



Corrosion humide

Plan du cours

I	Résistance d'un métal à la corrosion	3
I.A	Ce que dit la thermodynamique : diagramme de corrosion	3
I.B	Ce que dit la cinétique : potentiel et courant de corrosion	5
II	Corrosion différentielle par hétérogénéité du support	7
III	Protection contre la corrosion	9
III.A	Revêtement	9
III.B	Protection cathodique par courant imposé	9
III.C	Anode sacrificielle	10

Au programme

Extrait du programme officiel : partie 6 « Électrochimie », bloc 4 « Corrosion humide ou électrochimique ».

La lutte contre la corrosion est un enjeu économique actuel et la compréhension des phénomènes de corrosion et des facteurs influençant cette corrosion est essentielle pour effectuer des choix de méthodes de protection. Cette partie exploite les courbes courant-potentiel pour interpréter les phénomènes de corrosion, de protection et de passivation. On se limite à la corrosion uniforme et à la corrosion galvanique de deux métaux en contact. Les tracés de diagrammes de Tafel ou d'Evans sont hors programme.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné : potentiel de corrosion, courant de corrosion. Corrosion d'un système de deux métaux en contact.	Placer un potentiel de corrosion sur un tracé de courbes courant-potentiel. Interpréter le phénomène de corrosion uniforme d'un métal ou de deux métaux en contact en utilisant des courbes courant-potentiel ou d'autres données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques. Citer des facteurs favorisant la corrosion. Mettr en évidence le phénomène de corrosion, de protection, et les facteurs l'influençant.
Protection contre la corrosion : revêtement, anode sacrificielle, protection électrochimique par courant imposé.	Exploiter des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement la qualité de la protection par un revêtement métallique et le fonctionnement d'une anode sacrificielle.
Passivation.	Interpréter le phénomène de passivation sur une courbe courant-potentiel.

En **gras**, les points devant faire l'objet d'une approche expérimentale.

Ces cinq dernières années au concours

- ▷ Écrit : jamais.
- ▷ Oral : rarement.



On appelle **corrosion** l'oxydation d'un métal en cations métalliques par réaction avec des espèces chimiques naturellement présentes dans l'environnement.

R

→ il s'agit principalement de réactions en milieu aqueux aéré, c'est-à-dire avec l'eau (couple H_2O/H_2) ou le dioxygène dissous (couple O_2/H_2O).

Remarque culturelle : La corrosion est un enjeu économique majeur : il est estimé qu'elle coûte de l'ordre de 3% du PIB mondial, ce qui correspond à la moitié des dépenses de santé. En France, le coût serait de 1€ par habitant ... et par jour ! Autre ordre de grandeur édifiant, 20% de la production mondiale d'acier ne sert qu'à remplacer de l'acier corrodé.

On se limitera dans ce chapitre à la **corrosion humide**, c'est-à-dire ayant lieu à température ambiante en présence d'eau. En pratique, cela concerne tous les métaux à l'air libre car on peut montrer qu'ils sont fréquemment recouverts d'une fine pellicule d'eau (des causes notables étant la rosée matinale ou la brume normande!). La corrosion d'un métal est aggravée par certains facteurs, que l'on peut classer en deux catégories :

Q

- ▷ Facteurs liés à l'environnement :
 - contact avec l'air, la pluie, l'eau de mer ;
 - pH du milieu ;
 - hétérogénéité du milieu en contact ;
 - etc.
- ▷ Facteurs liés au matériau, qui incluent toutes les hétérogénéités :
 - hétérogénéité de composition : soudure, alliage, impuretés ;
 - hétérogénéité de surface : défauts, rayures ;
 - contraintes mécaniques internes ;
 - etc.

