

La corrosion des métaux

Méthodes de protection

1. Qu'est-ce que la corrosion ?

Voir la vidéo sur la corrosion et répondre au questionnaire correspondant.

Définition

La corrosion désigne l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant (le dioxygène O_2 et les ions oxonium H_3O^+ en majorité) conduisant à son oxydation. L'exemple le plus connu est l'altération du fer à l'air ou dans l'eau que l'on appelle la rouille. Sur l'image ci-contre, on peut observer de la rouille formée à la surface d'une vis, sur sa tête et son pas de vis. La rouille peut dans certains cas nuire à la fonctionnalité de l'objet et le rendre inutilisable.



Si les espèces chimiques responsables de la corrosion du métal sont en solution, on parle de corrosion humide, si elles sont sous forme de gaz ou de solide, on parle de corrosion sèche.

Caractérisation chimique

La corrosion d'un métal correspond à une oxydation (perte d'électrons) de ce métal en ions. Les ions ainsi formés peuvent se retrouver dans un solide ionique (cas de la corrosion sèche) ou en solution (cas de la corrosion humide). La demi équation rédox correspondante s'écrit de la manière suivante :

Corrosion du fer : $Fe = Fe^{2+} + 2 e^-$

Corrosion de l'aluminium : $Al = Al^{3+} + 3 e^-$

Corrosion du zinc : $Zn = Zn^{2+} + 2 e^-$

Corrosion du cuivre : $Cu = Cu^{2+} + 2 e^-$

Quelques modes de corrosion

La corrosion peut se manifester de différentes manières :



Corrosion uniforme



corrosion par piquûre



corrosion galvanique

La corrosion par piquûre survient dans les zones où le matériau subit ou a subi des contraintes importantes. La corrosion galvanique s'observe lorsqu'on assemble deux métaux de nature différente dans un environnement défavorable.

Facteurs influençant la corrosion

Les facteurs qui agissent sur la corrosion :

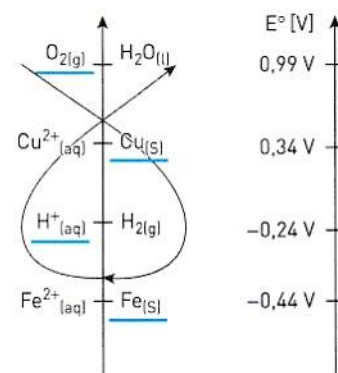
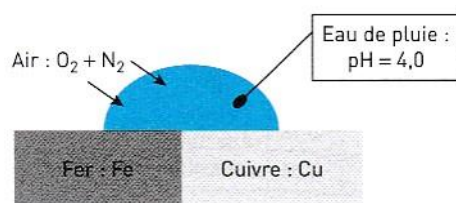
Facteurs physiques	Facteurs chimiques
Température Pression Contraintes mécaniques cycliques Zones d'écrouissage	Humidité Teneur en dioxygène dissous dans l'eau Acidité du milieu Présence d'ions chlorure, sulfate, dioxyde de soufre...

Dans l'eau de mer, la présence d'ions chlorures rend les produits de la corrosion poreux. L'oxydation peut ainsi continuer jusqu'à la corrosion complète de la pièce.

2. Oxydoréduction en phase aqueuse

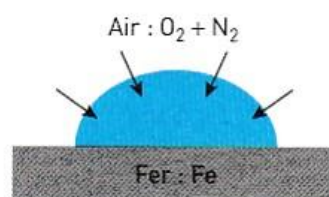
Possibilité de la réaction d'oxydation

Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, quand plusieurs espèces chimiques sont présentes, c'est l'oxydant le plus fort qui réagit avec le réducteur le plus fort. Ici, l'oxydant le plus fort est O_2 et le réducteur le plus fort est le fer. La réaction a lieu entre ces deux espèces et le cuivre est protégé.

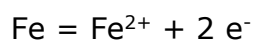


Constitution d'une pile, pile de corrosion

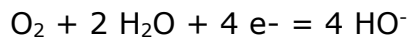
La corrosion humide s'explique généralement par la formation de piles locales dont les électrodes sont court-circuitées. Les électrons circulent directement par le métal. La corrosion d'une plaque d'acier non protégée de l'humidité se réalise dans la zone se situant sous la goutte d'eau alors que la réduction du dioxygène se produit dans la zone la plus aérée de la goutte :



La zone anodique est donc au centre de la goutte, le fer libère des électrons qui migrent à l'intérieur du métal vers l'extérieur de la goutte, les ions Fe^{2+} produits passent en solution :



La zone cathodique se trouve à l'extérieur de la goutte où se déroule la réduction du dioxygène avec production d'ions hydroxyde HO^- :



Il y a donc circulation d'électrons du centre de la goutte vers la périphérie, on parle de courant de corrosion.

