par son environnement.

Domaine de passivation domaine où l'oxydation du métal est limitée à la surface, dont la couche oxydée isole le métal du milieu corrosif (milieu aqueux, ici).

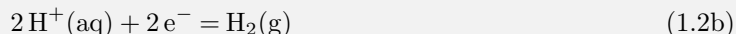
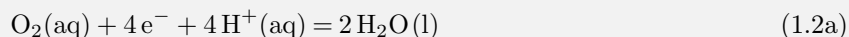
En solution aqueuse (cadre de la corrosion humide), les oxydants réalisant la corrosion du métal sont l'eau et le dioxygène dissous (respectivement les couples H^+/H_2 et O_2/H_2O).

Remarque Il est intéressant de noter que la corrosion par le dioxygène dissous est généralement moins importante que celle par les protons en milieu acide, du fait de la faible concentration en O_2 , de l'ordre de 9 mg L^{-1} ou $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Exemple Oxydation du fer : le fer est corrodé en ions fer(II) :



là où les espèces oxydantes présentes subissent une réduction :



On note aussi, expérimentalement, que la corrosion (du fer par exemple) est d'autant plus importante (mesure par l'intensité du courant de corrosion) que le milieu contient d'ions (chlorures, sulfates...).

Remarque La corrosion du fer, en terme de traitement, représente un très grand coût (de l'ordre des dizaines de milliards d'euros).

Enfin, il existe, au niveau traité, deux modes de corrosions humides :

la corrosion uniforme très rare, lorsque le métal est corrodé de façon homogène sur toute sa surface. Dans ce cas, on peut définir facilement une vitesse de corrosion comme la quantité de matière (ou la masse) de métal corrodée par unité de surface et de temps :

$$\frac{n_M}{At} = \frac{I_{corr}}{nFA}, \quad (1.3)$$

en faisant apparaître l'intensité du courant de corrosion ;

la corrosion différentielle lorsqu'un gradient de concentration induit une différence de potentiel qui mène à la présence d'une anode (sur laquelle s'oxyde le fer) et d'une cathode (sur laquelle se réduit, en général, O_2).

Projection

Fig 12.1 du MIOMANDRE.

Remarque Dans le cas de la corrosion uniforme, on voit que pour étudier la vitesse de corrosion, on va devoir accéder à ce *courant de corrosion* qui sera accessible par l'étude de la cinétique de la corrosion ! Mais avant de pouvoir s'intéresser à la cinétique de la corrosion, il faut pouvoir déterminer si le métal s'oxyde et si oui dans quelles conditions...

1.2 Étude de la corrosion uniforme

1.2.1 Aspects thermodynamique

Superposition du diagramme E-pH de l'eau et du fer, MIOMANDRE p. 231.

Projection

Éventuellement : imprimer celui du fer et tracer, à la flexcam avec les élèves celui de l'eau.
Disponibles dans le LANDOLT ou le site perso.

Pédagogie Faire superposer aux élèves le diagrammes de l'eau est important puisque c'est ce qu'on fera en permanence pour étudier la thermodynamique de la corrosion du métal.

Expérience Faire plonger un clou de fer dans une solution acide (pH inférieur à 4) et observer un dégagement gazeux.

Remarque Les oxydes sont en général plus stables que les hydroxydes, même si la formation des seconds est plus rapide, on considère donc ici si possible les diagrammes présentant des oxydes.

1.2.2 Aspects cinétique

Pédagogie Au niveau L2, n'utiliser que les courbes i-E ; au niveau L3, utiliser les courbes de TAFEL ou la représentation en diagramme d'EVANS (en réintroduisant BUTLER-VOLMER ?).

Projection

Coubres de TAFEL dans le GIRAULT, p. 363 ; diagramme d'EVANS dans le MIOMANDRE, p. 235.
Aussi disponibles dans le LANDOLT, ou sur le site perso.

1.3 Particularités d'autres types de corrosion

Expérience Éventuellement, bricoler les expériences permettant de mettre en évidence différents types de corrosion, avec les clous...

1.3.1 Corrosion différentielle

Corrosion différentielle, aération différentielle...

Expérience Mise en évidence avec la goutte d'EVANS ou l'utilisation d'un clou en acier. Voir DURUPHY p. 399

Exemple Aération différentielle dans un tube à essai... pile dite d'EVANS.

Corrosion se fait dans la zone la moins oxygénée : amène à la corrosion caverneuse ou la corrosion des fonds de coque de bateaux.

1.3.2 Corrosion galvanique

Contact entre deux métaux, formant une pile (dite galvanique).

Exemple Joction de canalisation entre zinc et cuivre.

1.4 Protection contre la corrosion

1.4.1 Méthodes passives

Revêtement ou anode sacrificielle.

Exemple Revêtement par nickel ou cuivre, défaut de revêtement et conséquence : DURUPHY p. 402.

1.4.2 Méthodes actives

Protection cathodique (courant imposé dans la structure) ; protection anodique (électrolyse de la surface pour former une couche passivante).

Conclusion

Ouverture sur les autres types de corrosion : la corrosion-érosion par exemple, couplée à de la mécanique des fluides (voir TI3751).