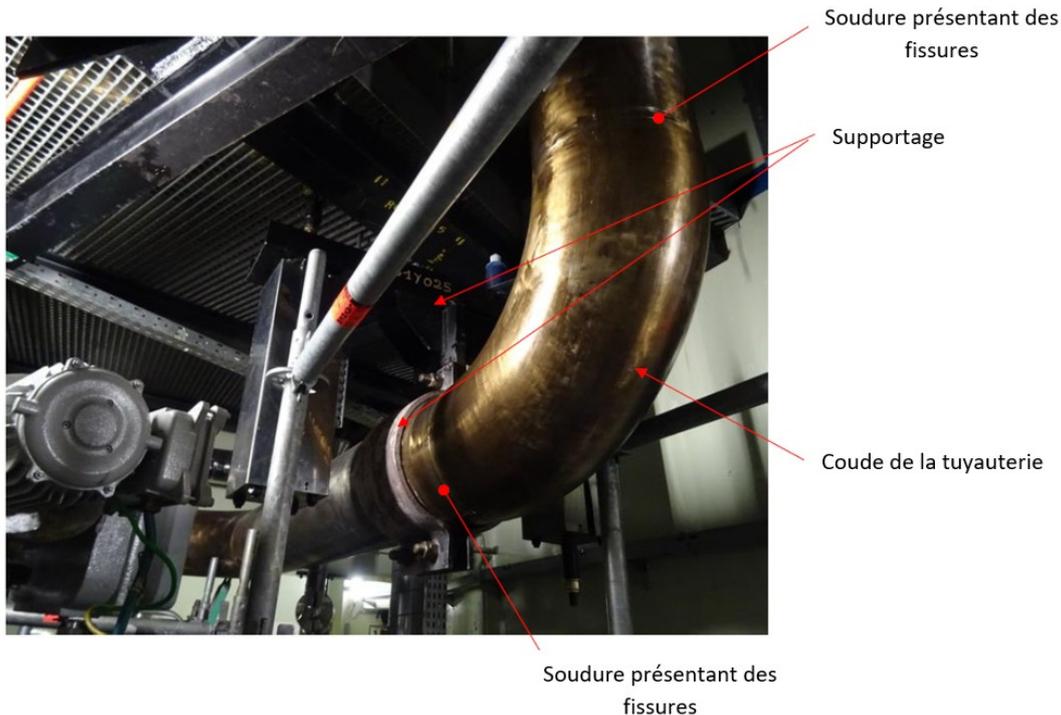


Figure 1 – Corrosion sous contrainte dans les conduites de certaines centrales nucléaires françaises. Le phénomène de corrosion sous contrainte a été observé sur des tuyauteries en acier inoxydable du circuit d'injection de sécurité de plusieurs réacteurs nucléaires, où il n'était pas attendu. Il se traduit par la présence de microfissures dans le matériau, à proximité des zones soudées. Au total, 12 réacteurs ont dû être mis à l'arrêt par précaution entre 2021 et 2023. Photo extraite du site de la Société Française d'Énergie Nucléaire.



La corrosion est dite **uniforme** lorsque toute la surface du métal est attaquée de la même façon, et **hétérogène** ou **différentielle** sinon.

En pratique, les principaux phénomènes de corrosion relèvent de la corrosion différentielle.

I - Résistance d'un métal à la corrosion

Dans ce paragraphe, on se place dans la limite de la corrosion uniforme afin de comprendre les facteurs intrinsèques qui peuvent rendre un métal sensible ou résistant à la corrosion.

I.A - Ce que dit la thermodynamique : diagramme de corrosion

• Immunité, corrosion et passivation

Les diagrammes potentiel-pH sont des outils parfaitement adaptés à l'étude de la corrosion, car ils prennent en compte tous les états d'oxydation possible d'un élément chimique donné. On appelle **diagramme de corrosion** d'un élément chimique son diagramme potentiel-pH tracé dans les conditions de corrosion : faible concentration de tracé (souvent $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et prise en compte des espèces de plus longue durée de vie (oxydes déshydratés plutôt qu'hydroxydes).

On appelle **domaine d'immunité** du métal son domaine de stabilité dans le diagramme de corrosion.

Dans cette zone, il est thermodynamiquement stable et ne peut pas être oxydé.

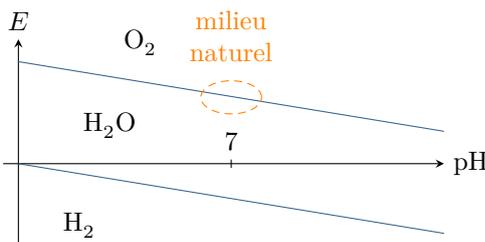
Le **domaine de corrosion** est le domaine de stabilité des cations solubles.

Le **domaine de passivation** est le domaine de stabilité des oxydes et hydroxyde solides.

On distingue domaine de passivation et de corrosion car, s'il a de bonnes propriétés mécaniques, l'oxyde peut former une **couche de passivation** à la surface du métal qui isole le métal de son environnement extérieur et stoppe la corrosion.

