



Corrosion humide

Plan du cours

I	Résistance d'un métal à la corrosion	2
I.A	Diagramme de corrosion.	2
I.B	Immunité : métaux nobles	3
I.C	Passivation	3
I.D	Blocage cinétique : potentiel et courant de corrosion	5
II	Corrosion différentielle	7
II.A	Hétérogénéité du support : jonction entre métaux.	7
II.B	Hétérogénéité du milieu : exemple de l'aération différentielle.	9
III	Protection contre la corrosion	11
III.A	Revêtement	11
III.B	Protection cathodique par courant imposé	11
III.C	Anode sacrificielle	11

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.

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.

↪ il s'agit principalement de réactions en milieu aqueux aéré, c'est-à-dire avec l'eau (couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) ou le dioxygène (couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$).

Remarque culturelle : 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 (d'avant-Covid...). 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.

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.



La corrosion est dite **uniforme** lorsque toute la surface du métal est attaquée de la même façon, et **hétérogène** 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 - Diagramme de corrosion

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).

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.



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.

Pourquoi distinguer domaine de passivation et de corrosion ?

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.

Espace 1

I.B - Immunité : métaux nobles



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.

En pratique, il n'existe que huit métaux nobles : l'or (Au, voir figure 1), l'argent (Ag), le rhodium (Rh), l'osmium (Os), le palladium (Pd), le ruthénium (Ru), l'iridium (Ir) et le platine (Pt).

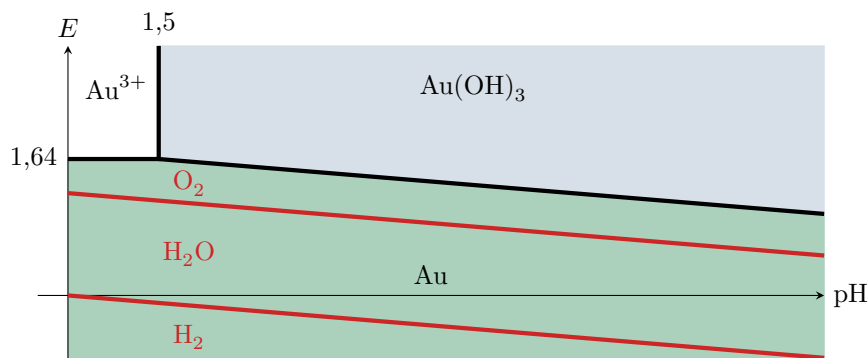


Figure 1 – Diagramme de corrosion de l'or.

I.C - Passivation



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.

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.

• Exemple d'un métal très corrodable : le fer (figure 2)

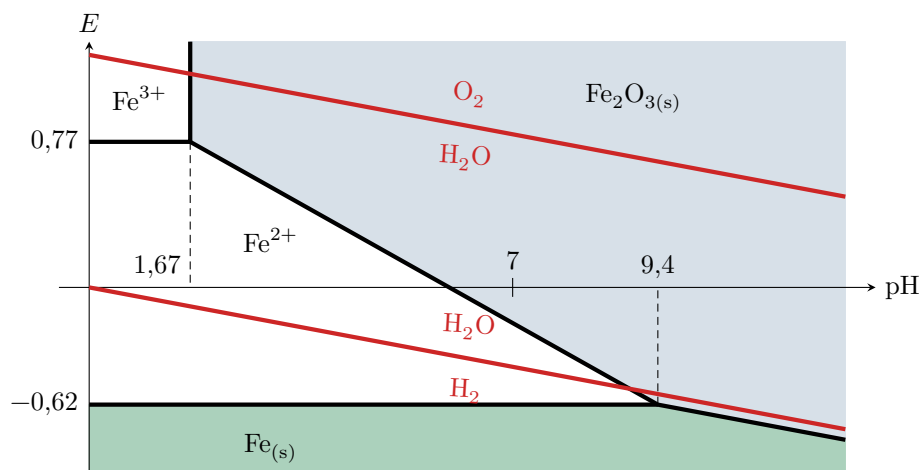


Figure 2 – Diagramme de corrosion du fer.

