



BLAISE PASCAL
PT 2019-2020

Chapitre 16 – Électrochimie

Corrosion

Au programme

Extrait du programme officiel : partie 6 « Électrochimie », bloc 2 « Phénomènes de corrosion humide ».

Notions et contenus	Capacités exigibles
Transformations spontanées : notion de potentiel mixte.	Positionner un potentiel mixte sur un tracé de courbes intensité-potentiel.
Potentiel de corrosion, intensité de courant de corrosion, densité de courant de corrosion. Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné.	Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion uniforme à l'aide de données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques. Citer des facteurs aggravants de la corrosion.
Corrosion différentielle par hétérogénéité du support ou du milieu.	Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion différentielle faisant intervenir deux métaux à l'aide de courbes intensité-potentiel.
Protection contre la corrosion : revêtement, anode sacrificielle, protection électrochimique par courant imposé.	Exploiter des tracés de courbes intensité-potentiel pour expliquer qualitativement la qualité de la protection par un revêtement métallique et le fonctionnement d'une anode sacrificielle. Mettre en œuvre un protocole illustrant les phénomènes de corrosion et de protection.

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

Au concours

- ▷ Écrit : épreuve de chimie 2015.
- ▷ Oral : rarement.

Plan du cours

I	Corrosion uniforme	2
I.1	Domaine de corrosion	2
I.2	Potentiel et courant de corrosion	4
II	Corrosion différentielle	6
II.1	Hétérogénéité du support : jonction entre métaux	6
II.2	Hétérogénéité du milieu : aération différentielle	7
III	Protection contre la corrosion	9
III.1	Revêtement	9
III.2	Protection par courant imposé	10
III.3	Anode sacrificielle	10



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

↪ il s'agit principalement de réactions avec l'eau (couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) ou le dioxygène (couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$).

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 :

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

***Remarque :** La corrosion est un enjeu économique majeur : il est estimé qu'elle coûte entre 2 et 4% 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, un tiers de la production mondiale de fer ne sert qu'à remplacer du fer corrodé.*

I - Corrosion uniforme



La corrosion est dite **uniforme** lorsque toute la surface du métal est attaquée de la même façon.

La corrosion uniforme nécessite donc que le métal ait une surface parfaitement homogène et que l'environnement à son contact soit lui aussi parfaitement homogène.

↪ la corrosion uniforme joue en pratique un rôle minoritaire, mais elle permet de comprendre les fondamentaux de la chimie du phénomène.

1.1 - Domaine de corrosion

Il est bien connu que certains métaux sont très sensibles à la corrosion, à commencer par le fer, alors que d'autres le sont moins, par exemple le zinc, voire pas du tout, comme l'or ou le platine.

↪ une partie de l'explication réside dans la thermodynamique.

• Exemple de l'or

Potentiel standard du couple Au^{3+}/Au : 1,52 V

Espace 1



Un métal est dit **noble** s'il résiste naturellement à la corrosion par l'eau et le dioxygène.

↪ la noblesse d'un métal est due à la valeur élevée du potentiel standard du couple cation/métal, souvent renforcé par un blocage cinétique de la réaction d'oxydation.

En pratique, seuls huit métaux sont traditionnellement considérés comme 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).

• Diagramme de corrosion



On appelle **diagramme de corrosion** d'un élément chimique son diagramme potentiel-pH tracé dans les conditions de corrosion : faibles concentrations (souvent $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et prise en compte des espèces de plus longue durée de vie (souvent oxydes déshydratés plutôt qu'hydroxydes).



On appelle **domaine d'immunité** du métal la zone du diagramme de corrosion où il est stable. Dans cette zone, il ne peut pas être oxydé.

Le **domaine de corrosion** est la zone où l'élément est stable sous forme de cations solubles.

Le **domaine de passivation** est la zone où l'élément est stable sous forme d'oxyde non métallique.

Pourquoi distinguer domaine de passivation et de corrosion ?

Espace 2

Rappel : deux espèces sont dites **compatibles** lorsqu'il existe une zone de potentiel et de pH pour laquelle elles sont toutes deux prédominantes. Dans ce cas, elles ne réagissent pas (ou peu) lorsqu'elles sont mises en présence : elles sont **stables** en présence l'une de l'autre.

Le diagramme de corrosion indique donc si un métal est « naturellement » stable en présence d'eau.