Ces réactions constituent une première étape dans la formation de la rouille. A partir des ions ferreux formés, il se forme ensuite FeOOH (lépidocrocite) puis Fe_3O_4 (magnétite) qui constituent différentes couches d'oxydes qui se déposent à la surface du fer.

Influence du matériau sur la vitesse de corrosion

Il est possible d'évaluer la vitesse de corrosion en mesurant la perte de masse due à l'oxydation. Le tableau suivant donne quelques valeurs indicatives :

Matériau	Perte d'épaisseur annuelle
Fer non allié	1 mm.an ⁻¹
Acier courant	0,13mm.an ⁻¹
Acier galvanisé	0,1à 8 µm.an ⁻¹

3. Protection contre la corrosion

Diagramme potentiel pH du fer

Les métaux se corrodent dans toutes les circonstances, les facteurs importants sont le pH du milieu dans le lequel ils se trouvent, ainsi que le potentiel électrochimique E. Il est possible de représenter les différents équilibres en fonction du potentiel et du pH, un tel diagramme est appelé diagramme potentiel-pH ou diagramme de Pourbaix. On peut en général distinguer trois zones :

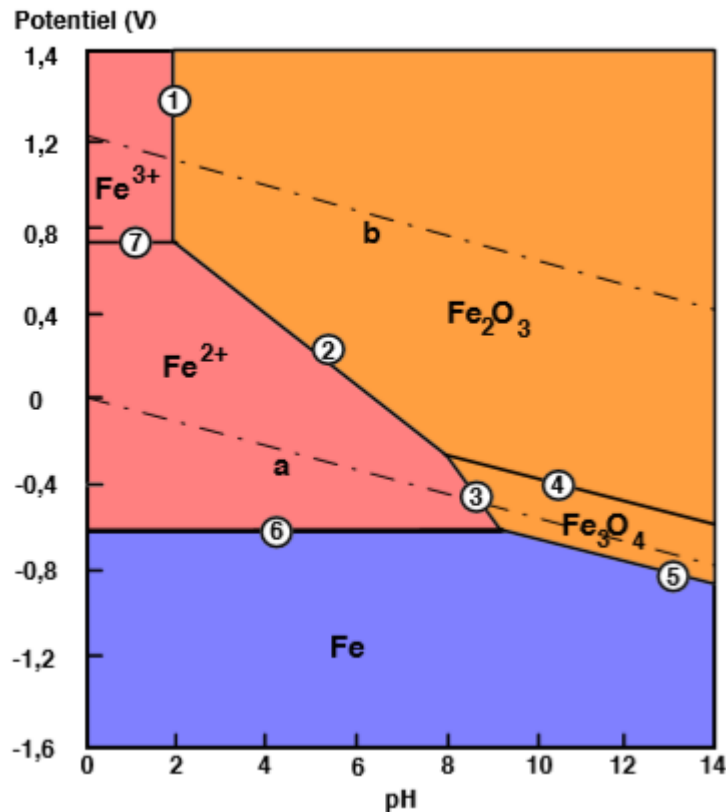


Diagramme simplifié de Pourbaix du fer établi à 25 °C pour une concentration des espèces dissoutes de 10^{-6} mol/L.

Une zone de corrosion (en rose), le métal est attaqué et se retrouve sous forme d'ions. Cela se produit en milieu acide ou neutre pour le fer.

Une zone de passivité (en orange), pour laquelle le métal se recouvre d'une couche d'oxyde solide qui protège le métal. En milieu alcalin, le fer résiste mieux à la corrosion car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions hydroxyde HO^- . Par exemple, dans le béton, milieu alcalin, le fer résiste bien et n'est pas corrodé.

Une zone d'immunité (en bleu), pour laquelle le métal n'est pas attaqué.

Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau. Il est compris entre ces deux droites.

Pour une solution aqueuse dont le point représentatif est situé dans le domaine au-dessus de la courbe (a), l'eau s'oxyde avec formation de dioxygène gazeux dont la pression tend à augmenter.

Pour une solution dont le point représentatif est dans le domaine au-dessous de la courbe (b), l'eau se réduit avec formation de dihydrogène gazeux dont la pression tend à augmenter.

D'autre part, lorsque deux espèces ayant leurs domaines de prédominance disjoints à un pH donné sont mises en présence, il se produit une réaction en faveur de leur disparition. Deux espèces ne peuvent être compatibles entre elles que si leurs domaines de prédominance sont communs. C'est pour cela que le fer

est attaqué par l'eau notamment en milieu acide et neutre. De même, le dioxygène de l'air réagit sur Fe^{2+} et Fe_3O_4 .

