

Corrosion

Introduction :

La corrosion, du latin ‘‘corrodere’’, signifie ronger, attaquer. C'est une destruction non voulue des métaux sous l'action de milieux corrosifs (agents atmosphériques ou réactifs chimiques). Après attaque, les métaux ont tendance à retourner à leur état primitif d'oxyde, sulfure, carbonate etc., plus stable par rapport au milieu considéré, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux ; le processus de la corrosion entraîne une destruction des matériaux métalliques.

La corrosion est un problème majeur, puisque l'on estime que 5 t d'acier disparaissent chaque seconde dans le monde (une très fine couche, mais sur tous les objets, appareils et structures en acier qui existent de par le monde...). Un problème économique

Définition

La corrosion est la destruction chimique ou électrochimique des matériaux métalliques par leur environnement. C'est, en fait, le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance à revenir à leur état naturel d'oxyde, sulfate, carbonate ... plus stable par rapport au milieu corrosif, et ainsi à subir une dégradation de leurs propriétés.

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés

La corrosion peut être définie d'une manière simple, comme étant l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence d'agents oxydants, cette réaction est irréversible.

Types de corrosion (caractérisation suivant le mode d'action du milieu)

Corrosion électrochimique :

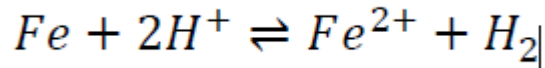
La corrosion est appelée électrochimique lorsque la surface de métal présente une hétérogénéité quelconque. L'attaque s'exerce de façon différente en deux zones de la surface du métal. Il y a nécessairement circulation d'électrons au sein du métal pour relier ces deux zones. Cette corrosion est dite électrochimique pour traduire la participation des électrons de conduction du métal. Les principaux agents corrosifs dans ce cas sont les protons solvates, l'oxygène dissous, les cations métalliques et les anions est les gaz dissous. Le milieu corrosif dans ce type de corrosion transporte les oxydants vers la surface du métal et les produits de corrosion vers la solution corrosive. C'est le cas par exemple d'une canalisation en fer enterrant dans deux sols de nature différente (argileux à faible teneur en oxygène et sablonneux à forte teneur en oxygène), le fer se corrode dans la zone argileuse. Ou d'une canalisation en cuivre amenant l'eau au contact d'un radiateur en fer : le fer se corrode au niveau de la jonction.



Corrosion chimique :

Elle se manifeste lorsque le métal ait une surface parfaitement homogène et que le mélange réactionnel à son contact soit lui aussi parfaitement homogène. Le métal dans ce cas est attaqué de la même façon, il n'y a pas de circulation d'électrons au sein du métal.

C'est le cas par exemple d'une tige de fer pur totalement immergée dans une solution. D'acide diluée et parfaitement agitée. Il y a transfert direct du réducteur Fe à l'oxydant H^+ :



Corrosion sèche :

Si le milieu corrosif est un gaz, on classera la corrosion sous le nom corrosion sèche. Elle diffère de la corrosion électrochimique par le fait que le milieu corrosif ne se participe pas au déplacement des agents corrosifs vers la surface du métal.

Formes de corrosion (caractérisation suivant l'aspect du métal)

La classification de la corrosion selon la forme, suit l'apparence de métal corrodé, chaque forme peut être identifiée par simple observation visuelle. Les formes les plus courantes de la corrosion sont indiquées ci-après :

La corrosion uniforme :

La corrosion uniforme ou généralisée, bien qu'étant la forme la plus connue et la plus fréquemment rencontrées de corrosion aqueuse, c'est l'aspect de corrosion le plus rencontré dans la pratique, mais c'est l'aspect aussi le moins dangereux, car le métal est attaqué sur toute la surface et avec la même vitesse de corrosion. Les causes peuvent être chimiques, électrochimiques ou encore mécaniques. L'attaque de la surface sera très importante si cette dernière est rugueuse.