Remarque : on considère toujours la stabilité du métal en présence d'eau et pas la stabilité de l'eau en présence de métal car celle-ci est toujours renouvelée par l'environnement.

• Exemple d'un métal très corrodable : le fer (figure 1)

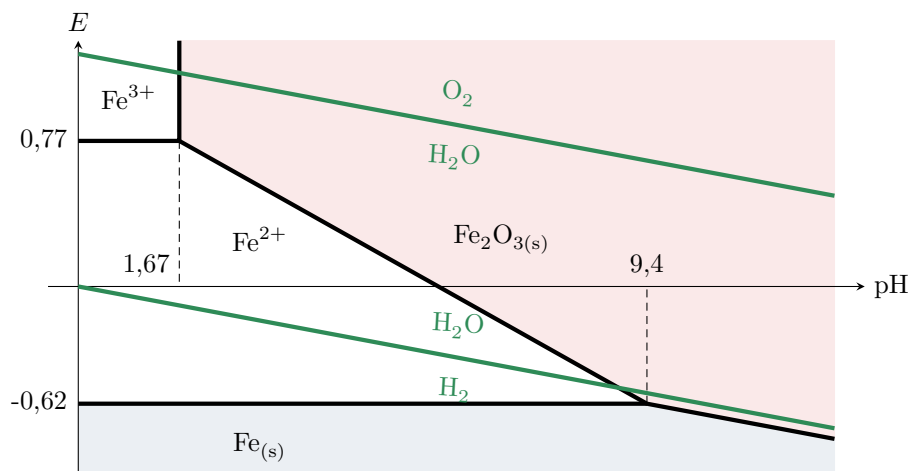


Figure 1 – Diagramme de corrosion du fer. Comme les habituels précipités d'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se déshydratent rapidement, ils n'apparaissent pas dans le diagramme de corrosion : on leur préfère l'oxyde de fer, qui est l'une des formes de la rouille.

Espace 3

• Exemple d'un métal résistant à la corrosion : le zinc (figure 2)

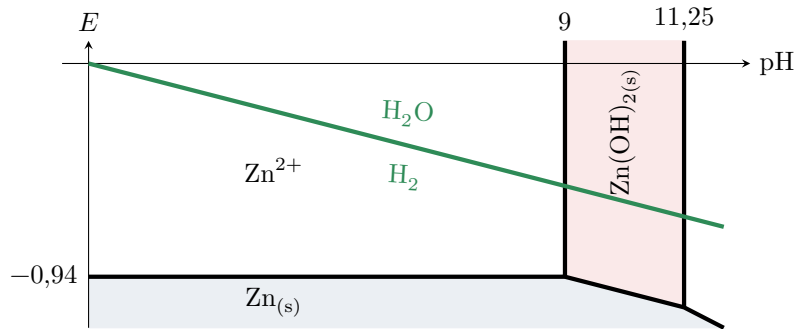


Figure 2 – Diagramme de corrosion du zinc. L'hydroxyde de zinc étant suffisamment stable, c'est lui qui est considéré dans ce diagramme.

Espace 4

↪ la thermodynamique ne peut expliquer seule la différence de résistance à la corrosion du zinc et du fer : il faut aller chercher l'explication du côté de la cinétique.

1.2 - Potentiel et courant de corrosion

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

Exemple : courbe intensité potentiel anodique du fer, figure 3.

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.

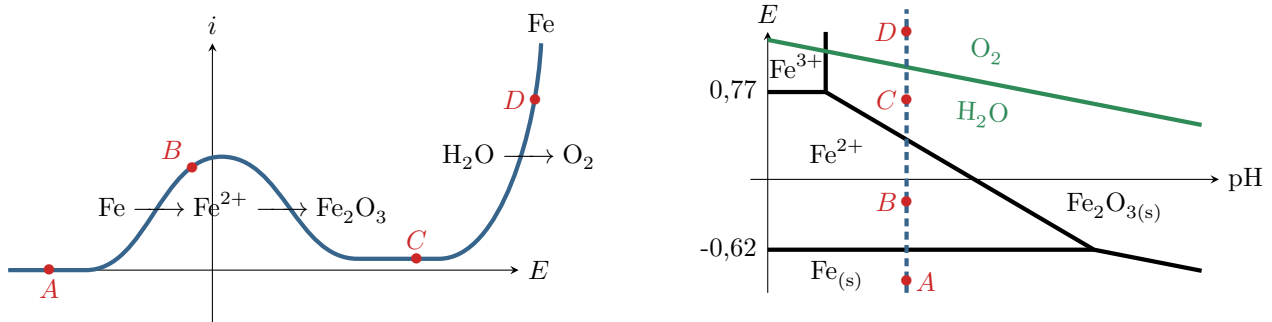


Figure 3 – Allure de la courbe intensité-potentiel du fer à pH = 4.

