

Cours No 13.2

Oxydation, corrosion, protection

V. Michaud

Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne



Table des matières

- Introduction
- Oxydation
- Corrosion
- Méthodes de protection contre la corrosion

Objectifs du cours

- Les matériaux sont utilisés dans un environnement qui peut conduire à une modification de leur propriétés à cause de l'interaction chimique, par exemple de type acide/base ou oxydo/réduction.
- Le but du cours est d'illustrer des cas pour lesquels les interactions chimiques peuvent être bénéfiques (polissage, couche de surface) ou non, et dans ce cas, comment assurer la durabilité d'une structure.



Consommation et disponibilité

Parmi les métaux usuels, la plupart ne sont pas thermodynamiquement stables sous forme métallique, et sont donc présents sous forme **d'oxydes** et **silicates** (Al_2O_3 , CaO , MgO , FeO , TiO_2 , Zn_2SiO_4 , ZrSiO_4 ...), de **sulfures** (CuFeS_2 , PbS , ZnS , As_4S_4 ...)... On doit les réduire pour les extraire, et ils sont donc **hors de leur état d'équilibre** en utilisation.

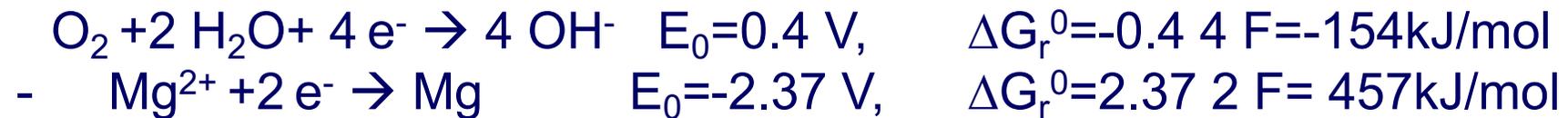
composition chimique moyenne de la croûte terrestre selon Clarke¹

Oxyde	Pourcentage (% mas)
SiO_2	59,71
Al_2O_3	15,41
CaO	4,90
MgO	4,36
Na_2O	3,55
FeO	3,52
K_2O	2,80
Fe_2O_3	2,63
H_2O	1,52
TiO_2	0,60
P_2O_5	0,22
total =	99,22

Oxydation

En contact avec l'oxygène de l'air (et l'eau), le métal s'oxyde selon la réaction: $M+O \rightarrow MO$, réaction spontanée si $\Delta G_r^0 < 0$.

Exemple: $2Mg+O_2 \rightarrow 2MgO$



Donc $\Delta G_{r\text{total}}^0 = -154/2 - 457 = -534 \text{ kJ/mol de Mg}$

Cinétique d'oxydation: la cinétique dépend de la température, et de la forme/stabilité de la couche d'oxyde formée.



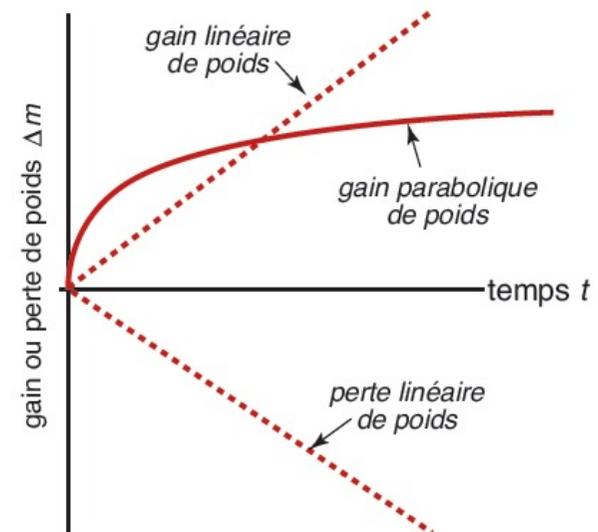
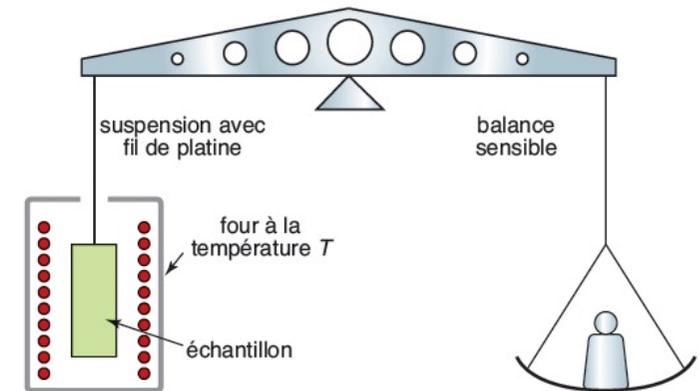
Combustion du Magnésium

Annexe: Mécanismes d'oxydation

Mesure de la variation de masse d'un échantillon dans un four.