• Rappel : diagramme potentiel-pH de l'eau

La résistance à la corrosion d'un métal s'étudie en comparant son diagramme de corrosion au diagramme potentiel-pH de l'eau, établi au chapitre précédent.



Le diagramme potentiel-pH de l'eau se présente sous la forme de deux droites parallèles d'équations

$$\begin{cases} E_{\text{fr}, \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \\ E_{\text{fr}, \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = 0 - 0,06 \text{ pH} \end{cases} \quad (\text{en V})$$

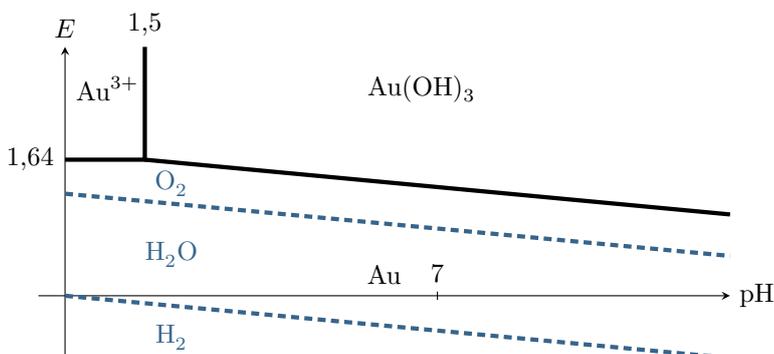
Dans le milieu naturel, le pH est voisin de 7 et l'eau est saturée en dioxygène dissous : le point représentatif se trouve donc au voisinage de la frontière entre O_2 et H_2O .

• Mise en pratique

Application 1 : Stabilité thermodynamique de différents métaux

Pour chacun des métaux dont les diagrammes de corrosion sont représentés ci-dessous, identifier la nature de chaque domaine (immunité, corrosion, passivation) et en déduire si le métal est résistant ou non à la corrosion par une analyse thermodynamique.

1 - Exemple de l'or :



Le point représentatif du milieu naturel se trouve dans le domaine d'immunité de l'or métallique, qui est donc thermodynamiquement stable.

Généralisation :

R

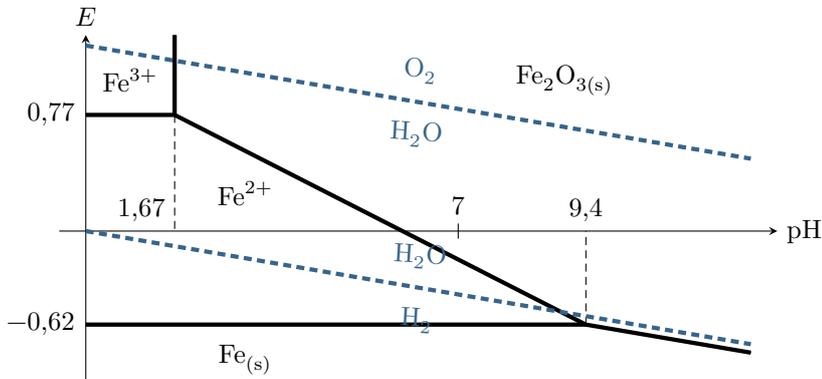


Un métal est dit **noble** s'il résiste naturellement à la corrosion par l'eau et le dioxygène. Sur le diagramme de corrosion, la frontière du couple O_2/H_2O passe par le domaine d'immunité du métal.

→ la noblesse d'un métal est due à la valeur élevée du potentiel standard du couple cation/métal.

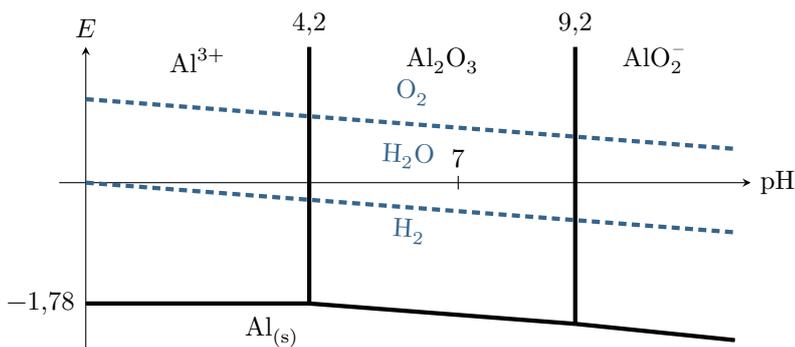
Remarque culturelle : En pratique, il n'existe que huit métaux nobles : l'or (Au), l'argent (Ag), le rhodium (Rh), l'osmium (Os), le palladium (Pd), le ruthénium (Ru), l'iridium (Ir) et le platine (Pt).

