

Corrosion

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 9 mai 2020

Merci à Théodore Olla, Thibault Fogeron et Joachim Galiana pour leur précieuse aide.

Mots-clés : corrosion humide, corrosion uniforme, corrosion galvanique, aération différentielle, anode sacrificielle, protection cathodique.

Niveau : L2

Pré-requis :

- Réactions d'oxydoréduction, demi-équations [L1]
- Diagrammes de Pourbaix [L1]
- Courbes i-E, potentiel mixte, droites de Tafel [L2]
- Piles et électrolyseurs [L2]

Bibliographie :

- Définitions IUPAC de corrosion, vitesse de corrosion (*corrosion rate*) [Niveau : ★]
- Miomandre, *Electrochimie - Des concepts aux applications* [Niveau : ★★]
- Fosset, *Chimie tout-en-un PC* [Niveau : ★]

Plan proposé

I - Prévision de la corrosion	1
A/ Aspects thermodynamiques	1
B/ Aspects cinétiques	2
II - Différents modes de corrosion	3
A/ Corrosion uniforme	3
B/ Corrosion galvanique	4
C/ Aération différentielle	4
III - Protections contre la corrosion	5
A/ Revêtement protecteur	6
B/ Anode sacrificielle	6
C/ Protection cathodique à courant imposé	6

Introduction pédagogique

La corrosion permet de réinvestir toutes les notions d'électrochimie précédemment étudiées. Elle peut ainsi constituer l'objet d'un cours de clôture d'une séquence pédagogique sur l'électrochimie.

On prendra l'exemple de la corrosion du fer comme fil directeur, car il s'agit du plus important et du plus visible par les élèves.

Difficulté : aération différentielle.

Exemples de TD : déterminer une vitesse de corrosion ou quel métal sera corrodé en premier.

Exemples de TP :

- corrosions comparées de clous en fer dans du gel d'agar agar ;
- protections contre la corrosion du fer (Cachau RedOx (p. 171)).

Introduction

Définition – Corrosion : réaction irréversible se produisant à l'interface entre un matériau (métal, céramique, polymère) et son environnement qui résultent dans la consommation ou la dissolution du matériau dans son environnement.

La corrosion est un phénomène que l'on rencontre au quotidien. Il est courant de rencontrer de la rouille sur du fer (sur un clou, un bateau, ...), qui n'est autre que de l'oxyde de fer. De même, de nombreux bâtiments ou statue ont une couleur vert-de-gris qui correspond à un oxyde de cuivre. Initialement, la statue de la Liberté était de couleur cuivre ! Avec le temps, il s'est oxydé en surface et sa couleur a changé.

Cependant, la corrosion est souvent un phénomène que l'on souhaite éviter, par exemple pour les coques de bateau. Nous allons voir par la suite plusieurs exemples de protection contre la corrosion.

Objectifs – Savoir prévoir quelle réaction de corrosion aura lieu.
Savoir comment protéger des métaux de la corrosion.

Par la suite, on se focalise sur la corrosion des métaux, et plus particulièrement la **corrosion humide** (lorsque les agents oxydants se trouvent en solution aqueuse).

I - Prévision de la corrosion

A/ Aspects thermodynamiques

Pour prévoir quelles réactions de corrosion sont favorisées thermodynamiquement, on a recours aux diagrammes de Pourbaix.

On peut définir trois domaines sur le diagramme de Pourbaix :

- un domaine d'**immunité** correspondant au domaine où le métal est stable thermodynamiquement au nombre d'oxydation 0. Il ne peut alors subir aucune oxydation ;
- un domaine de **corrosion** correspondant aux domaines où le métal est sous forme ionique, et donc soluble en milieu aqueux ;

- un domaine de **passivation** correspondant aux domaines où le métal est sous forme d'oxydes (ou d'hydroxydes), qui précipitent en milieu aqueux.

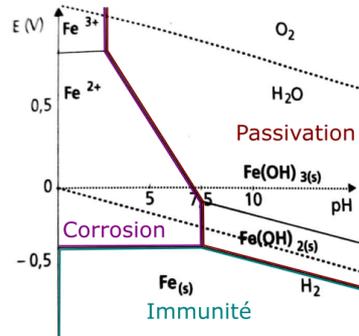


Figure 1 – Diagramme de Pourbaix du fer (Source : Miomandre (p. 67)).