Trois cas:

- Gain de poids par unité de surface linéaire: $\Delta m = k_l t$, film d'oxyde poreux ou fissuré, ne protège pas.
- $\Delta m^2 = k_p t$, film d'oxyde dense protège la surface,
- $\Delta m < 0$, oxyde volatil, du métal part avec l'oxyde dans l'atmosphère.



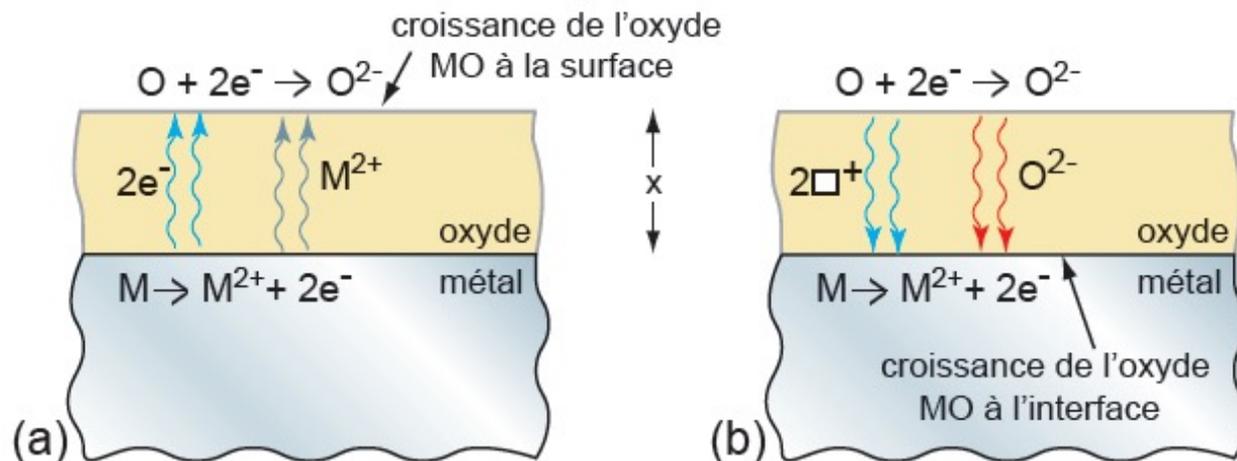
Mécanismes d'oxydation

Cas de l'oxyde protecteur, prise de masse décroît avec le temps.

(a) Les ions métalliques doivent diffuser vers la surface pour former des oxydes

(b) L'oxygène (ou une lacune) doit diffuser vers l'interface pour former des oxydes

Les oxydes les plus protecteurs: coefficient de diffusion faible (une température de fusion haute), Al_2O_3 , Cr_2O_3 .



Cinétique d'oxydation

Si le film est **isolant**, les électrons ne se déplacent pas, et c'est O qui diffuse, cas (b).

La vitesse de croissance du film est proportionnelle au flux d'atomes qui diffusent dans le film depuis la surface, où la concentration en oxygène est C_0 .

$$\frac{dx}{dt} \propto D \frac{C_0}{x} \sim D_0 \exp\left(\frac{-Q_D}{RT}\right) \frac{C_0}{x}$$

avec $D = D_0 \exp\left(\frac{-Q_D}{RT}\right)$ le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde.

Par intégration: et sachant que $\Delta m^2 = k_p t = x^2 S^2 \rho^2 = k_p t$

$$x^2 \sim D_0 \exp\left(\frac{-Q_D}{RT}\right) C_0 t, \text{ donc } k_p = \frac{\Delta m^2}{t} = D_0 C_0 \exp\left(\frac{-Q_D}{RT}\right) S^2 \rho^2$$

