

Complément : Corrosion des métaux

La corrosion désigne l'oxydation d'un échantillon de matière par le milieu qui l'entoure. Si ce milieu est aqueux, la corrosion est dite humide ; s'il est gazeux, elle est dite sèche.

La corrosion concerne tout particulièrement les pièces métalliques, parmi lesquelles celles élaborées en acier, alliage de fer et de carbone, utilisé pour la construction d'automobiles, de bateaux, ou encore comme matériau de structuration de bétons.

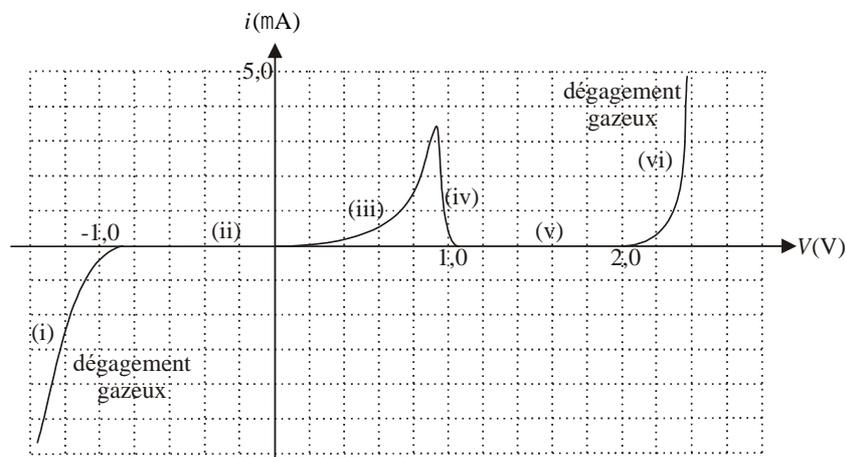
Enjeu économique de premier plan (la corrosion coûte autour de 100 milliards d'euros par an à la France, soit 3 à 4 % du PIB), la question se pose de préserver l'intégrité des matériaux en évitant ou limitant leur corrosion.

Un cas intéressant : le plomb

L'allure d'une courbe courant-potential tracée sur électrode de plomb en présence d'un électrolyte support basique, présente une décroissance de l'intensité après le début de l'oxydation du plomb qui se poursuit jusqu'à l'annulation du courant anodique.



Légendez la courbe courant-potential suivante. Données : $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}) = 0,63 \text{ V}$



La décroissance de l'intensité s'interprète par la formation (et la croissance) d'une couche de dioxyde de plomb à la surface de l'électrode. Cette couche d'oxyde assure un rôle protecteur vis-à-vis du plomb sous-jacent en raison de son caractère étanche et isolant sur le plan électrique. On dit que le plomb a été passivé.

Deux exemples courants impliquant des métaux peu nobles (mais abondants et peu chers) :

- les coques en aluminium de certains appareils électroniques (ordinateurs portables, tablettes, ...) sont passivées pour être protégées d'une corrosion ultérieure ;
- le zinc, utilisé comme matériau de couverture des toits parisiens, se passive au contact de l'eau et de l'atmosphère. Le produit d'oxydation est un hydroxycarbonate de zinc particulièrement étanche à l'eau ;
- les oxydes de fer formés par corrosion de ce métal sont peu étanches et n'assurent pas de protection pérenne.



Toit parisien en zinc passivé en surface par des hydroxydes et carbonates



Épave de bateau : la couche de rouille ne permet pas une protection du métal en profondeur.

Protection contre la corrosion par couche protectrice

Lorsqu'une passivation efficace de la pièce métallique n'est pas possible (c'est le cas de l'acier non « inox »), une méthode de protection consiste à recouvrir le matériau d'une couche de peinture ou d'une couche d'un autre métal.

La Tour Eiffel, par exemple, est périodiquement repeinte afin de renouveler la couche de peinture séparant l'acier constituant l'édifice de l'atmosphère environnante (milieu oxydant en raison de la présence de dioxygène).



La tour Eiffel a été repeinte 20 fois depuis sa fabrication en 1889.

Concernant la protection par dépôt d'un métal (on parle de métallisation), on peut citer l'exemple des aciers zingués, qui présentent en surface un dépôt de zinc formé par électrozingage (dépôt réalisé par électrolyse) ou par galvanoplastie (dépôt réalisé par immersion rapide dans un bain de zinc fondu).