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.

Espace 2

- Exemple d'un métal résistant à la corrosion : l'aluminium (figure 3)

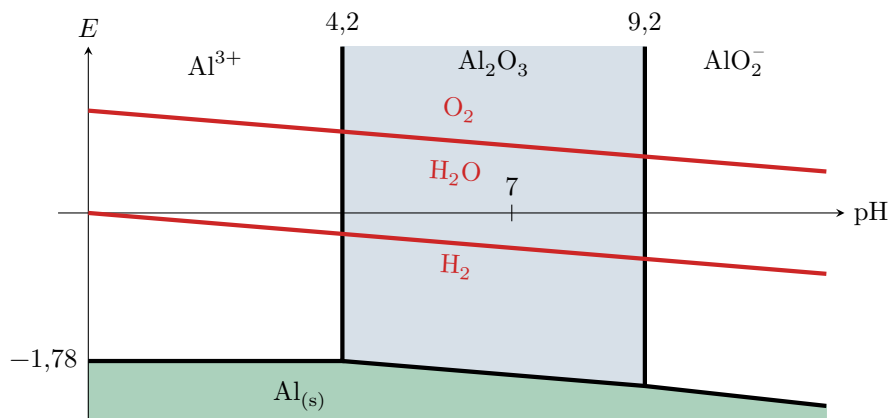


Figure 3 – Diagramme de corrosion de l'aluminium.

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.

Espace 3

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.D - Blocage cinétique : 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 4.

On imagine se placer à $\text{pH} = 4$ 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.

Remarque : pour l'explication qualitative, on néglige ici les surtensions à courant nul ... mais il faudrait bien sûr les prendre en compte pour interpréter quantitativement les valeurs de potentiel auxquelles s'observent les changements de comportement.

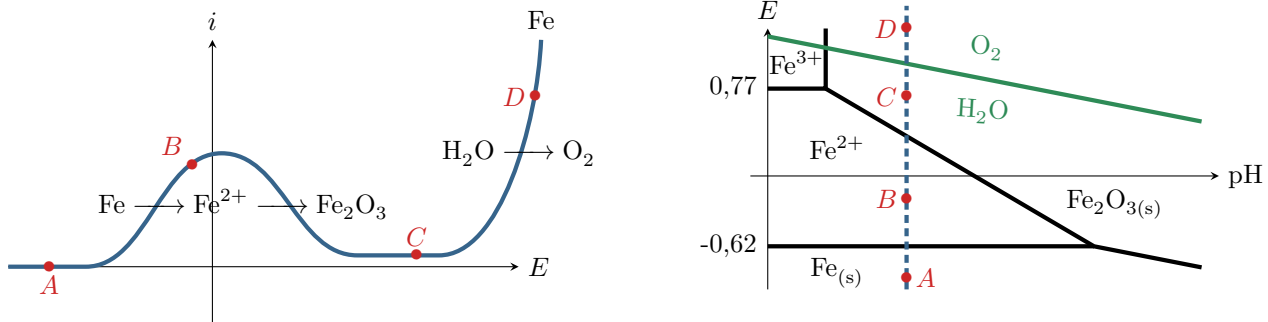


Figure 4 – Allure de la courbe intensité-potentiel du fer à $\text{pH} = 4$.

▷ 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.

Espace 4

▷ 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 5

▷ 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 6

▷ 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 7

• 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 :

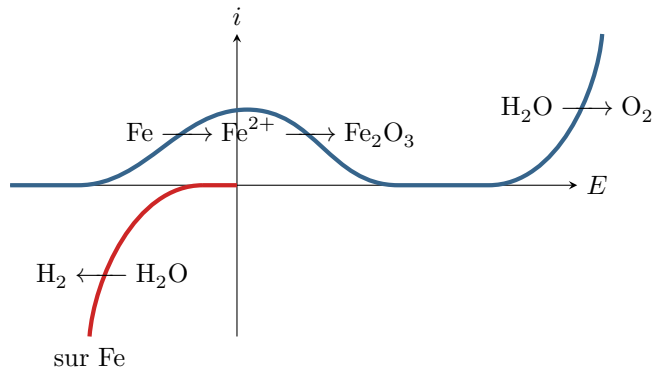
▷ la charge électrique ne peut s'accumuler, donc les électrons sont « produits et consommés à la même vitesse », ce qui impose l'égalité au signe près des courants anodique et cathodique ;

▷ 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.