On expliquera dans la sous-partie II -A/ pourquoi ces domaines sont ainsi appelés.

B/ Aspects cinétiques

Pour prévoir la cinétique de la corrosion, il faut considérer les courbes intensité-potentiel du système.

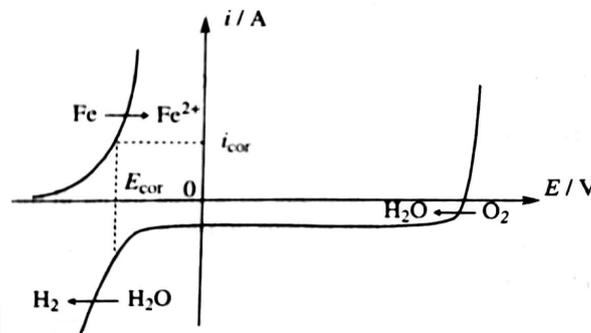


Figure 2 – Courbes intensité-potentiel pour la corrosion du fer (Source : Fosset (p. 355)).

Lorsque l'on met en présence du fer métallique et de l'eau, il se produit une réaction d'oxydoréduction spontanée : $Fe_{(s)} + 2H_{(aq)}^+ = Fe_{(aq)}^{2+} + H_{2(g)}$. A cette réaction, on associe un courant mixte ainsi qu'un potentiel mixte appelés **courant de corrosion** et **potentiel de corrosion**.

Définition – Vitesse de corrosion v_{cor} : nombre de moles de métal oxydées par unités de surface et de temps :

$$v_{cor} = \frac{j_{cor}}{n \mathcal{F}} \quad (1)$$

avec j_{cor} la densité de courant de corrosion et n le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction.

On peut aussi utiliser un diagramme proche des droites de Tafel pour définir E_{corr} et i_{corr} , le **diagramme d'Evans**. C'est plutôt cette méthode qui est utilisée dans l'industrie.

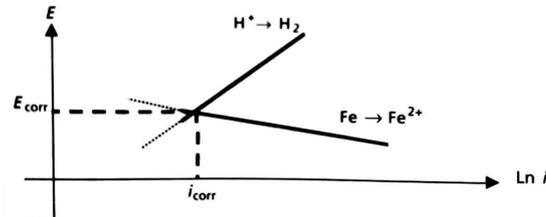


Figure 3 – Diagramme pour la corrosion du fer (**Source** : Miomandre (p. 251)).

Il s'agit du tracé des courbes $E = f(\ln |i|)$ pour la réaction anodique : $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ et pour la réaction cathodique : $2\text{H}^+ + e^- = \text{H}_2$. Au potentiel de corrosion, $i = i_a + i_c = 0$. On peut donc le repérer graphiquement au niveau de l'intersection des deux courbes.

La cinétique globale de la corrosion est contrôlée par la réaction électrochimique la plus lente. Elle correspond sur le diagramme à la droite de pente la plus élevée. Généralement, il s'agira de la réduction des agents oxydants (O_2 ou H^+).

II - Différents modes de corrosion

A/ Corrosion uniforme

Définition – Corrosion uniforme : toute la surface du métal en contact avec la solution oxydante est attaquée de manière uniforme.

D'un point de vue thermodynamique, si le métal s'oxyde en une espèce appartenant au domaine de corrosion, son épaisseur va diminuer uniformément sur toute la surface puisque les ions formés seront dissous dans le milieu aqueux. S'il s'oxyde en une espèce appartenant au domaine de passivation, cette dernière va précipiter à la surface du métal. Ce dernier se recouvre d'une couche d'oxyde uniforme et imperméable, ce qui empêche le contact entre le métal et la solution. La corrosion s'arrête alors et le métal est **passivé**.

D'un point de vue cinétique, on peut simplifier l'expression de la vitesse de corrosion :

$$v_{cor} = \frac{i_{corr}}{A n \mathcal{F}} \quad (2)$$

avec A la surface du métal en contact avec la solution.