2 - Exemple du fer :



Le domaine d'immunité n'est pas accessible en présence d'eau, donc le fer est toujours sensible à la corrosion. Il y a un domaine de passivation, mais malheureusement l'oxyde de fer n'adhère pas du tout au métal et ne le protège pas.

3 - Exemple de l'aluminium :



L'aluminium est toujours sensible à la corrosion car son domaine d'immunité n'est pas accessible en présence d'eau ... mais l'oxyde d'aluminium est très passivant car il adhère très bien à la surface, et il est stable pour des valeurs de pH correspondant aux conditions naturelles. Bien que ne faisant pas partie des métaux nobles, l'aluminium est résistant à la corrosion.

Généralisation :



Un métal est dit résistant à la corrosion par **passivation** si, dans les conditions du milieu naturel, un oxyde solide est capable de former une couche résistante à la surface du métal.

R

La passivation relève donc du « coup de chance » : tous les métaux n'ont pas un oxyde stable pour des pH voisins de 7, et même si celui-ci existe il n'est pas garanti qu'il soit suffisamment résistant pour protéger le métal.

Remarque culturelle :

En pratique, peu de métaux purs se passivent réellement. C'est l'une des raisons de l'utilisation d'alliages : ajouter un hétéroélément au métal peut permettre une passivation plus facile et/ou plus robuste en surface du métal.

L'espèce passivante peut parfois être plus complexe qu'un simple oxyde. Ainsi, le zinc résiste à la corrosion par passivation (d'où son utilisation en protection du fer par revêtement), mais grâce à la recombinaison de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ avec le CO_2 atmosphérique sous forme d'hydroxycarbonates $Zn(OH)_x(CO_3)_y$, $x + y = 2$, ce qui n'apparaît pas sur le diagramme de corrosion.

I.B - Ce que dit la cinétique : potentiel et courant de corrosion

• Préambule : influence de la passivation sur l'allure des courbes intensité-potentiel

On imagine se placer à $pH = 4$ et, à l'aide d'un montage à trois électrodes, on mesure l'intensité dans une anode de fer en fonction du potentiel qui lui est imposé. On obtient l'allure de la figure 2.

Remarque : pour l'explication qualitative, on néglige ici les surpotentiels à courant nul ... mais il faudrait bien sûr les prendre en compte pour une discussion quantitative.

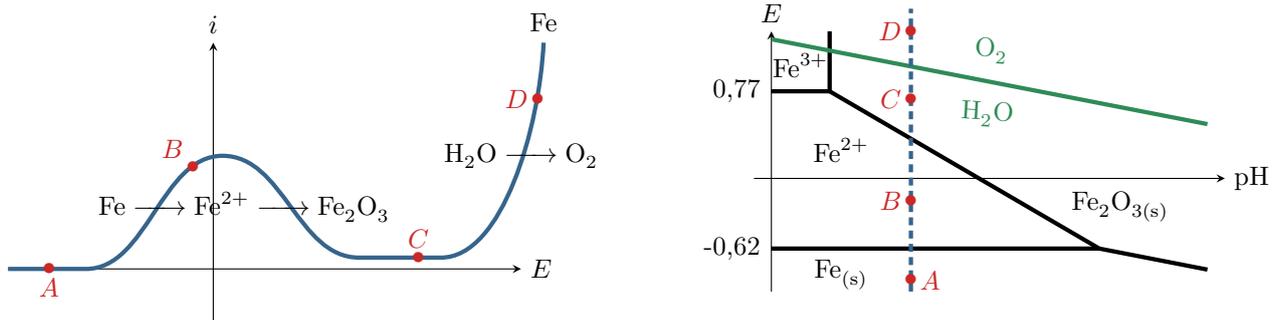


Figure 2 – Allure de la courbe intensité-potentiel du fer à $pH = 4$.

▷ Lorsque le potentiel imposé E se trouve dans le domaine d'immunité du fer : point A

le fer ne s'oxyde pas, le courant mesuré à l'électrode est nul.

Q

Espace 1

▷ Lorsque le potentiel imposé E se trouve dans le domaine de corrosion : point B

allure classique, le courant augmente lorsque le potentiel imposé augmente.

