

PHÉNOMÈNES DE CORROSION ; PROTECTION DES MÉTAUX.

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution.

La corrosion coûte cher et pose de redoutables problèmes : elle induit de graves dommages, cause de nombreux accidents et n'est pas sans conséquences écologiques notables.

I. Corrosion ; définitions et modélisation.

☒ On parle de corrosion humide quand les agents oxydants sont en solution (aqueuse en pratique). La corrosion constitue alors un phénomène **électrochimique** dans lequel **l'oxygène de l'air intervient systématiquement** (*l'eau* est régulièrement un *oxydant trop faible* et *trop lent* pour être le seul responsable de la corrosion des principaux métaux).

☒ La limitation essentielle de l'activité du dioxygène se trouve dans sa **faible solubilité** dans l'eau: une fois consommé, cet oxygène doit être renouvelé: on peut ainsi diminuer fortement la corrosion à l'aide d'un film huileux interposé à la surface du liquide (O_2 ne traverse pas l'huile), ou en consommant O_2 dissout (en le réduisant par exemple avec de l'hydrazine, N_2H_4).

☒ Les participants à la corrosion d'un métal appartiennent à **3 phases** :

- ☐ la phase **métallique**, solide, où se déplacent les électrons, ② la phase **aqueuse**, où se déplacent les ions, ③ la phase **gazeuse**, qui contient l'oxydant.

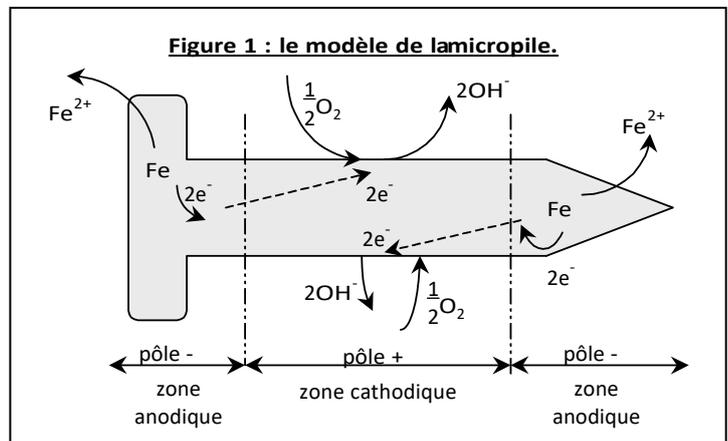
Le système électrochimique ainsi réalisé constitue une **micropile**, dans laquelle on peut parler:

☐ d'une **zone anodique**, où a lieu l'oxydation du métal,

② d'une **zone cathodique**, où se produit la réduction du dioxygène,

③ d'une **circulation des électrons** dans le conducteur métallique,

④ d'une **diffusion des ions** obtenus dans la solution, avec conduction électrolytique (et éventuellement réaction entre ces ions, comme pour la formation de la rouille).



1°) Classification des différents types de corrosion humide:

Le mécanisme d'une action de corrosion relève toujours du schéma à trois constituants et trois phases de la micro-pile précédente. Des particularités apparaissent dès lors qu'on s'intéresse plus précisément à la nature physique de l'oxydant et à la disposition des conducteurs électriques.

On distingue généralement: ①

la corrosion uniforme:

On parle de **corrosion uniforme** lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Selon les conditions de pH, le métal peut, soit passer en solution (sous forme de **cations**) soit se recouvrir d'une couche d'**oxyde** ou d'**hydroxyde**.

Remarque: Dans le cadre de la thermodynamique chimique, on parlera plus volontiers de **passivation** dans le cas où le métal se recouvre d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde protecteur (Voir le chapitre "Les diagrammes potentiel-pH").

② **la corrosion galvanique:** liée à la formation de liaisons électriques entre deux métaux différents (par exemple Fe / Zn ou Fe / Cu).

