

## Notions de corrosion et de protection des métaux

La corrosion affecte tous les matériaux, les métaux, les polymères, les céramiques. L'oxydation en particulier par l'eau et l'oxygène de l'air, l'action des rayonnements, les réactions des acides et des bases contribuent à l'évolution et à la dégradation des matériaux.

On notera que la corrosion à un coût élevé pour protéger ou pour remplacer l'objet. Il est notable aussi qu'elle ne présente pas seulement un caractère nocif. Elle permet d'éliminer les déchets mais aussi elle peut le protéger ou l'embellir.

### 1. Les différentes formes de corrosion

- La corrosion à chaud ou corrosion sèche correspond à une réaction du type :  
 $M + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MO$  à haute température et en fait aux 2  $\frac{1}{2}$  réactions d'oxydation  $M \rightarrow M^{2+} + 2 e^-$  et de réduction  $O_2 + 2 e^- \rightarrow O_2^{2-}$ .
- La corrosion humide qui prend-elle différentes formes :
  - o corrosion uniforme, attaque du fer par l'acide sulfurique
  - o corrosion galvanique, 2 métaux sont en contact par l'intermédiaire d'un même électrolyte et forment une pile
  - o corrosion par piqûres, le métal, recouvert d'un oxyde, est en contact avec des ions, chlorures par exemple, qui provoquent une attaque localisée
  - o corrosion intergranulaire, suite à un traitement thermique, les aciers inoxydables austénitiques subissent une déchromatisation de la matrice
  - o corrosion sous tension due à la contrainte exercée sur le matériau
  - o corrosion bactérienne
  - o corrosion par érosion et cavitation due en particulier au mouvement d'un fluide
  - o corrosion par courants vagabonds due par une installation électrique en proximité, par exemple la présence d'un tramway
  - o corrosion sélective, par exemple disparition du zinc d'un laiton de robinetterie
  - o corrosion caverneuse due à la formation de pile de concentration par exemple de l'oxygène dissout.

### 2. Thermodynamique des réactions de corrosion

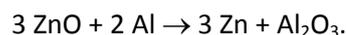
#### a. Le diagramme d'Ellingham

Il a été introduit dans le cours de thermochimie.

On représente les réactions d'oxydation dans un diagramme avec  $\Delta G_0^T = f(T)$  :



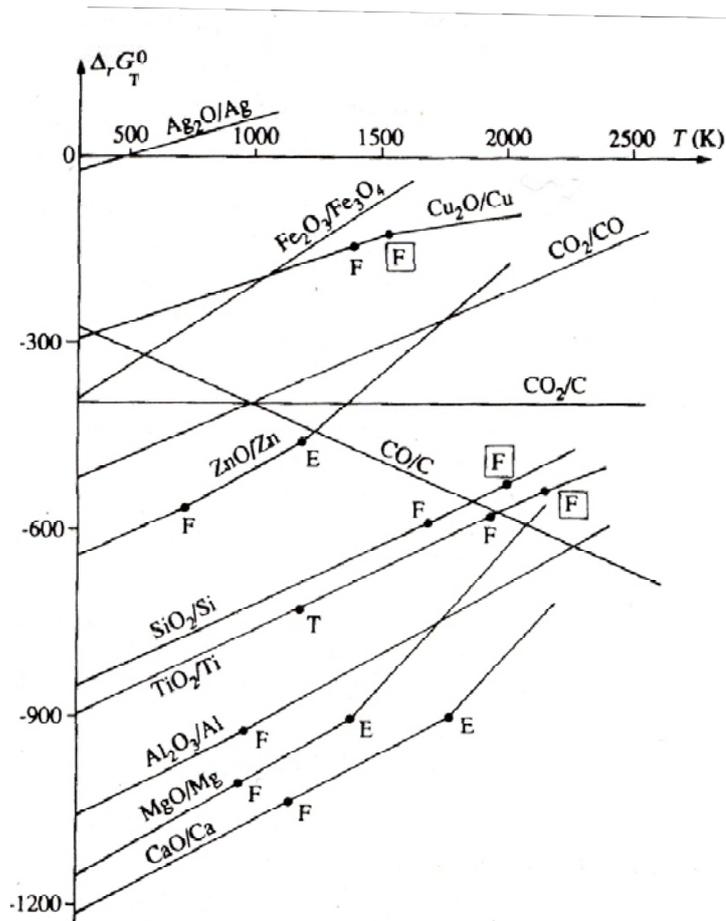
Un métal va réduire tous les oxydes qui sont au-dessus de lui. On aura ainsi :



Naturellement, en principe, un métal noble est peu sujet à l'oxydation et à l'inverse un métal qui a un oxyde très stable et très sujet à l'oxydation.