Exemple :

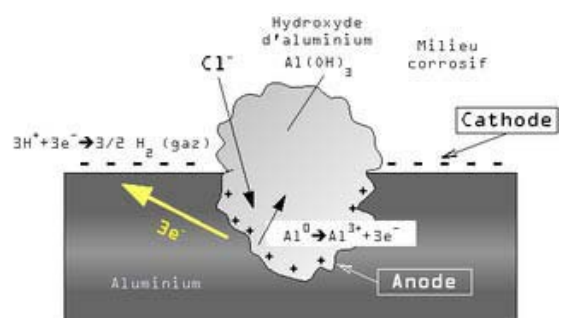
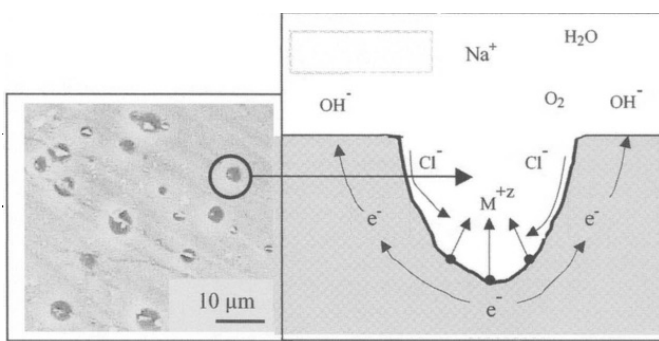
1) - acier ordinaire ou Zinc immergé dans une solution acide sulfurique diluée.

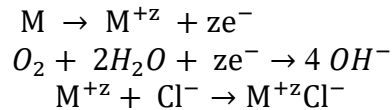
- acier ordinaire en présence d'air humide

- acier ordinaire en eau de mer.

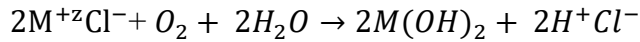
Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion, par opposition à la corrosion uniforme, est localisée sur des sites sur la surface du métal appelés piqûre, La piqûre est généralement classée comme cavité quant son diamètre sur la surface est le même ou moindre que sa profondeur. La majorité des cas de corrosion par piqûres sont due aux ions chlorures et à moindre degré aux hypochlorites. La réaction de la corrosion par piqûre est une réaction anodique. Elle est un processus automatique, c'est à dire que le procédé de la corrosion à l'intérieur de la piqûre produit des conditions qui favorise cette forme de corrosion.

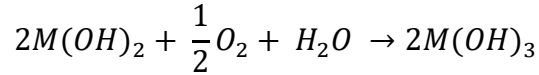




Le chlorure de métal c'hydrolyse en présence d'eau



L'hydroxyde réagit avec O_2 et H_2O pour donne la forme la plus stable



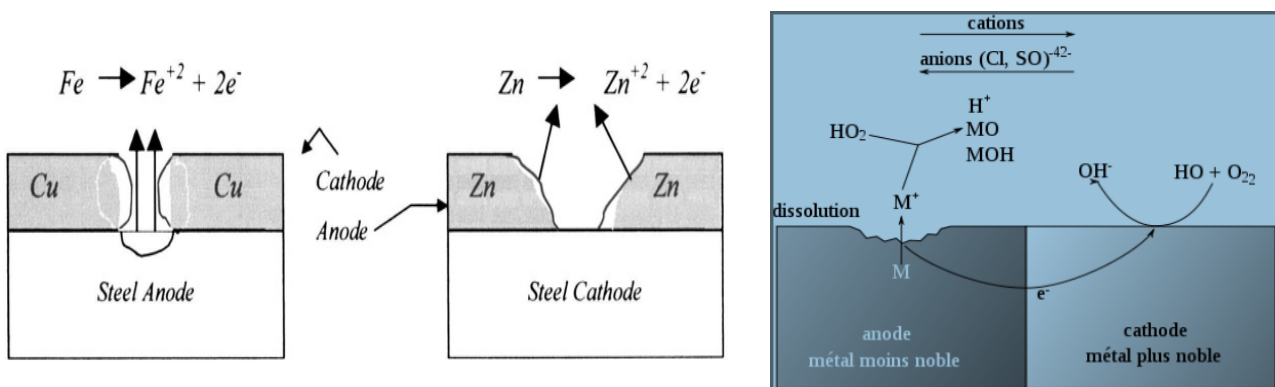
La profondeur d'une piqure est par d définis comme suit :

$$d = \lambda t^n$$

λ, n : constants, t : temps.