Espace 2

▷ Lorsque le potentiel imposé E se trouve dans le domaine de passivation : point C

Le courant diminue très nettement : le film passivant ralentit fortement le transfert de charge et donc la vitesse de réaction. Il peut aller jusqu'à s'annuler si la passivation est très efficace

Espace 3

▷ Lorsque le potentiel imposé E atteint le mur du solvant : point D

l'intensité augmente très rapidement ... mais ce n'est plus le fer qui est oxydé.

Espace 4

• Potentiel de corrosion

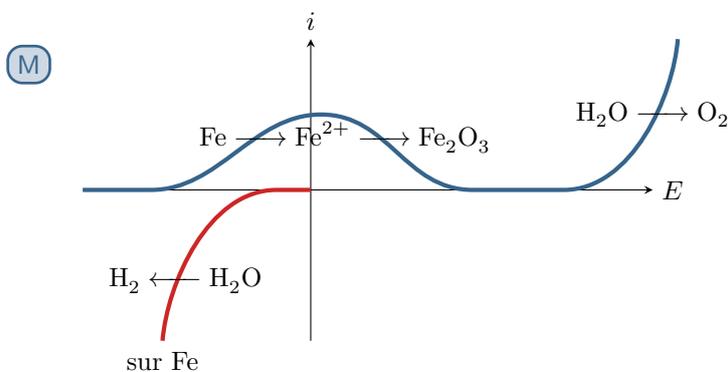
Rappel : lors d'une réaction chimique ayant lieu « localement » par transfert direct d'électrons, c'est-à-dire sans déplacement de charge macroscopique à l'échelle du matériau (piles et électrolyses sont donc exclues), deux conditions doivent être vérifiées :

- ▷ la charge électrique ne peut s'accumuler, donc les électrons sont « produits et consommés à la même vitesse », ce qui impose l'égalité au signe près des courants anodique et cathodique ;
- ▷ le potentiel en un point donné ne peut (évidemment !) prendre qu'une unique valeur, donc il est égal pour les deux couples : on parle alors de **potentiel mixte** ou **potentiel de corrosion** dans ce contexte.
 - ↪ s'il existe un potentiel mixte donnant des courants non nuls (**courant de corrosion**), alors la réaction a lieu ;
 - ↪ s'il n'existe pas de potentiel mixte, alors la réaction est impossible même si elle serait thermodynamiquement possible : il y a blocage cinétique.

Application 2 : Potentiel de corrosion

Sur les deux diagrammes intensité-potentiel ci-dessous, positionner l'éventuel potentiel de corrosion pour le fer, le zinc pur et le zinc impur. En déduire si ces métaux sont corrodables.

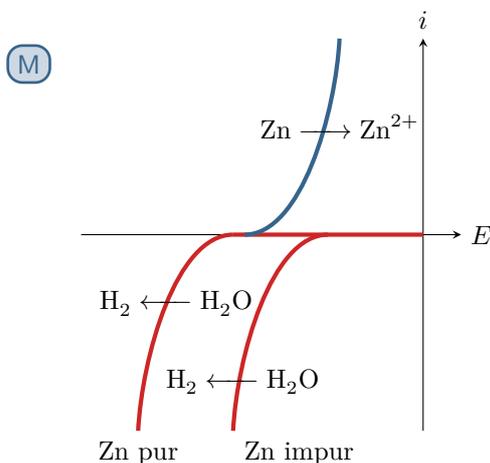
Exemple du fer :



La cinétique confirme la thermo : dessiner le potentiel mixte et le courant de corrosion sur la courbe i-E.

Espace 5

Exemple du zinc



Cas du zinc pur :

Bien que la réaction soit thermodynamiquement possible, le surpotentiel du système $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ sur Zn pur est élevé et il y a blocage cinétique : le zinc est protégé.

Espace 6

Cas du zinc impur :

les impuretés diminuent le surpotentiel, il y a cette fois-ci un potentiel mixte

Espace 7

- ↪ les impuretés rendent le zinc plus sensible à la corrosion : c'est un effet de corrosion différentielle par hétérogénéité du support, étudié au paragraphe II.

• Équation de la réaction de corrosion

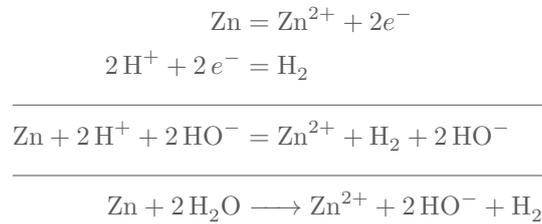
Le milieu naturel est approximativement neutre : contrairement à une réaction en solution, une équation bilan de corrosion ne fait jamais apparaître ni H^+ ni HO^- parmi les réactifs.