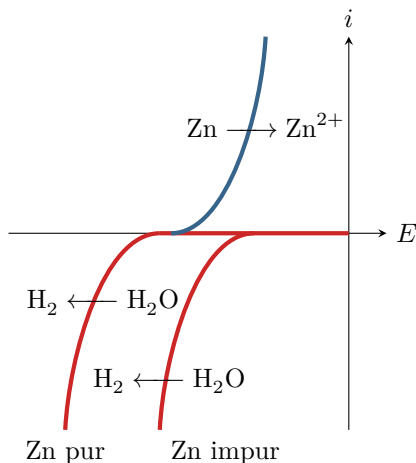
- Exemple du fer



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

Espace 8

- Exemple du zinc



Cas du zinc pur :

Bien que la réaction soit thermodynamiquement possible, la surtension du couple H_2O/H_2 sur Zn pur est élevée et il y a blocage cinétique : le zinc est protégé.

Espace 9

Cas du zinc impur :

les impuretés diminuent la surtension, il y a cette fois-ci un potentiel mixte

Espace 10

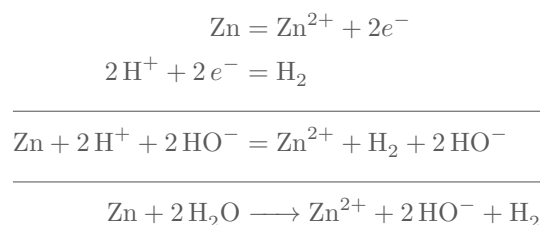
→ les impuretés rendent le zinc plus sensible à la corrosion : c'est un effet de corrosion différentielle par hétérogénéité du support, étudié au paragraphe II.A.

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, le plus simple est de commencer par l'écrire avec des H^+ puis de les « neutraliser » en ajoutant le même nombre de HO^- du côté des réactifs et des produits.



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

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.A - 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, 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**.

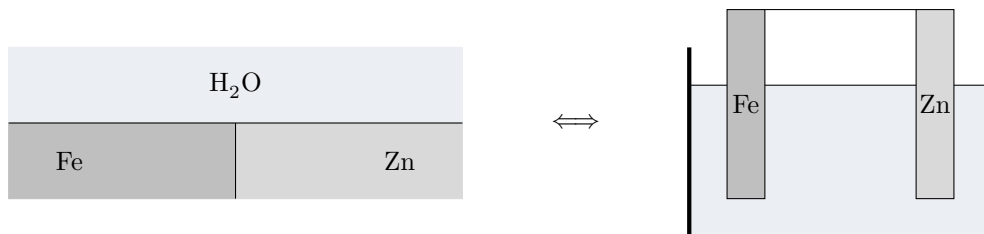
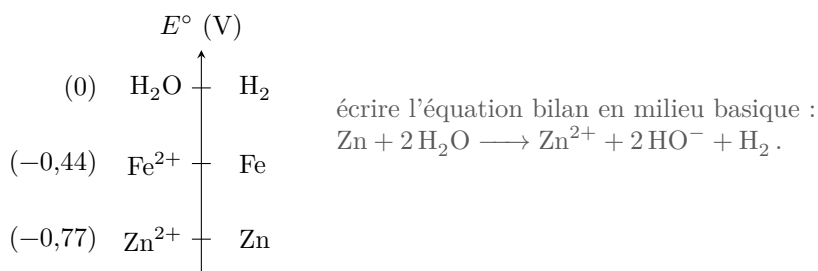


Figure 5 – Micro-pile de corrosion formée par la jonction de deux métaux.