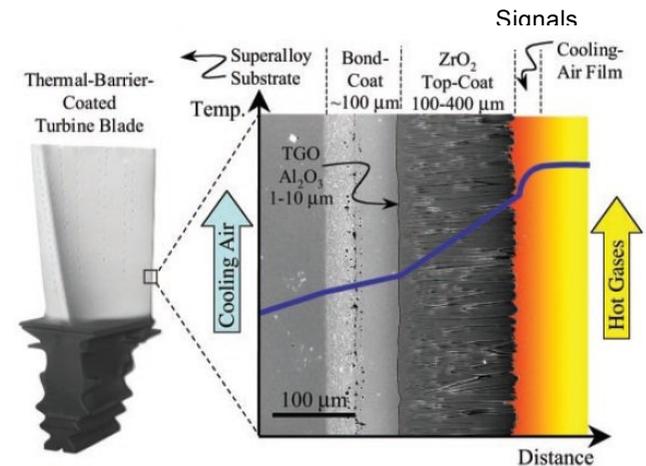
Protection par couche d'oxyde

Émaillage: revêtement en oxyde de verre, SiO_2 .



Émaillerie Vosgienne

Barrière thermique (Thermal Barrier Coating): ZrO_2 sur aubes de turbines.



V.K. Sarin

Anodisation: une couche d'oxyde sur la surface d'un alliage titane crée des **interférences** similaires à la diffraction

Formation d'un **oxyde protecteur** par alliage (ex. Cr dans l'acier inoxydable)



<http://a-couteaux-tires.zevillage.org/news/couteau-tartitox>

Corrosion

Dans le cas où la couche d'oxyde n'est pas stable, ou si le matériau est en contact avec d'autres métaux ou produits (lubrifiants, solutions acides ou basiques, mer, etc...), on peut avoir de la corrosion, c'est donc une oxydation.

Corrosion: Processus physico-chimique entre un matériau et le milieu dans lequel il se trouve, qui tend à ramener le matériau dans son état thermodynamiquement plus stable->thermodynamique/cinétique sont en jeu.



Corrosion

Le **coût de la corrosion** est estimé à 3 à 4% du PIB d'un pays industrialisé, à cause des pertes directes (remplacement de la pièce), des mesures de protection (autre matériau, revêtement, protection cathodique), des mesures préventives (surdimensionnement des structures, inspection, entretien), et des pertes indirectes (pertes de production, réparation).

Suisse: PIB= $676 \cdot 10^9$ Euro en 2021, donc environ 20 milliards par an! (France, 100 milliards)

«5 tonnes d'acier par seconde disparaissent dans le monde!»

Comment évaluer si on a de la corrosion?

Tableau 7.1 Potentiels d'électrode standard à 25 °C

Demi-réaction de réduction		E° (V)
Agent oxydant plus fort	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	2,87
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1,78
	$PbO_2(s) + 4 H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 2 e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2 H_2O(l)$	1,69
	$MnO_4^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 2 H_2O(l)$	1,68
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1,51
	$Au^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Au(s)$	1,50
	$PbO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	1,46
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1,36
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1,33
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1,23
	$MnO_2(s) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 2 H_2O(l)$	1,21
	$IO_3^-(aq) + 6 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow \frac{1}{2} I_2(aq) + 3 H_2O(l)$	1,20
	$Br_2(l) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1,09
	$VO_2^+(aq) + 2 H^+(aq) + e^- \longrightarrow VO^{2+}(aq) + H_2O(l)$	1,00
	$NO_3^-(aq) + 4 H^+(aq) + 3 e^- \longrightarrow NO(g) + 2 H_2O(l)$	0,96
	$ClO_2(g) + e^- \longrightarrow ClO_2^-(aq)$	0,95
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0,80
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0,77
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0,70
	$MnO_4^-(aq) + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}(aq)$	0,56
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0,54
	$Cu^+(aq) + e^- \longrightarrow Cu(s)$	0,52
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0,40
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0,34
	$SO_4^{2-}(aq) + 4 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2SO_3(aq) + H_2O(l)$	0,20
	$Cu^+(aq) + e^- \longrightarrow Cu^0(aq)$	0,16
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0,15
	$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0
	$Fe^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0,036
	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	-0,13
	$Sn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn(s)$	-0,14
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0,23
	$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0,40
	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0,45
	$Cr^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Cr^{2+}(aq)$	-0,50
	$Cr^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Cr(s)$	-0,73
	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0,76
	$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0,83
	$Mn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mn(s)$	-1,18
	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1,66
	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2,37
	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2,71
	$Ca^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ca(s)$	-2,76
	$Ba^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ba(s)$	-2,90
	$K^+(aq) + e^- \longrightarrow K(s)$	-2,92
Agent oxydant plus faible	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3,04

Corrosion humide impossible
Au, Ag, Pt

Oxygène + eau

Corrosion humide possible
Cu, Pb, Sn, Ni, Fe, Cr, Zn, Mn, Al, Mg, Na, Li

Corrosion par l'eau

L'eau contient de l'oxygène dissout: $2M + O_2 \rightarrow 2 MO$ (ou plus compliqué, $4Fe + 3O_2 \rightarrow Fe_2O_3$).