Corrosion galvanique

Elle est appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents. Une différence de potentiel est généralement existe entre deux métaux immergés dans une solution corrosive. Si ces deux métaux sont en contact électrique, la différence de potentiel produit un flux d'électrons entre eux.



La corrosion sous contrainte

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis à vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte



Fissures de CSC

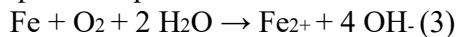
Corrosion Caverneuse :

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses.

CORROSION INTERGRANULAIRE :

La corrosion intergranulaire est une autre forme de corrosion localisée s'attaquant aux joints de grain, rendant la structure mécaniquement fragile. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants.

Si nous mettons ces deux équations ensemble, nous avons la solution aux deux questions posées ci-dessus :



Le fer en s'oxydant libère deux électrons qui sont acceptés par l'oxygène qui se réduit, le fer provoque donc en s'oxydant une réduction, il est donc un réducteur.

Un réducteur est une espèce chimique qui, en subissant une oxydation, provoque une réduction

L'oxygène en se réduisant accepte deux électrons qui ont été libérés par le fer qui s'est oxydé, l'oxygène provoque donc en se réduisant une oxydation, il est donc un oxydant.

Un oxydant est une espèce chimique qui, en subissant une réduction, provoque une oxydation.

Thermodynamique de la corrosion :

L'énergie d'équilibre entre un matériau et un milieu est donnée par la relation d'enthalpie libre $\Delta G = -nFE_{cell}$ n : nombre d'électrons, F : nombre de faraday, E_{cell} : potentiel de la cellule = $E_{agent\ ox} - E_{Matériau}$

$\Delta G > 0$ réaction impossible et vis-versa .

Notion de potentiel relatif à un couple redox

Que se passe-t-il lorsque l'on place un métal au sein d'une solution ? Ce dernier se met à l'équilibre avec la solution en s'ionisant (ce qui signifie qu'une infime partie du métal passe en solution sous forme d'ions).

Cette réaction d'ionisation correspond à un équilibre redox entre le métal et les ions métalliques présents en solution : $\text{M}(s) \rightleftharpoons \text{M}^{(n+)}(aq) + ne^-$
couple redox ($\text{M}^{(n+)}/\text{M}$)

Figure 1.1 : Equilibre métal/Solution

Des lors que l'équilibre d'ionisation est établi, il apparaît une distribution de charge à l'interface métal/solution. Le système obtenu peut alors être assimilé à un condensateur plan, caractérisé par une différence de potentiel E_{eq} entre le métal et la solution.

La différence de potentiel qui se crée à l'interface métal/solution est donc intimement liée à la quantité de métal qui passe en solution sous forme ionique, c'est-à-dire à la proportion entre la forme oxydée et la forme réduite du couple redox considéré.

Cependant, il est impossible de mesurer cette différence de potentiel directement avec un voltmètre comme nous le ferions en le branchant aux deux bornes d'une pile (en effet, brancher l'un des contacteurs du voltmètre au métal ne pose aucun problème, mais le second plongé en solution réaliserait une nouvelle interface, et par conséquent un nouvel équilibre d'ionisation).

Pour ce faire, l'électrode formée va devoir être associée à une autre électrode dite de « référence » par rapport à la quelle seront classés tous les couples redox. Par définition, le potentiel de cette électrode est connu et constant.

Figure 1.2 : schéma représente une électrode de référence

Ce montage va donc être une manière de déterminer le potentiel d'un couple redox de façon expérimentale. Le potentiel mesuré, relatif à l'électrode formée, traduit le déplacement de l'équilibre redox du couple mis en jeu (prédominance de la forme réduite par rapport à la forme oxydée).