Protection physique

- L'idée est de recouvrir le métal par une couche imperméable de peinture, de plastique, vernis, etc...dont le rôle est de créer une barrière électrique entre le métal et le milieu environnant. Les peintures à base de revêtements organiques (polyéthylène, résines époxy) sont les plus largement utilisées. L'épaisseur du film protecteur dépend largement de l'utilisation finale du produit (frottements, rayures).
- Il est possible de protéger un métal par un autre métal que l'on peut par exemple déposer par électrolyse. Deux cas sont envisageables suivant la nature du métal protecteur :

Si le métal protecteur a un potentiel électrochimique moins élevé que celui du métal à protéger :

C'est le cas des tôles galvanisées (acier recouvert de zinc), le zinc devant être passivé. Si la couche protectrice est altérée mécaniquement (rayures par exemple) il se forme alors une pile de corrosion entre le zinc et l'acier, mais ce dernier demeure toujours protégé. C'est le zinc qui s'oxyde (meilleur réducteur que le fer), tandis que le fer est plongé dans son domaine d'immunité. Cette protection dure tant que le premier métal n'est pas entièrement consommé (galvanisation et électrozingage). La galvanisation est une immersion de la pièce dans un bain de zinc en fusion, l'épaisseur de la couche est de l'ordre de 50 μm . Au cours de l'électrozingage, la pièce est recouverte de zinc par un procédé d'électrolyse. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 15 à 20 μm .

Si le métal protecteur a un potentiel électrochimique plus élevé que celui du métal à protéger :

C'est le cas des pièces chromées ou nickelées (et passivées). Si une altération mécanique du revêtement apparaît, il se forme une pile de corrosion, mais cette fois-ci, c'est l'acier qui sera oxydé (le fer est meilleur réducteur le nickel ou le chrome). En cas de perforation de la couche protectrice l'acier n'est donc plus protégé. Il se produit une corrosion par piqûre en profondeur. Par contre, la couche protectrice est immunisée.

Passivation

Pour certains métaux comme l'aluminium, le cuivre, le chrome, le zinc, une couche d'oxyde étanche et non conductrice se forme naturellement à la surface des matériaux ce qui a pour conséquence de les protéger naturellement de la corrosion. En ce qui concerne le fer, cette couche est le plus souvent poreuse et le phénomène de corrosion se poursuit à l'intérieur du matériau.

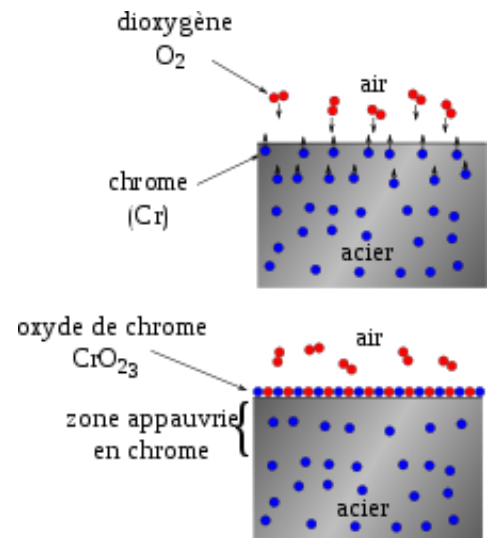
Protection par formation d'alliages

Les aciers inoxydables sont des alliages fer-chrome contenant au moins 10.5% de chrome ainsi que d'autres éléments comme le nickel ou le molybdène en fonction de leur domaine d'utilisation. La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est essentiellement due à la formation en surface d'une couche passive qui

apparaît naturellement à l'air et qui est constituée d'un oxyde riche en chrome Cr_2O_3 , de faible épaisseur (environ 10 nm). Le chrome réagit avec le dioxygène de l'air et forme une couche d'oxyde de chrome Cr_2O_3 : $4 \text{Cr} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Cr}_2\text{O}_3$