L'oxyde peut aussi se dissoudre dans un acide:

$MO + 2H^+ \rightarrow M^{2+} + H_2O$, donc la corrosion est souvent accélérée dans un milieu acide.

Le métal peut aussi réagir avec l'eau: $M + H_2O \rightarrow MO + H_2$

Ou encore: $M + 2H_2O \rightarrow M(OH)_2 + H_2$

Il y a donc beaucoup de réactions possibles.

Corrosion du Fer

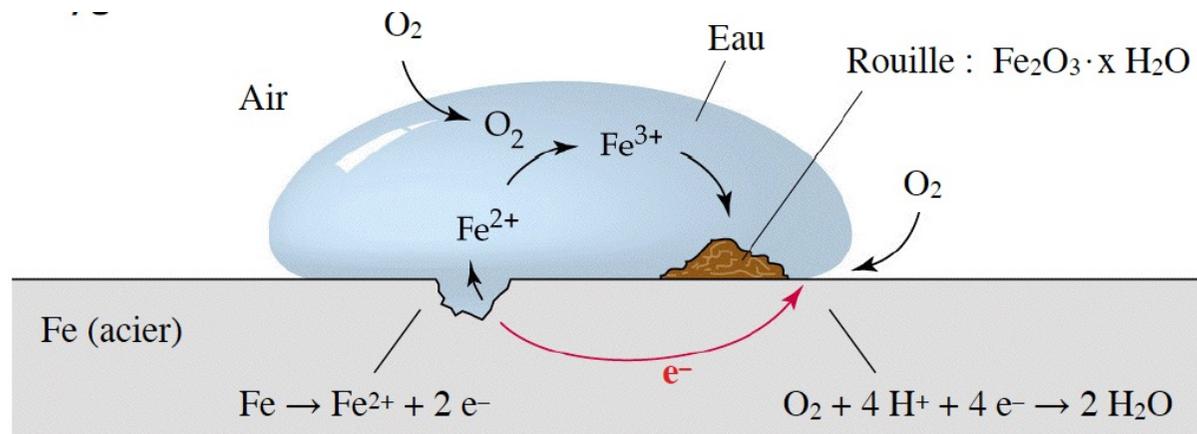
A pH 7, le potentiel de réduction de l'eau vaut $E = -0.42 \text{ V / SHE}$. Comme le potentiel du couple Fe^{2+}/Fe est approximativement équivalent ($E^0 = -0.44 \text{ V}$), l'eau pure ne peut pas en pratique oxyder le fer.



La corrosion du fer est en réalité due à l'oxygène O_2 , dont le potentiel d'oxydation à pH 7, $E = +0.81 \text{ V / SHE}$, est beaucoup plus élevé.



Au bord d'une goutte déposée sur la surface du métal, la concentration en oxygène dissout est plus grande qu'au centre. Il se crée donc une pile de concentration aboutissant à l'oxydation du Fe dans la zone pauvre en oxygène et la réduction de O_2 dans la zone riche en oxygène dissout.