Il est possible de réaliser un montage permettant de déterminer le potentiel redox d'un couple. Par ailleurs, il existe une relation, dite relation de Nernst, qui permet de calculer le potentiel d'équilibre associé à un couple redox en faisant intervenir l'activité de la forme oxydée et de la forme réduite.

La forme générale de la relation de Nernst est la suivante, pour l'équilibre électrochimique

$\alpha \text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \beta \text{Red}$:

$$E_{\text{eq}}(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\prod_i a_i^{\alpha_i} [\text{Ox}]^{\alpha}}{\prod_j a_j^{\beta_j} [\text{Red}]^{\beta}} \right)$$

R : constante des gaz parfait ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

F : constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$)

T : température de mesure exprimée en kelvin ($0^\circ\text{C} = 273\text{K}$).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-équation redox.

a_i : correspond à l'activité de l'espèce considérée.

\prod : est l'opérateur « produit ».

E° : potentiel standard du couple.

Nous remarquons que le potentiel d'équilibre associé à un couple (Ox/Red) dépend de plusieurs grandeurs :

De l'activité (ou concentration, pression ... associées) des espèces oxydante et réductrices.

Du pH de la solution lorsque l'équilibre redox fait intervenir des protons (H^+)

De la température du milieu d'étude.

Dans ces conditions, il serait bien difficile de comparer les potentiels de plusieurs couples redox si toutes ces variables n'étaient pas fixées. C'est pour cette raison que des conditions dites « standard » ont été définies.

Les conditions standard sont les suivantes :

La solution est supposée idéale : les solutés ne subissent aucune interaction et la concentration des espèces est égale à 1 mol.L^{-1}

Les pressions des espèces gazeuses sont égales à 1 bar.

Le pH est égal à 0.

Le potentiel standard d'un couple redox est défini dans ces conditions particulières et se note $E^\circ(\text{Ox/Red})$. Cette grandeur thermodynamique va

nous permettre de comparer les couples redox en fonction de leur pouvoir oxydant ou réducteur.

III.2 Notion de potentiel relatif à un couple redox

Que se passe-t-il lorsque l'on place un métal au sein d'une solution ? Ce dernier se met à l'équilibre avec la solution en s'ionisant (ce qui signifie qu'une infime partie du métal passe en solution sous forme d'ions).

Cette réaction d'ionisation correspond à un équilibre redox entre le métal et les ions métalliques présents en solution : $M_{(s)} \rightleftharpoons M_{(aq)}^{n+} + ne^{-}$ couple redox

(M^{n+}/M)

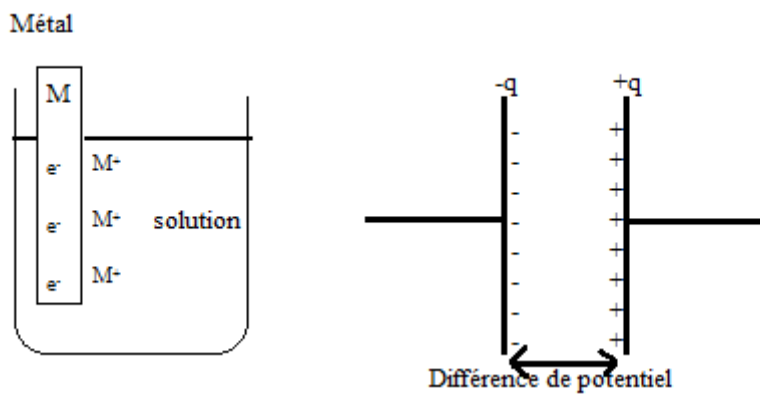


Figure 1.1 : Equilibre métal/Solution

Des lors que l'équilibre d'ionisation est établi, il apparaît une distribution de charge à l'interface métal/solution. Le système obtenu peut alors être assimilé à un condensateur plan, caractérisé par une différence de potentiel E_{eq} entre le métal et la solution.