En revanche, il est fréquent que HO^- apparaisse parmi les produits : la corrosion a pour effet de basifier le milieu.

Rappel de méthode : pour écrire une équation d'oxydoréduction en milieu basique, commencer par l'écrire avec des H^+ puis les « neutraliser » en ajoutant le même nombre de HO^- du côté des réactifs et des produits.

Application 3 : Équation de corrosion du zinc

Écrire l'équation de corrosion du zinc en milieu neutre. Comment le pH du milieu est-il modifié au voisinage de la zone corrodée ?



Remarque : Le milieu devient donc basique au voisinage du zinc, et un deuxième phénomène chimique peut intervenir : la précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$... ce qui peut mener à la passivation du zinc.

II - Corrosion différentielle par hétérogénéité du support



On appelle **corrosion différentielle** l'oxydation non uniforme d'un métal. La corrosion différentielle se fait par un transfert d'électrons à l'échelle macroscopique au sein du métal.

Une infinité de situation est possible, et conformément au programme on ne considère que le cas limite où le milieu est uniforme, mais le support présente une hétérogénéité.

↪ c'est par exemple le cas au niveau d'une jonction entre deux métaux différents, mais les mêmes phénomènes peuvent apparaître au sein d'un alliage ou en présence d'impuretés.

Exemple : dans une installation de chauffage domestique, la corrosion se manifeste systématiquement au niveau des jonctions entre les tuyaux de chauffage et les radiateurs.

Exemple : considérons une jonction entre du fer et du zinc en solution aqueuse (ce qui correspond au cas d'une anode sacrificielle dont l'intérêt sera discuté au paragraphe III.C). Les deux métaux étant en contact, ils sont au même potentiel : on peut les modéliser par deux électrodes reliées par un fil.

Remarque : par analogie de schématisation (au pont salin près!), on dit parfois qu'ils forment une **micro-pile de corrosion**.

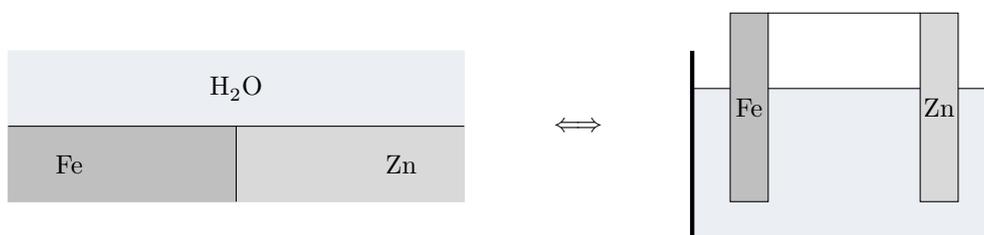
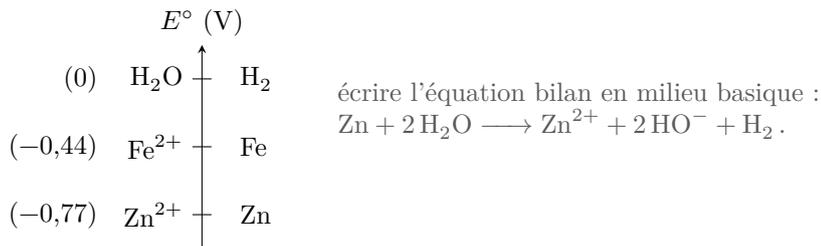


Figure 3 – Micro-pile de corrosion formée par la jonction de deux métaux.

• Aspect thermodynamique

L'eau peut oxyder aussi bien le fer que le zinc : les deux réactions sont en compétition. Hors blocage cinétique éventuel, ce qui n'est pas le cas ici, c'est la réaction la plus favorable du point de vue thermodynamique (plus grande constante d'équilibre = plus grand écart entre potentiels standard) qui a lieu.