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

Espace 5

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

Espace 6

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

Espace 7

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

Espace 8

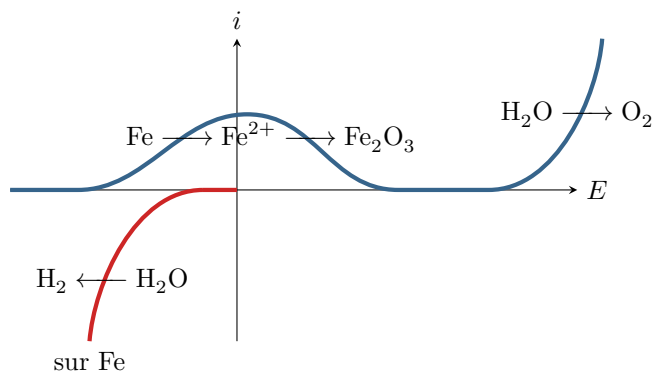
Remarque : il faut également prendre en compte les éventuelles surtensions pour interpréter quantitativement les valeurs de potentiel pour lesquelles on observe les changements de comportement.

• **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 :

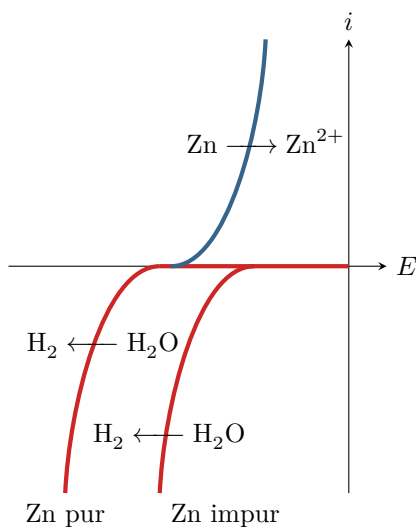
- ▷ la charge électrique ne peut s'accumuler, donc les électrons sont « produits et consommés à la même vitesse », ce qui impose l'égalité au signe près des courants anodique et cathodique ;
- ▷ le potentiel en un point donné ne peut (évidemment !) prendre qu'une unique valeur, donc il est égal pour 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.

• **Exemple du fer**



Espace 9

• **Exemple du zinc**



Cas du zinc pur :

Cas du zinc impur :

Espace 10

Espace 11

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. Il est fréquent que HO^- apparaisse parmi les produits : la corrosion a pour effet de rendre le milieu basique.

Espace 12

Le milieu devient donc basique au voisinage du zinc, et un deuxième phénomène chimique intervient : la précipitation de $Zn(OH)_2$. Si l'environnement est tel qu'on se trouve dans son domaine de stabilité, le zinc est alors passivé et la réaction s'arrête.

Remarque : Un mécanisme analogue a lieu lors de la corrosion du fer, mais l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$ ne permet pas une passivation efficace.

II - Corrosion différentielle

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.

II.1 - Hétérogénéité du support : jonction entre métaux

Cas limite : 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, il est bien connu que la corrosion se manifeste au niveau des jonctions entre les tuyaux de chauffage et les radiateurs.

Modélisation : mise en contact de fer (pour modéliser le radiateur) et de cuivre (pour modéliser le tuyau) en présence d'eau. 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**.

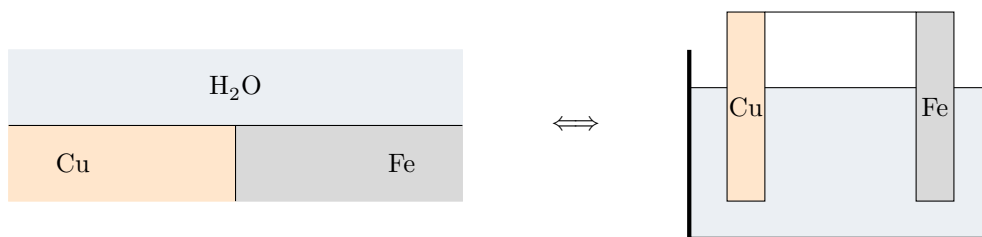
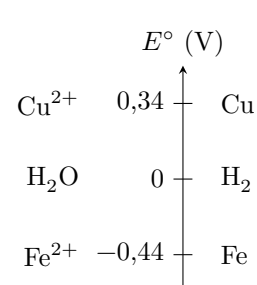


Figure 4 – Micro-pile de corrosion formée par la jonction de deux métaux.