En fait, tout dépend de la nature de l'oxyde, il peut être :

- dense et compact, c'est le cas pour l'aluminium, le chrome, le silicium
- poreux, c'est le cas pour le fer et le nickel
- volatil, c'est le cas pour le tungstène...

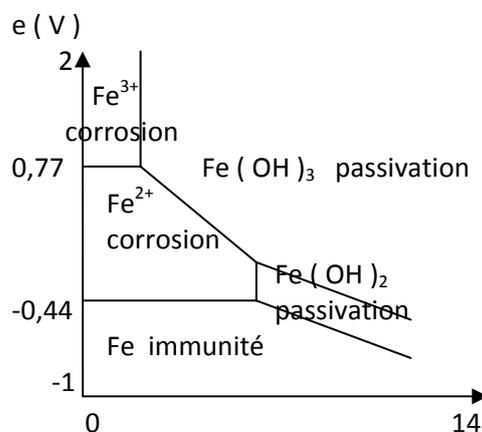


### b. Les diagrammes de Pourbaix

Il s'agit des diagrammes potentiel-pH qui représentent donc les différentes espèces en solution aqueuse pour des équilibres du type  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$  à partir de la loi de

Nernst  $E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]}{[Ox]} = E_0 - \frac{0,06}{n} \log \frac{[Red]}{[Ox]}$  conformément à ce qui a été présenté dans la présentation des réactions d'oxydoréduction.

L'exemple le plus important est naturellement le diagramme qui concerne le fer :



En milieu acide, l'eau oxyde le fer et donne des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . Par contre, si le fer est porté à un potentiel inférieur à  $-0,44$  V, il est dans une zone d'immunité.

En milieu basique,  $Fe(OH)_2$  et  $Fe(OH)_3$  précipitent et bloquent une attaque plus importante.

Donc afin d'empêcher la corrosion par l'oxygène de l'eau, il faut ne pas être en milieu acide et empêcher l'oxygène de jouer son rôle d'oxydant.

On note les réactions principales :

- $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$
- $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$
- $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

En parallèle avec :  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  et  $2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4 \text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

### 3. La protection des métaux

#### a. La protection par revêtement

Elle s'effectue par un revêtement chimique, organique ou non-organique.

Il s'agira en premier lieu d'une peinture qui adhère à la pièce et qui est imperméable à l'eau et à l'oxygène.

Le revêtement chimique sera une oxydation chimique, par exemple en augmentant la couche d'alumine.

On réalisera aussi une phosphatation dans laquelle on plonge la pièce dans de l'acide phosphorique. La présence de  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  favorise l'adhérence des peintures et vernis. On pourra aussi réaliser un dépôt de nickel ou plaquer par électrolyse de cuivre, du nickel, du zinc, de l'argent, du chrome.

Couramment aussi, on plongera la pièce dans un bain de zinc, c'est la galvanisation.

Naturellement, suivant la nature du revêtement, il faudra faire attention à une corrosion ultérieure soit parce que la couche extérieure ne protège que lorsqu'elle est intégrale, soit tant qu'elle existe puisqu'elle peut s'oxyder elle-même.

#### b. La protection cathodique

L'idée essentielle est d'empêcher la réaction d'oxydation en obligeant par exemple pour le fer, la réaction  $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ .

On placera une anode sacrificielle en zinc, en magnésium ou en aluminium. La méthode est utilisée pour les bateaux, les conduites souterraines...

On peut aussi imposer un courant. La pièce est portée à un potentiel négatif, elle joue le rôle de cathode et attire donc les cations. L'autre électrode est inertielle ou sacrificielle. On utilisera du graphite ou du fer enrichi de silicium.

#### c. Choix des matériaux

On utilisera des aciers inoxydables à base nickel, contenant du chrome du molybdène et éventuellement de l'azote. Ils résistent aux milieux marins et aux milieux chlorés. En réduisant le pourcentage de carbone, on évite la formation des carbures de chrome  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Ils entraînent une corrosion inter-granulaire.

Les alliages de titane sont très sûrs en eau de mer. Seuls les milieux chlorés concentrés et chauds sont dangereux.

Le nickel et ses alliages, le cuivre, les laitons et les bronzes, l'aluminium et ses alliages ont chacun des qualités notables contre la corrosion.

La déposition par procédés CVD (chemical vapor deposition) et PVD (physical vapor deposition) de métaux ou de composés réfractaires (borure, nitrure, carbure de titane) protège le métal.