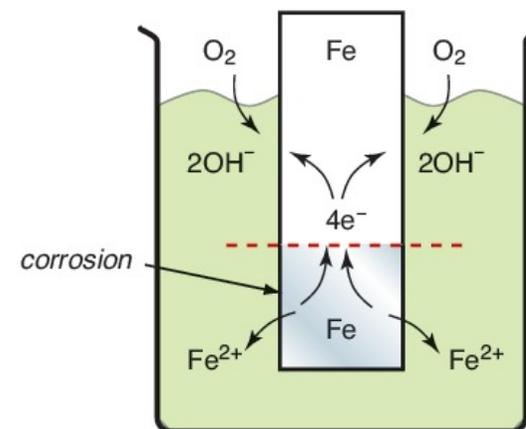
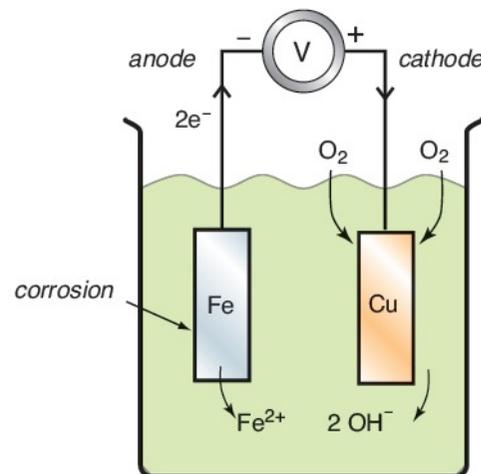
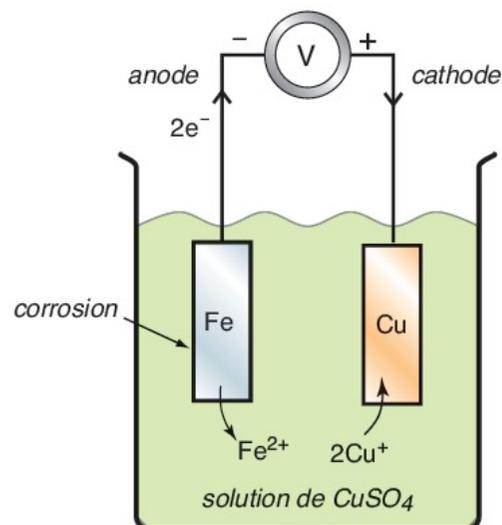


Corrosion du Fer

Si on met du fer avec une solution de CuSO_4 , alors, on peut créer une pile (corrosion galvanique) et le Fer va se corroder, les électrons circulent de l'anode Fe vers la cathode Cu, et du Cu se dépose.

Si on met de l'eau seulement, le Fe continue de corroder, mais il n'y a pas assez de Cu pour se déposer à la cathode: l'eau s'hydrolyse, OH^- se forme, qui précipite en $\text{Fe}(\text{OH})_2$, puis s'oxyde en $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (la rouille).

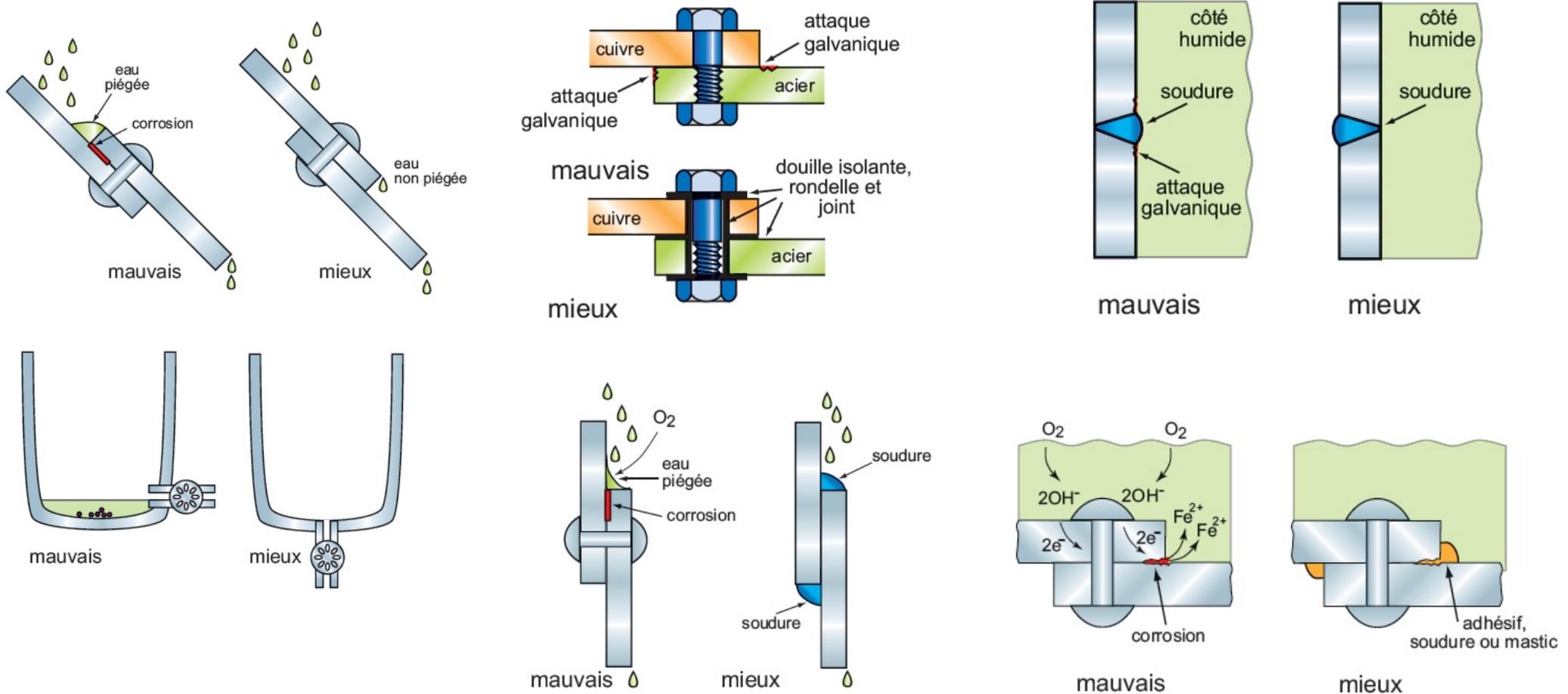
Si il n'y a que du Fe, l'eau près de la surface contient de l'oxygène, la partie non oxygénée crée des électrons qui vont aider à l'hydrolyse de l'eau \rightarrow rouille.