Espace 8

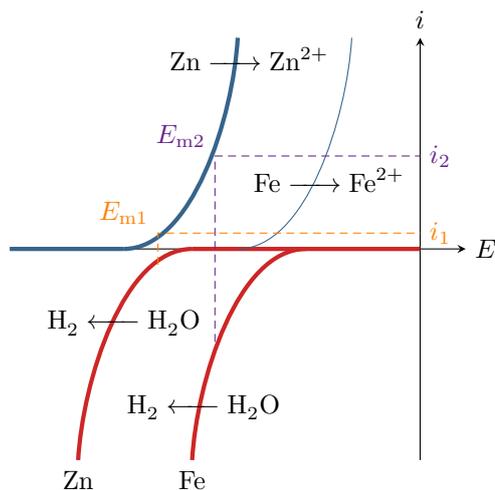
Remarque : on peut retrouver ce résultat en remarquant que si l'eau oxydait le fer, alors les ions Fe^{2+} formés seraient réduits par le zinc ... ce qui aurait pour effet de reformer du fer métallique et de produire des ions Zn^{2+} .

• Aspect cinétique

Comme les deux métaux sont directement en contact électrique l'un avec l'autre, les électrons peuvent facilement se déplacer de l'un à l'autre.

↪ l'oxydation et la réduction n'ont pas forcément lieu au même endroit du système.

La réduction de l'eau pourrait avoir lieu sur les deux électrodes à la fois, mais en pratique, il s'avère que l'une des deux est presque toujours négligeable. On représente donc les courbes intensité-potential séparément, et on ne tient compte que de celle qui donne le courant le plus élevé.



- ▷ E_{m1}, i_1 : potentiel mixte et courant de corrosion dans l'hypothèse d'une réduction de l'eau au niveau du zinc ;
- ▷ E_{m2}, i_2 : potentiel mixte et courant de corrosion dans l'hypothèse d'une réduction de l'eau au niveau du fer.
- ▷ Dans les deux cas, c'est forcément le zinc qui s'oxyde.

Interprétation :

$i_2 \gg i_1$ donc la réduction de l'eau a lieu sur le fer, le potentiel mixte et le courant de corrosion réels sont E_2 et i_2 .

Espace 9

Remarque : la valeur prise par le potentiel mixte confirme d'une part que le fer n'est pas du tout oxydé (courant nul) et d'autre part que la réduction de l'eau ne se fait pas du tout sur le zinc (courant nul également).

• Interprétation microscopique

C'est le zinc qui est oxydé mais la réduction de l'eau se fait au niveau du fer : il y a un déplacement macroscopique des électrons au sein de la jonction. On en déduit le mécanisme de la figure 4.

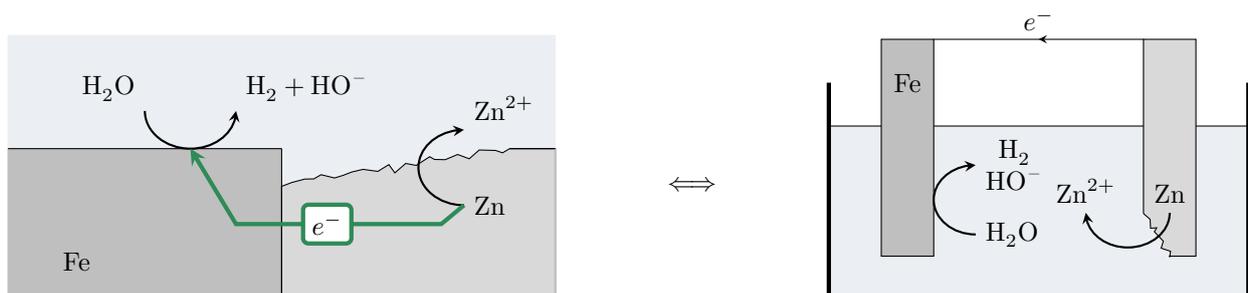


Figure 4 – Mécanisme schématique de la corrosion différentielle par hétérogénéité du support.

III - Protection contre la corrosion

Cette dernière partie s'intéresse aux différents moyens de protection d'un échantillon de fer contre la corrosion. Il n'existe pas de méthode universelle, chaque méthode convient plus ou moins à différents milieux corrodants : un robot d'usinage n'évolue pas dans le même milieu qu'un navire porte-conteneur ou qu'une conduite d'eau enterrée, et doit donc être protégé différemment.

III.A - Revêtement

La protection la plus simple consiste à recouvrir le métal corrodable par un revêtement étanche à l'air et à l'eau. Les peintures anti-rouille (la tour Eiffel est repeinte tous les cinq ou dix ans en fonction des étages) ou les revêtements en plastique déposés sur les grillages entrent dans ce cadre. La durabilité de la protection tient à la qualité du revêtement : si celui-ci s'écaille, est entaillé ou éraflé, le métal se retrouve en contact avec le milieu atmosphérique et peut être attaqué.