La différence de potentiel qui se crée à l'interface métal/solution est donc intimement liée à la quantité de métal qui passe en solution sous forme ionique, c'est-à-dire à la proportion entre la forme oxydée et la forme réduite du couple redox considéré.

Cependant, il est impossible de mesurer cette différence de potentiel directement avec un voltmètre comme nous le ferions en le branchant aux deux bornes d'une pile (en effet, brancher l'un des contacteurs du voltmètre au métal ne pose aucun problème, mais le second plongé en solution réaliserait une nouvelle interface, et par conséquent un nouvel équilibre d'ionisation).

Pour ce faire, l'électrode formée va devoir être associée à une autre électrode dite de « référence » par rapport à laquelle seront classés tous les couples redox. Par définition, le potentiel de cette électrode est connu et constant.

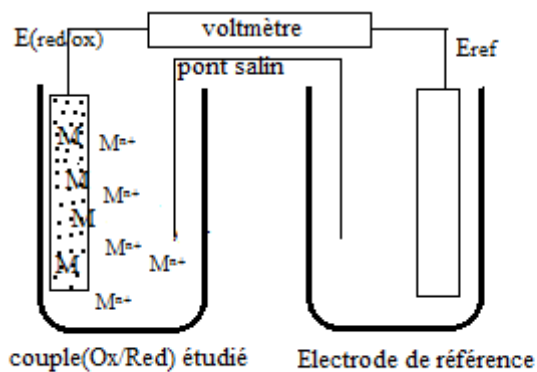
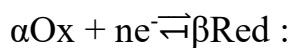


Figure 1.2 : schéma représente une électrode de référence

Ce montage va donc être une manière de déterminer le potentiel d'un couple redox de façon expérimentale. Le potentiel mesuré, relatif à l'électrode formée, traduit le déplacement de l'équilibre redox du couple mis en jeu (prédominance de la forme réduite par rapport à la forme oxydée).

Il est possible de réaliser un montage permettant de déterminer le potentiel redox d'un couple. Par ailleurs, il existe une relation, dite relation de Nernst, qui permet de calculer le potentiel d'équilibre associé à un couple redox en faisant intervenir l'activité de la forme oxydée et de la forme réduite.

La forme générale de la relation de Nernst est la suivante, pour l'équilibre électrochimique



$$E_{eq}(\text{Ox/Red}) = E^{\circ}(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_i(\text{Ox})^{\alpha}}{\prod_j a_j(\text{Red})^{\beta}}$$

R: constante des gaz parfait (R = 8,314J.K⁻¹.mol⁻¹)

F : constante de Faraday (F = 96500 C.mol⁻¹)

T : température de mesure exprimée en kelvin (0°C = 273K).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la demi-équation redox.

a_i : correspond à l'activité de l'espèce considérée.

\prod : est l'opérateur « produit ».

E° : potentiel standard du couple.

Nous remarquons que le potentiel d'équilibre associé à un couple (Ox/Red) dépend de plusieurs grandeurs :

- De l'activité (ou concentration, pression ... associées) des espèces oxydante et réductrices.
- Du pH de la solution lorsque l'équilibre redox fait intervenir des protons (H^+)
- De la température du milieu d'étude.

Dans ces conditions, il serait bien difficile de comparer les potentiels de plusieurs couples redox si toutes ces variables n'étaient pas fixées. C'est pour cette raison que des conditions dites « standard » ont été définies.

Les conditions standard sont les suivantes :

- La solution est supposée idéale : les solutés ne subissent aucune interaction et la concentration des espèces est égale à 1mol.L^{-1}
- Les pressions des espèces gazeuses sont égales à 1bar.
- Le pH est égal à 0.

Le potentiel standard d'un couple redox est défini dans ces conditions particulières et se note $E_{(Ox/Red)}^\circ$. Cette grandeur thermodynamique va nous permettre de comparer les couples redox en fonction de leur pouvoir oxydant ou réducteur.