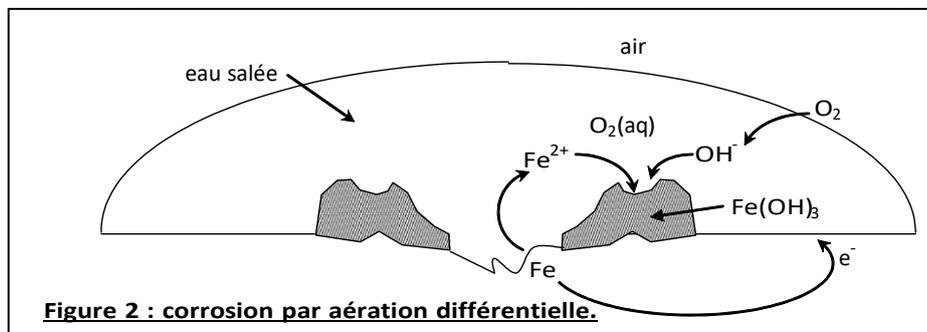
③ **la corrosion bactérienne:** fréquente dans les cuves, tuyaux et pompes utilisées dans les industries agroalimentaires: ce sont les bactéries qui définissent alors des taux d'oxygène différents, d'où la corrosion.

④ **la corrosion par aération différentielle :** il est fréquent d'une pièce métallique soit soumise à des milieux de teneurs différentes en oxygène: pièces posées sur le sol, pièces peintes ou enduites d'un seul côté, tuyaux. Dans ce cas, des pressions partielles différentes en O_2 induisent des potentiels rédox différents, d'où la formation d'anodes et de cathodes. le mécanisme de corrosion est alors enclenché !

Retenons que *l'arrivée de O_2* sur une pièce métallique **interdit son oxydation**, dans la région où arrive le dioxygène, mais *induit une oxydation* dans la zone **la moins aérée**.

La corrosion par aération différentielle intervient souvent et peut être la cause de pertes métalliques importantes, fragilisant le métal en profondeur, alors que sa partie apparente semble intacte.

Le modèle dit de la **goutte d'Evans** met en évidence ce phénomène de corrosion par aération diffé-



rentielle, avec formation d'une micropile comme le montre la figure ci-dessous :

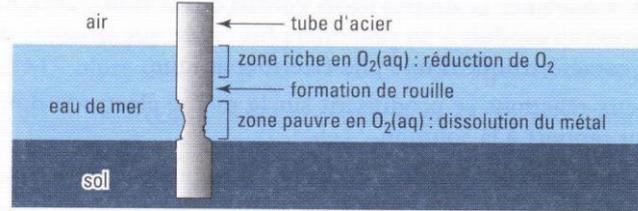
⑦ Toutes les causes d'**hétérogénéité** du système interviennent pour favoriser la corrosion:

- ① contact entre deux métaux différents,
- ② gradient de composition dans le cas d'un alliage, concentration en O_2 différentes,
- ③ gradient de température,
- ④ surface relative des anodes et des cathodes (existence de densités de courants très élevées favorisant une corrosion localisée).
- ⑤ accidents de surface (piqûres, grains,...).

➤ **Exemples pratiques mettant en évidence la corrosion par aération différentielle:**

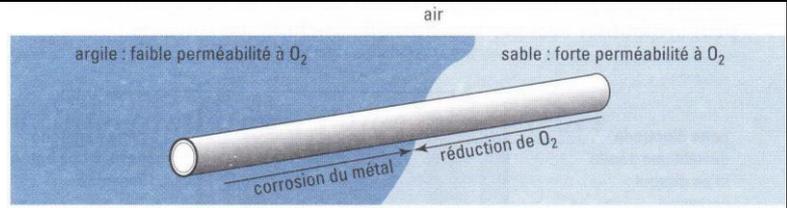
1. **Cas d'une barre enfouie dans le sol et recouverte d'eau de mer :**

L'attaque du métal se produit au fond de l'eau, dans la zone où $[O_2]$ est la plus faible, les ions Fe^{2+} s'oxydant en Fe^{3+} plus haut sur la barre, alors que le métal au niveau de la surface n'est pratiquement pas corrodé.