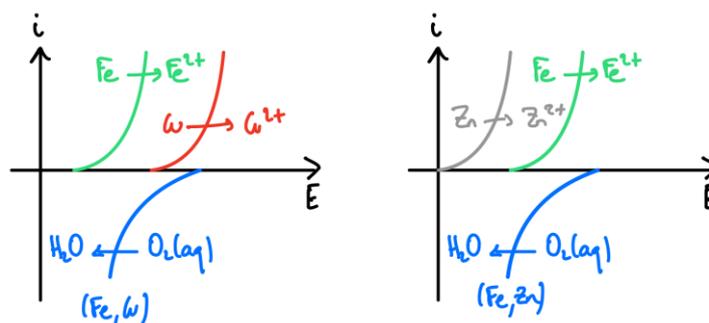
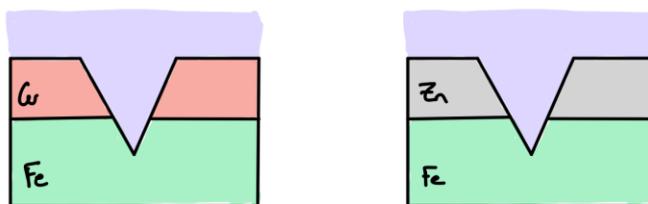
Le choix du zinc pourrait surprendre car il constitue un métal bien moins noble que le fer, et par conséquent, plus sujet à la corrosion. Cependant, son choix résulte notamment du fait qu'en milieu non aqueux, ce métal se passive assurant une protection naturelle contre la corrosion.

Pour ce qui concerne les milieux aqueux, envisageons deux cas :

- soit le fer est recouvert d'un métal plus noble comme le cuivre,
- soit le fer est recouvert d'un métal moins noble comme le zinc.

Tant que la pièce métallique n'est pas rayée, le choix d'un métal protecteur noble s'avère pertinent : il ne s'oxyde quasiment pas et protège le métal sous-jacent. Lorsque le métal protecteur est peu noble, celui-ci est progressivement corrodé ce qui peut nécessiter un renouvellement périodique de la couche protectrice.

Envisageons maintenant la situation dans laquelle la pièce métallique a été rayée, mettant en contact les deux métaux avec le milieu oxydant.



Lorsque les deux métaux sont en contact avec le milieu oxydant (on parle de pile de corrosion à deux métaux), le métal le moins noble joue le rôle d'anode, subissant dès lors une oxydation qui le dégrade. En revanche, le métal le plus noble joue le rôle de cathode, il est le siège d'une réduction des oxydants du milieu environnant : son statut de cathode le protège d'une oxydation.

Ainsi, le choix d'une protection par dépôt de zinc est judicieux car en cas de rayure, c'est bien le zinc qui est oxydé à la place du fer, ce dernier étant protégé par son statut de cathode. En revanche, le choix du cuivre est malhabile, car la formation d'une rayure entraîne une corrosion accélérée du fer. L'acier est alors sujet à la formation de cavités internes pas toujours décelables à l'œil nu.

Protection contre la corrosion par anode sacrificielle

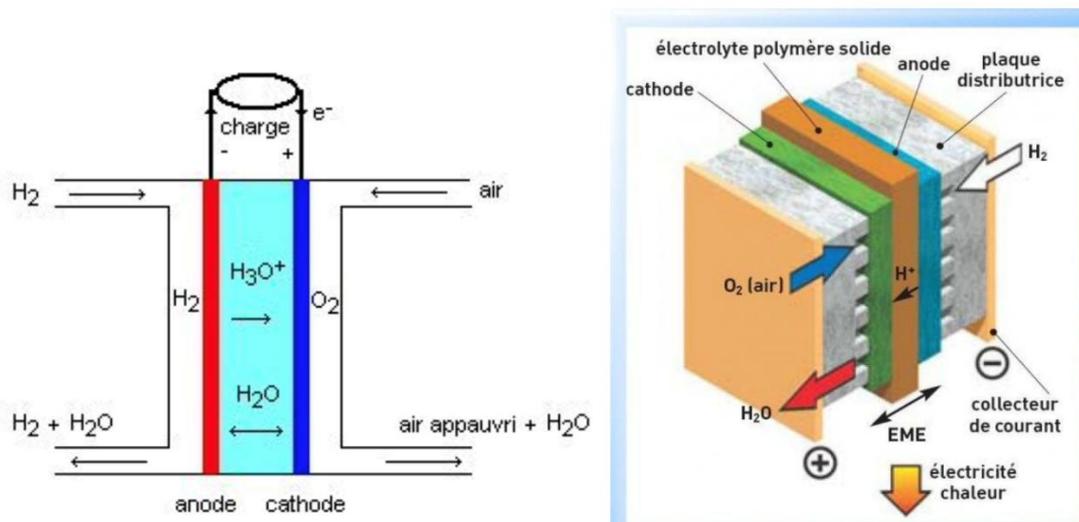
Le principe de la pile de corrosion à deux métaux qui vient d'être présenté est utilisé par la protection de pièces en acier comme les coques de bateaux et de sous-marins auxquelles sont fixées des pièces en zinc qui s'oxydent à la place de l'acier. Celles-ci sont changées périodiquement pour maintenir l'acier dans un rôle de cathode.