• Aspect thermodynamique

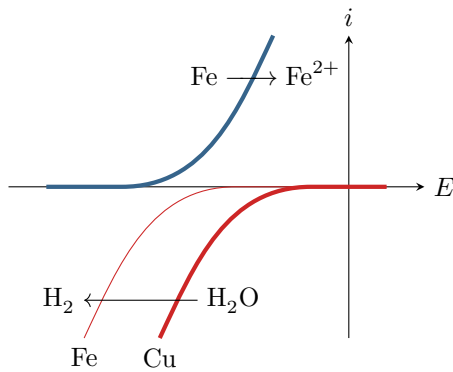


Ici, seul l'un des deux métaux peut être oxydé par l'eau. Hors blocage cinétique, c'est la réaction la plus favorable du point de vue thermodynamique qui a lieu.

Espace 13

• Aspect cinétique

En toute rigueur, la réduction de l'eau pourrait avoir lieu sur les deux électrodes. En pratique, il s'avère qu'elle n'a toujours lieu qu'à une seule électrode : on représente donc les courbes intensité-potential séparées, et on ne tient compte que de celle qui donne le courant le plus élevé.



Espace 14

• Interprétation microscopique

C'est le fer qui est oxydé mais la réduction de l'eau se fait au niveau du cuivre : il y a un déplacement des électrons au sein de la jonction. On en déduit le mécanisme de la figure 5.

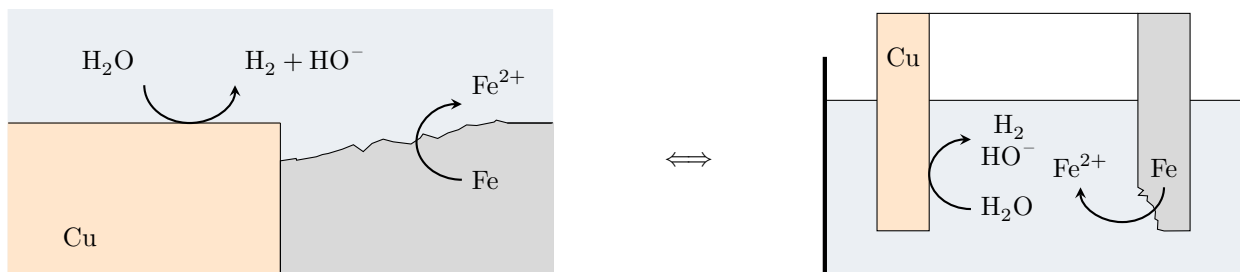


Figure 5 – Mécanisme schématique de la corrosion différentielle par hétérogénéité du support.

II.2 - Hétérogénéité du milieu : aération différentielle

a) Un exemple pour comprendre : pile de concentration

Une **pile de concentration** est formée de deux demi-piles pour lesquelles l'électrode est identique et l'électrolyte est de même nature mais de concentration différente.

Exercice C1 : Pile de concentration

① Cu | Cu²⁺ + SO₄²⁻ [Cu²⁺] = 1 mol · L⁻¹ || [Cu²⁺] = 10⁻³ mol · L⁻¹ | Cu ②

Les deux demi-piles ci-contre ne diffèrent que par la concentration de l'électrolyte.

- Justifier qu'un tel système ne peut pas être à l'équilibre thermodynamique. Prévoir le sens de circulation des électrons dans le circuit et identifier l'anode et la cathode.
- En déduire l'équation de fonctionnement de la pile.
- En admettant que le couple Cu²⁺/Cu est rapide, représenter les courbes intensité-potential pour les deux demi-piles. Retrouver le fonctionnement du système en supposant la pile court-circuitée.

Donnée : E°(Cu²⁺/Cu) = 0,34 V.