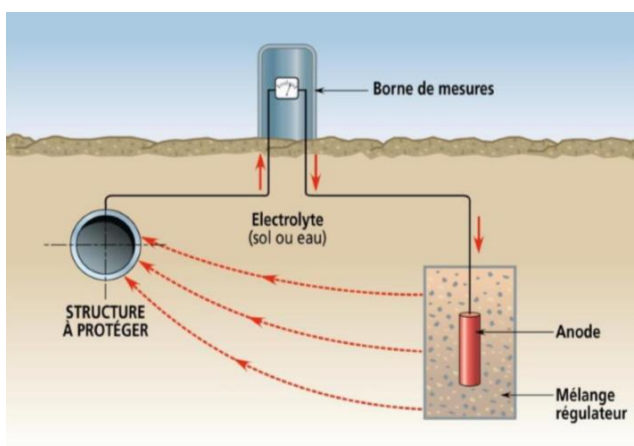
Cette couche, compacte, adhérente et donc protectrice, est appelée « couche passive » : elle forme une barrière séparant l'acier de son milieu. Voici quelques exemples de nuances d'acier inox :

- X2CrNi18-10 (AISI 304L) : C : 0,02 %, Cr : 17 à 19 %, Ni : 9 à 11 %, utilisés pour la réalisation d'ouvrages toutes qualités ;
- X2CrNiMo17-12 (AISI 316L) : C : 0,02 %, Cr : 16-18 %, Ni : 11-13 %, Mo (molybdène) : 2 %, utilisés dans les industries chimiques, pharmaceutique, pétrolières, agro-alimentaires et aussi intensément en milieu nautique ;
- X8Cr17 (AISI 430) : C : 0,08 %, Cr : 16-18 %, utilisés pour les articles de ménage, l'électroménager, les éviers ;



Protection cathodique par anode sacrificielle

Certains métaux ou alliages placés dans le même milieu électrolytique que l'ouvrage à protéger ont un potentiel d'électrode inférieur à celui du métal constitutif de l'ouvrage, on dit qu'ils sont plus réducteurs. Lorsqu'un tel métal est relié électriquement à la structure à protéger, son potentiel tend à augmenter, alors que celui du métal de la structure tend à diminuer, ce qui conduit à le placer dans son domaine d'immunité. À l'anode le métal se fait oxyder d'où le nom d'anode sacrificielle. Cette protection cesse dès que l'anode est totalement consommée.



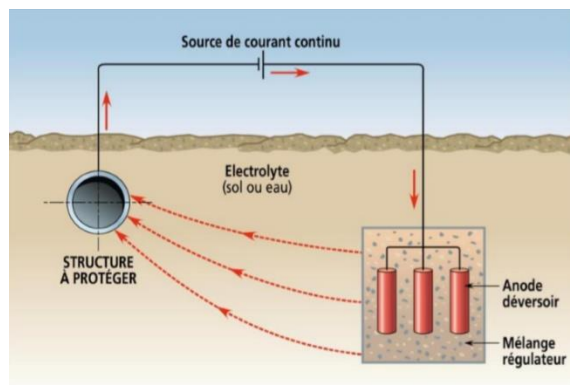
Principe de l'anode sacrificielle



Anodes de zinc sur la coque d'un navire

Protection cathodique par courant imposé

Dans une installation de protection cathodique par courant imposé, une alimentation électrique permet de porter la structure à protéger au pôle négatif du générateur de telle sorte que le point de fonctionnement se trouve dans le domaine d'immunité du métal. Le pôle positif est relié à une anode auxiliaire dite « déversoir ».



Principe de la protection par courant imposé

4. Réactions d'oxydoréduction par voie sèche

Certaines réactions d'oxydoréduction peuvent se faire sans eau c'est-à-dire par voie sèche. Ces réactions sont de toute première importance dans le domaine de la métallurgie. En effet, bon nombre de métaux se trouvent sous forme oxydée dans la nature. Il est donc nécessaire de les traiter afin d'obtenir les métaux correspondants. Citons quelques exemples de métaux et non-métaux obtenus par réduction de leurs oxydes :

Oxydes	Fe ₃ O ₄	FeO	SiO ₂	ZnO	PbO	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	CaO
Réducteurs	C et CO	C et CO	C	C et CO	C et CO	Al	Al	Al
Produit obtenu	Fe	Fe	Si	Zn	Pb	Cr	Mn	Ca

Les échanges électroniques ne sont pas évidents à visualiser dans les équations d'oxydoréduction par voie sèche (par exemple les combustions). La technique de variation des nombres d'oxydation permet de préciser ces échanges, mais elle sort du cadre du cours. Nous retiendrons de façon simplifiée que le transfert de l'élément oxygène d'une espèce chimique vers une autre traduit une oxydoréduction. L'espèce qui fixe l'oxygène constitue le réducteur.

Citons quelques exemples :

Combustion complète d'un alcane : exemple du méthane	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Combustion du magnésium	$2 \text{Mg} + \text{O}_2 = 2 \text{MgO}$
Réduction des oxydes de fer dans les hauts-fourneaux	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3 \text{FeO} + \text{CO}_2$ $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$