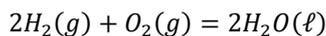
Complément : Pile à combustible

Ce type de piles fait l'objet de nombreuses recherches pour convertir de l'énergie stockée dans la matière en travail électrique tout en évitant de consommer ou produire des espèces polluantes. Les réactifs utilisés, outre le dioxygène de l'air qui est l'oxydant par défaut, peuvent être le dihydrogène, le glucose, le méthanol, etc...

Le schéma de principe d'une pile à combustible fonctionnant au dihydrogène est le suivant :



Les couples mis en jeu dans chaque demi-pile sont les couples de l'eau : O_2/H_2O et H_2O/H_2 . L'équation de réaction modélisant le fonctionnement de la pile illustre son caractère non-polluant puisque le produit généré est l'eau.



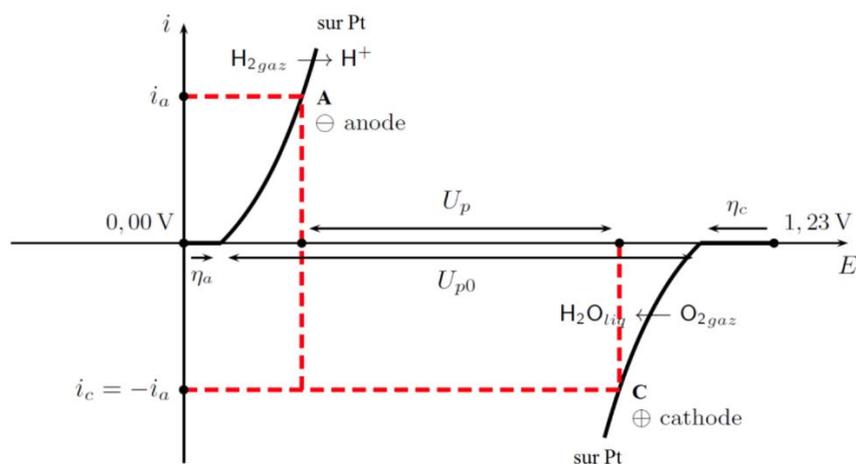
La membrane polymère intermédiaire est perméable au seul ion hydrogène et joue le rôle de jonction électrolytique.

Si les pressions partielles des deux gaz O_2 et H_2 sont prises égales à un bar, la tension à vide prévue par la thermodynamique est de 1,23V si la valeur du pH est la même dans les deux compartiments :

$$e = 1,23 - \alpha(T) pH - (0,00 - \alpha(T) pH) = \Delta E_{Nernst}$$

La tension à vide expérimentale est cependant abaissée par rapport à cette valeur en raison des contributions cinétiques (surpotentiels) et de la chute ohmique (résistance interne) de la pile.

L'allure des courbes de polarisation sur électrode de platine est présentée ci-dessous.

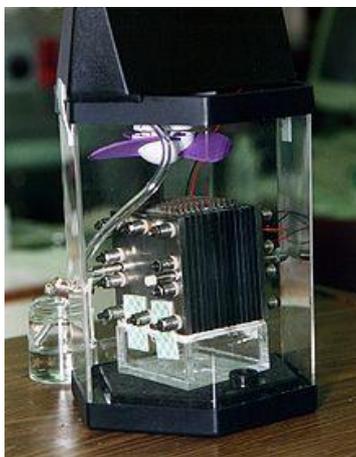


Une expression plus réaliste de la tension à vide est alors $u_0 = \Delta E_{Nernst} - \eta_c + \eta_a$

La chute ohmique due aux phénomènes résistifs internes et les surpotentiels réduisent la tension aux bornes de la pile en fonctionnement. Pour une intensité du courant i , alors $u_p = \Delta E_{Nernst} - \eta_c(i) + \eta_a(i) - ri$

Les enjeux de recherche concernent toujours la réduction des surpotentiels et l'abaissement de la résistance interne à travers l'optimisation de la jonction électrolytique interne. C'est un enjeu de taille pour que ces dispositifs atteignent des intensités de courant suffisantes.

La portabilité est liée à la capacité à stocker une quantité suffisante de combustible dans un volume minimum. La compressibilité importante du dihydrogène par rapport à d'autres combustibles en fait un réactif de choix.



Pile à combustible de la NASA au méthanol.