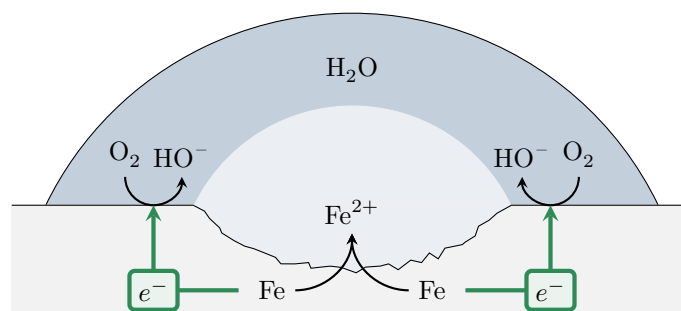
Conclusion de cet exemple :

- ▷ une inhomogénéité de concentration suffit à elle seule à induire un transfert macroscopique d'électrons dans le système et une transformation chimique ;
- ▷ l'oxydant (ici Cu^{2+}) est consommé dans la demi-pile où il est le plus concentré.

b) Aération différentielle

Lorsqu'une goutte d'eau est posée en surface d'un métal ou dans une fissure, la concentration en dioxygène dissous dans l'eau est plus élevée sur la partie de la goutte en contact avec l'air plutôt qu'en contact avec le métal.

↪ analogue à une pile de concentration.



Interprétation :

▷ dans la zone riche en dioxygène (schématisée en bleu foncé) :

Espace 16

▷ dans la zone pauvre en dioxygène (en bleu clair) :

Remarque : une étude purement thermodynamique indiquerait même que le fer devrait s'oxyder en Fe^{3+} plutôt que Fe^{2+} , mais il s'avère que cette dernière réaction est cinétiquement bloquée.

Espace 17

▷ équation bilan :

Espace 18

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 une conduite enterrée, et doit donc être protégé différemment.

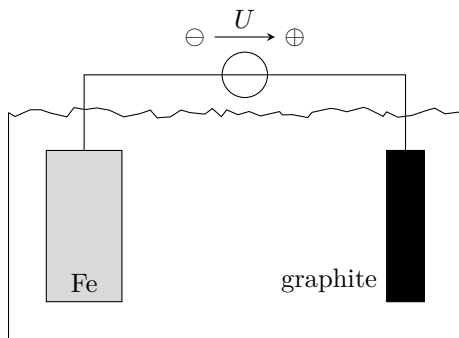
III.1 - Revêtement

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 ou les couches plastiques déposées 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.3) et le fer demeure protégé ... mais le revêtement risque de se dégrader rapidement.

III.2 - Protection 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. 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 de fer, et celle-ci ne peut qu'être le lieu d'une réduction ... et comme le fer est un réducteur il est protégé. Cette méthode est ainsi nommée **protection par courant imposé**. 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.

Cette méthode est utilisée pour protéger des systèmes de petite taille ou des structures qui ne peuvent pas être démontées facilement : plates-formes offshore, réservoirs d'eau, etc. Elle est très efficace, mais a l'inconvénient d'utiliser un générateur en continu et donc de consommer de l'énergie électrique.

III.3 - 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 : 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**.

Ces méthode est très utilisée par exemple pour la protection contre la rouille des navires, et plus généralement de toute pièce métallique immergée en milieu marin. Les anodes sacrificielles sont directement vissées à la coque à protéger.

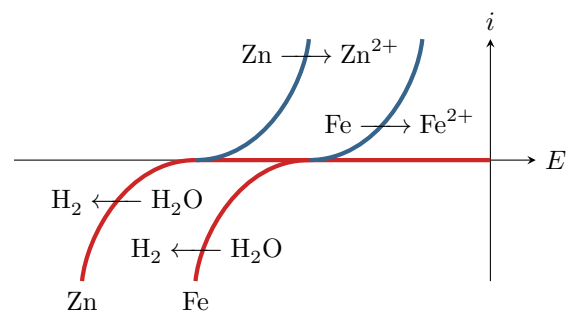


Figure 6 – Protection par anode sacrificielle.

Interprétation à l'aide de courbes intensité-potentiel :

▷ du côté de l'électrode de fer :

Espace 19

▷ du côté de l'électrode de zinc :

Espace 20

Remarque : y a-t-il passivation du zinc ?

Espace 21

Remarque : La réduction de l'eau se fait sur toute la surface de fer, qui peut être très élevée. La réaction est donc rapide, et les anodes sacrificielles doivent être fréquemment remplacées.

Espace 22