On peut également remonter à l'épaisseur corrodée e par unité de temps :

$$\frac{e}{\Delta t} = \frac{M i_{cor}}{n \mathcal{F} A \rho} \quad (3)$$

avec M la masse molaire du métal et ρ sa masse volumique.

On oppose la corrosion uniforme à la **corrosion différentielle**, due à une inhomogénéité du métal ou de son environnement (composition, concentration, ...).

B/ Corrosion galvanique

Définition – Corrosion galvanique : corrosion due au contact entre deux métaux différents.

Ces deux métaux, au contact d'une solution oxydante, forment une **micropile** : le métal de plus bas potentiel standard joue le rôle d'anode et s'oxyde tandis que l'autre sert de cathode pour la réduction de l'eau ou du dioxygène.

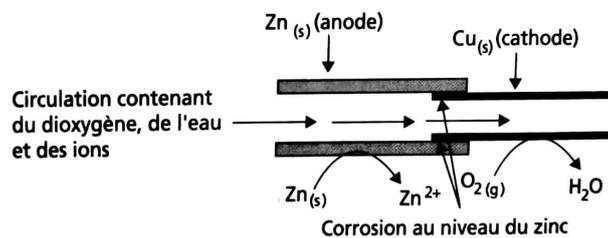
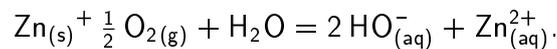


Figure 4 – Corrosion galvanique dans une canalisation par contact entre le cuivre et le zinc (Source : Miomandre (p. 252)).

Dans l'exemple ci-dessus, le zinc est plus réducteur que le cuivre. C'est donc lui qui est oxydé suivant la réaction de fonctionnement :



L'oxygène se réduit quant à lui sur le cuivre.

C'est à cause de la corrosion galvanique que la statue de la Liberté s'est considérablement détériorée au cours du XX^{me} siècle. En effet, la statue en cuivre est supportée par une armature en fer (plus réducteur). Pour ne pas qu'elle s'effondre sur elle-même, l'armature en fer a été remplacée par de l'acier inoxydable. Le cuivre a alors commencé à s'oxyder en formant une couche passivante de couleur vert-de-gris.

C/ Aération différentielle

Expérience – On plonge un clou dans un gel d'agar agar contenant de la phénolphtaléine et du bleu de Prusse.

La coloration bleue correspond à la présence d'ions fer (II). C'est à cet endroit qu'a lieu l'oxydation du fer. La coloration rose correspond à un milieu basique (indicateur coloré : phénolphtaléine). Cela est dû à la réduction de l'oxygène qui produit des ions hydroxydes.

On observe de nouveau la formation d'une micro-pile, appelée dans ce cas **pile d'Evans**.

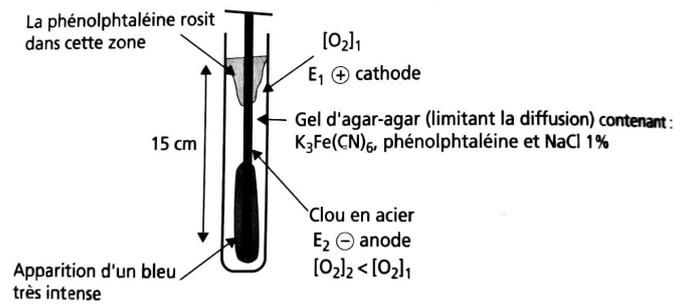
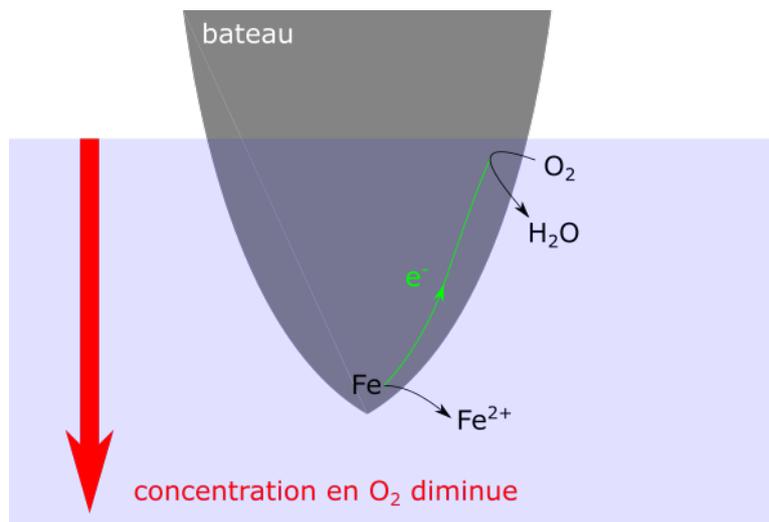