Combattre la corrosion

Conception: choix de matériau, géométrie, configuration

En fonction des risques, et des coûts, évaluer la possibilité et la cinétique de corrosion, et éviter les risques.



Combattre la corrosion

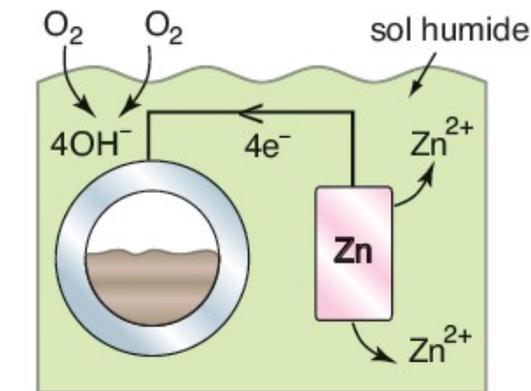
Utiliser une **protection cathodique**: fixer la pièce en métal à un autre métal de potentiel standard inférieur, qui se corrodera à la place de la pièce en question.

Anode sacrificielle en Zn, ou couche de Zn sur l'acier: tôle galvanisée.

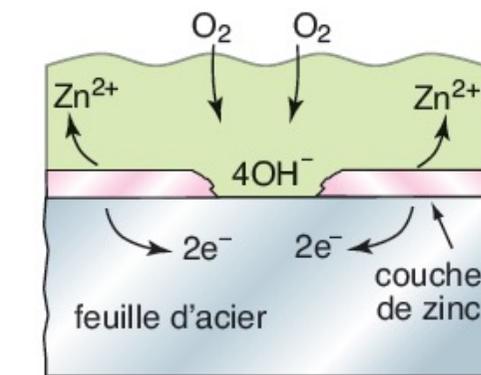
$$E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0.44 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0.34 \text{ V}$$

$$E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0.76 \text{ V}$$



(a)



(b)



Galvanisation à chaud © Galvazinc

Combattre la corrosion

Utiliser un **revêtement**:

- Revêtement **passif**: couche de protection, qui n'est plus active si rayée: métal, peinture, poudre polymère, couche céramique ou en verre (émail).
- Revêtement **actif**: efficace même si endommagé, le Zn, ou un polymère contenant des inhibiteurs (poudre de Zn, polyphosphates, bicarbonate de Ca pour augmenter le pH, capsules contenant une résine...).
- Revêtement **auto-généré**: alliage contenant du Cr, Al ou Si pour créer une couche d'oxyde, par exemple l'acier inoxydable contient 18% de Cr et 8% de Ni, et est protégé par Cr_2O_3 qui se forme spontanément à la surface.

Résumé

- La plupart des métaux usuels sont stables sous forme oxydée, et il existe donc une force motrice ($\Delta G < 0$) pour revenir à un état stable.
- Il y a formation d'une couche d'oxyde (stable ou non), la réaction est activée thermiquement.
- La corrosion peut se passer dans l'air, ou d'autres milieux et est plus rapide quand une pile galvanique se forme.
- Les méthodes de protection de la corrosion sont une bonne conception, la protection cathodique, ou l'utilisation de revêtements.

A retenir du cours de la semaine 13.2

- *Bien connaître les définitions et les méthodes de protection*
- *Savoir évaluer à l'aide de la chimie des solutions les risques de corrosion.*

Lire le Chapitre § 17 de Ashby pour plus d'information.