2. Cas d'une canalisation en fer enterrée dans un sol entre une zone argileuse (très faiblement perméable à O_2) et une zone sableuse (fortement perméable à O_2) :

La corrosion du métal a lieu dans la zone argileuse (faible $[O_2]$) alors que la partie dans la zone sableuse n'est pratiquement pas altérée.



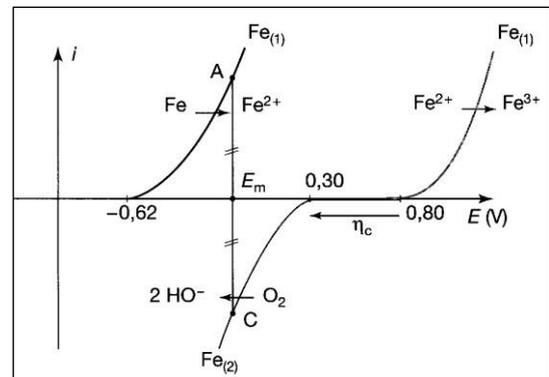
2°) Vitesse de corrosion.

La corrosion différentielle s'interprète à l'aide des courbes intensité – potentiel comme pour une pile électrochimique (dite aussi **pile d'Evans**) comme le montre la disposition relative des courbes :

La vague d'oxydation se produit à un potentiel plus faible que la vague de réduction.

On constate que l'oxydant « le plus fort », soit O_2 de la zone la plus aérée se réduit, tandis que le fer de la zone la moins aérée se corrode.

Les deux réactions se produisent sur la même électrode, pour une valeur E_m du potentiel par rapport à la



solution(potentiel mixte), encore appelée **potentiel de corrosion**.

- La réaction globale se produit avec une vitesse v caractérisée par l'intensité i . On peut montrer (cette étude sort du cadre du programme) que l'intensité varie exponentiellement avec le potentiel E : $i \propto Ae^{BE}$, A et B étant des constantes, dépendant du couple électrochimique étudié et de la température.

On peut ainsi écrire le potentiel sous la forme : $E = a + b \log_{10}(|i|)$ (loi de Tafel).

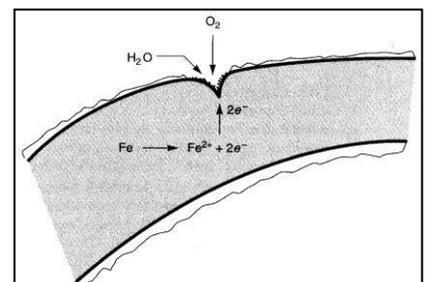
La détermination du potentiel de corrosion permet d'atteindre le courant de corrosion i_{cor} qui donne la vitesse de la réaction de corrosion.

II. Principaux remèdes contre la corrosion. Protection des métaux.

1°) Protections de surfaces. Protection

par revêtement non métallique.

La première idée de protection d'un métal de la corrosion consiste à empêcher tout contact entre O_2 , l'eau et le métal, ce qu'on réalise par: *peinture, laquage, films plastiques divers, enrobage dans une céramique ou un autre oxyde isolant.*



☞ L'inconvénient majeur de ces procédés est lié au phénomène de corrosion par aération différentielle lorsque le métal est mis à nu (cf. la tour Eiffel).

☑ Protection par revêtement métallique.

On dépose une couche d'un autre métal résistant mieux à la corrosion. Ce dépôt peut être réalisé :

- ① soit *par électrolyse* (chromage, nickelage, argenture, **électrozingage**,...),
- ② soit *par immersion dans un bain de métal fondu* (**galvanisation dans le cas du zinc**)

La **galvanisation** est l'opération qui consiste à recouvrir le fer d'une couche de zinc en le plongeant dans un bain du métal fondu de l'ordre de 450 °C (Zn est liquide alors que Fe est solide). Il se forme un alliage Zn-Fe en surface.