Un revêtement métallique peut constituer une solution plus efficace, si le métal constituant le revêtement ne s'oxyde pas lui-même. Le milieu doit permettre au métal du revêtement d'atteindre son domaine d'immunité ou de passivation, ce qui restreint les usages.

En particulier, le **zingage** est une méthode très utilisée. Il consiste à recouvrir la pièce de fer à protéger par une fine couche de zinc. Cette couche est déposée par **galvanisation** (la pièce est plongée dans un bain de zinc fondu) ou par **électrozingage** (dépôt par électrolyse). En cas d'éraflure du revêtement de zinc, on se retrouve dans une situation de type anode sacrificielle (voir paragraphe III.C) et le fer demeure protégé ... mais le revêtement risque de se dégrader rapidement.

III.B - Protection cathodique par courant imposé

Une première méthode consiste à relier l'échantillon à protéger au pôle \ominus d'un générateur de tension, le pôle \oplus étant relié à une anode inerte et peu coûteuse, par exemple en graphite ou en magnésium. Le générateur impose le sens du courant : dans le circuit, les électrons se déplacent du pôle \ominus vers le pôle \oplus du générateur. Ainsi, les électrons arrivent sur la pièce à protéger, qui ne peut donc qu'être le lieu d'une réduction ... et comme les métaux sont des réducteurs, elle est protégée. Elle est très efficace, mais a l'inconvénient d'utiliser un générateur en continu et donc de consommer de l'énergie électrique.

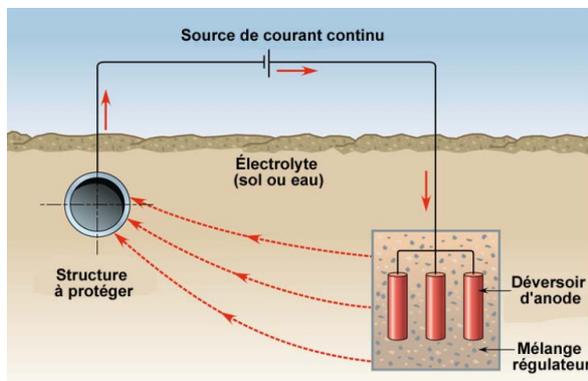


Figure 5 – Protection cathodique par courant imposé. Gauche : schéma de principe du fonctionnement. Droite : conduite d'eau potable.

Cette méthode est ainsi nommée **protection cathodique par courant imposé** car la pièce à protéger joue le rôle de cathode. Pour que la méthode soit efficace, la tension du générateur doit être choisie telle que le potentiel de la pièce de fer se trouve dans son domaine d'immunité.

Les espèces qui sont oxydées et réduites à l'anode et à la cathode sont des espèces présentes dans le milieu naturel : le plus souvent, il s'agit de l'eau dont le système réalise ainsi une électrolyse avec production de dioxygène à l'anode de graphite et de dihydrogène à la cathode métallique.

Parmi les exemples de systèmes utilisant ce type de protection, citons les rails de chemin de fer, certains parcs éoliens offshore, des conduites d'eau potable, etc.

III.C - Anode sacrificielle



La protection par anode sacrificielle consiste à relier électriquement l'échantillon à protéger à un autre métal qui s'oxyde plus facilement. On retrouve alors une situation analogue à la corrosion par hétérogénéité du support, analysée en détails au paragraphe II : le métal le plus facilement corrodable est attaqué et l'autre est protégé. Le métal corrodé forme une anode, qui est consommée pour assurer la protection du métal d'intérêt, d'où le nom d'**anode sacrificielle**.

Comme exemple d'utilisation, citons par exemple la rouille des navires (ou plus généralement de toute pièce métallique immergée en milieu marin), la protection des chauffe-eau domestiques, etc. Les anodes sacrificielles sont directement vissées sur la pièce à protéger. La réduction de l'eau se fait sur toute la surface de fer, qui peut être très grande. La réaction est donc relativement rapide, et les anodes sacrificielles doivent être régulièrement remplacées.



Figure 6 – Protection d'un bateau par anode sacrificielle. Gauche : on distingue plusieurs anodes sacrificielles sur le tour de l'hélice et du gouvernail. Droite : photo d'une anode sacrificielle usagée.