Figure 5 – Expérience d'aération différentielle (Source : Miomandre (p. 254)).

Définition – Aération différentielle : corrosion due à une différence de concentration en oxygène le long du clou.

Ici, la concentration en oxygène est plus grande en haut du tube qu'en bas. C'est donc en haut du tube qu'a lieu la réduction du dioxygène. L'oxydation du fer se fait quant à elle dans la zone la moins oxygénée de la solution.

Ce phénomène permet d'expliquer pourquoi les coques des bateaux sont plus fortement oxydées au niveau de la quille.



Les électrons circulent à travers la coque car le fer est conducteur.

Remarque – On pourrait également parler de la goutte d'Evans (Biblio : Miomandre ou Fosset).

III - Protections contre la corrosion

A/ Revêtement protecteur

On peut protéger les métaux par application d'un revêtement protecteur, qui les séparera du milieu oxydant. Ce revêtement peut être de différentes natures :

- **inerte** (peinture). C'est ainsi que la Tour Eiffel, entièrement constituée de fer, est protégée de la corrosion. Il est nécessaire de la repeindre tous les 7 ans pour renouveler la couche isolante.

Cependant, cette méthode peut être délétère pour le métal si la couche de peinture est abimée : il peut y avoir un phénomène d'aération différentielle qui va creuser le métal. On parle de **corrosion caverneuse** ;

- **passivante**. On laisse le métal s'oxyder de manière uniforme en une espèce passivante. Elle finit par couvrir toute la surface du métal et il est ainsi protégé.

On parle également de **protection anodique**.

C'est le cas des feuilles d'aluminium ;

- **dépôt électrolytique**. On le recouvre d'une couche de métal ne pouvant pas être oxydé (par exemple du cuivre) par galvanisation ou par électrolyse.

B/ Anode sacrificielle

On peut également protéger un métal à l'aide d'un métal plus réducteur, appelé **anode sacrificielle**.

Par corrosion galvanique, le métal d'intérêt joue le rôle de cathode et n'est pas oxydé. Il est protégé tant que l'anode sacrificielle n'est pas totalement consommée.

Cette méthode de protection est par exemple utilisée sur les bateaux et l'anode sacrificielle est faite en zinc :



Figure 6 – Anode sacrificielle sur un bateau (Source : *Wikipédia*).

Remarque – Sur l'anode sacrificielle, il est écrit "NE PAS PEINDRE". En effet, si l'on peignait cette anode, on la protégerait de la corrosion et le métal de la coque serait alors oxydé, puisque sans sa protection.

C/ Protection cathodique à courant imposé

Cette protection consiste à se placer dans la zone d'immunité du métal en lui imposant un potentiel. Pour cela, il est relié à un générateur : il est relié au pôle négatif et joue le rôle de cathode. Une anode est reliée au pôle positif du générateur. Elle peut être inerte ou sacrificielle.

On utilise la protection cathodique pour les conduites enterrées.

Conclusion

Pour prédire la corrosion des métaux, on peut utiliser les outils connus que sont les diagrammes de Pourbaix et les courbes intensité-potentiel. La forme de la corrosion dépend du métal et de son environnement : elle peut ainsi être uniforme ou différentielle.

Pour éviter le phénomène de corrosion qui peut être très problématique dans de nombreux domaines (marine, canalisations, ...), on peut utiliser différentes méthodes de protection : des méthodes actives (protection cathodique, anode sacrificielle) ou des méthodes passives (revêtement protecteur).