☞ Le comportement de ce dépôt métallique, vis-à-vis d'une rayure ou d'une rupture diffère selon la nature du métal M. Prenons le cas où le métal M est le fer :

| | |
|---|--|
| <p>Cas du dépôt d'un métal moins réducteur que le fer. (exemples : chrome, étain, nickel). Le fer s'oxyde et le dépôt reste intact.</p> | |
| <p>Cas du dépôt d'un métal plus réducteur que le fer. (exemples : zinc, magnésium). Le dépôt s'oxyde et le fer reste intact.</p> | |

Si le **dépôt est plus réducteur** que le métal M, c'est le dépôt qui sera oxydé en cas de rayure, **protégeant ainsi le métal M**.
Si le **dépôt est moins réducteur** que M, c'est le **métal M qui subira le premier la corrosion**.

☑ Protection chimique superficielle.

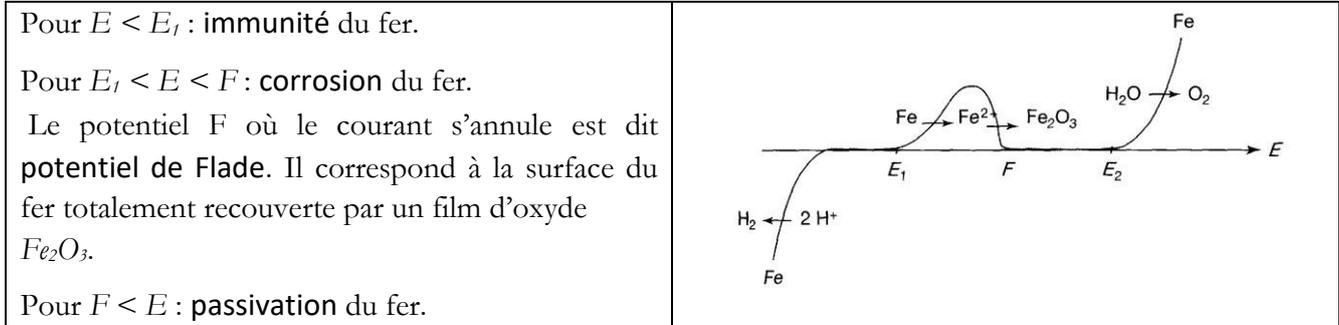
Le but est toujours d'isoler le fer de l'air humide, mais désormais la couche protectrice est créée par une réaction chimique. Citons :

- ① la **phosphatation (ou parkérisation)** des aciers, obtenue en immergeant les pièces dans des bains d'acide phosphorique H_3PO_4 utilisée pour les carrosseries automobiles,
- ② l'utilisation de **l'aluminium anodisé** (dans le BTP: fenêtres, devantures, ...), ou celle des **aciers bichromatés** (dans la visserie, la boulonnerie et la construction automobile).

2°) Protection anodique du métal par passivation.

Il s'agit ici de placer le métal dans sa zone de passivation, en lui faisant subir un traitement oxydant à l'aide d'un oxydant puissant, de façon à former un **oxyde isolant, solide et qui recouvre bien le métal**. Cette technique n'assure qu'une **protection fragile** par suite de la facile cassure de la couche superficielles qui remet le métal à nu.

Analysons le phénomène de passivation à partir de 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 :



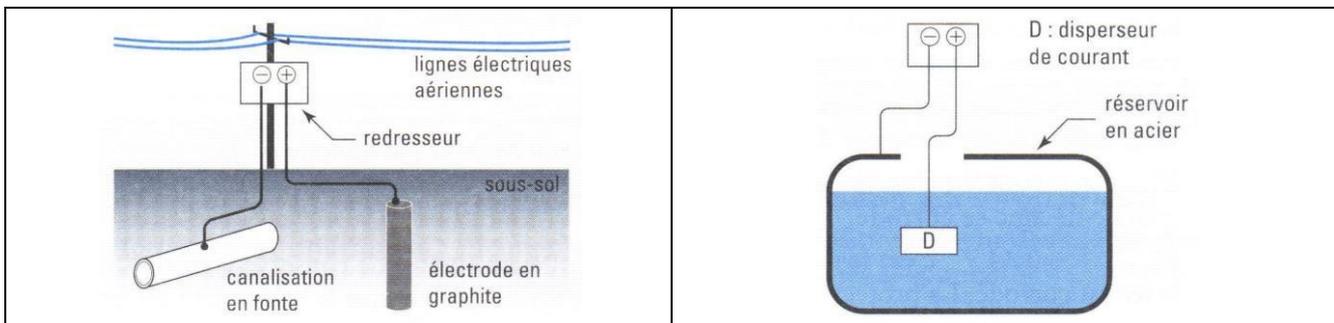
3°) Protections cathodiques.

Deux moyens aussi efficaces l'un que l'autre sont mis en œuvre pour protéger les structures en fer (ou en acier). Il est nécessaire que le fer soit l'électrode sur laquelle s'effectue une réaction de **réduction** (protection cathodique); cela est possible :

① **grâce à une source de tension extérieure**: on parle de protection **par courant imposé**.

(On amène le fer dans sa zone d'immunité ; il faut bien sûr qu'une contre électrode joue le rôle d'anode).

Cette méthode est particulièrement utilisée pour les **ouvrages enterrés** (canalisations diverses, pipelines ou sealines) et les **ouvrages immergés** (carènes de navires, docks flottants, ...).



② **en associant le fer avec un métal plus réducteur que lui** (zinc, magnésium ou aluminium): c'est le principe de **l'anode sacrificielle**.

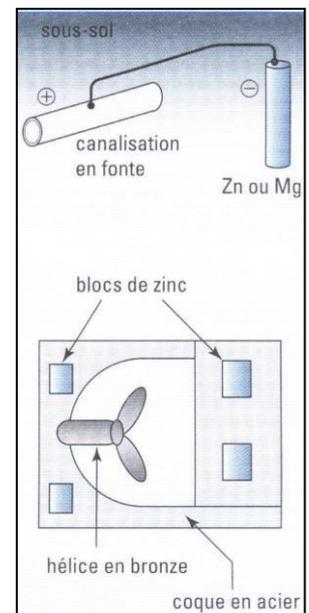
L'anode se dissout progressivement, alors que le fer est protégé.



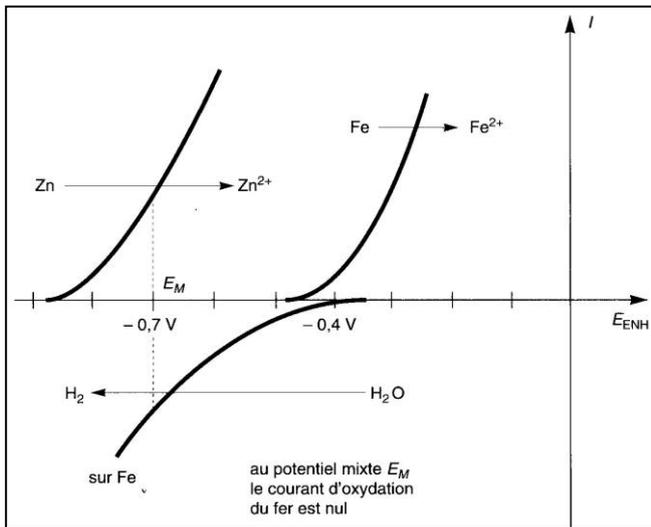
L'intérêt de la protection cathodique réside dans sa permanence.

Remarque : il convient de **prévoir un dispositif d'élimination** des ions Zn^{2+} (ou Mg^{2+}) formés lors de la dissolution de l'anode protectrice.

On peut protéger de cette façon les **coques en acier des gros navires**, en y fixant des blocs de zinc ou de magnésium.



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



et les aciers de la corrosion !).

Le zinc peut s'oxyder à condition qu'il ne soit pas passivé !

Il faut donc s'assurer que le pH du sol ne place pas le zinc dans son domaine de passivation (cas des sols faiblement basiques ou trop calcaires). Dans les constructions fixes, on entoure l'électrode de sable (silice, donc légèrement acide).

Le zinc, en dehors de ses utilisations propres en plomberie – zinguerie (toitures et conduites d'eau, gouttières et chéneaux), est un métal particulièrement utile pour lutter contre la

corrosion du fer et des aciers (près de 40 % de la production française de zinc sert à protéger le fer