• 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 11

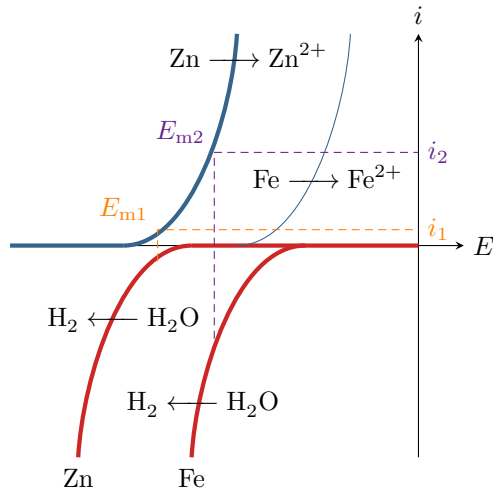
Remarque : on peut retrouver ce résultat en remarquant que si l'eau oxydait le fer, alors les ions Fe^{2+} formés seraient réduits par le zinc ... ce qui aurait pour effet de reformer du fer métallique et de produire des ions Zn^{2+} .

• 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 toujours négligeable. On représente donc les courbes intensité-potentiel 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 12

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 6. compléter les e-

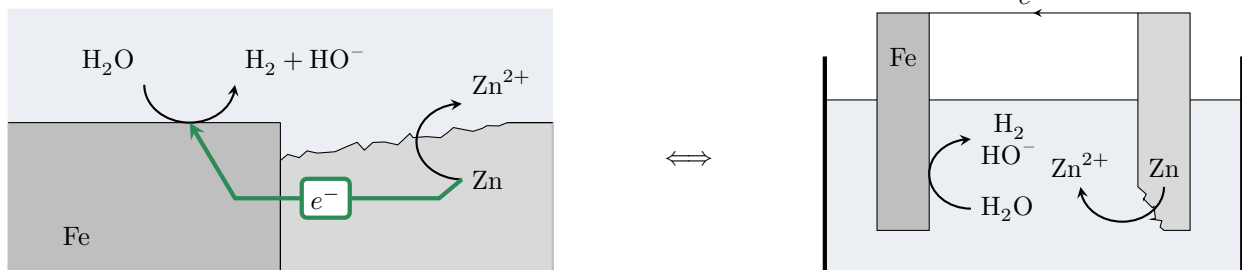


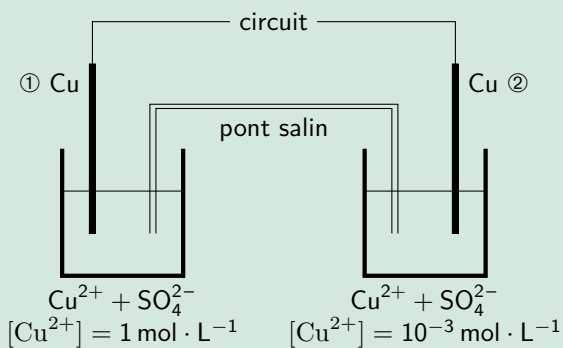
Figure 6 – Mécanisme schématisé de la corrosion différentielle par hétérogénéité du support.

II.B - Hétérogénéité du milieu : exemple de l'aération différentielle

• Un exemple pour comprendre : pile de concentration

Une **pile de concentration** est formée de deux demi-piles pour lesquelles les électrodes sont identiques et les électrolytes de même nature mais de concentration différente.

Application 1 : Pile de concentration



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

1 - 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.

2 - En déduire l'équation de fonctionnement de la pile.

3 - En admettant que le couple Cu^{2+}/Cu est rapide, représenter les courbes intensité-potential pour les deux demi-piles. Retrouver le fonctionnement du système en supposant la pile court-circuitée.

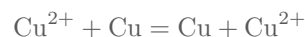
Donnée : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

4 Loi de Nernst :

$$E_{N,1} = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log 1 = 0,34 \text{ V} \neq E_{N,2} = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log 10^{-3} = 0,25 \text{ V}$$

En fonctionnement, le potentiel de l'électrode ① doit diminuer donc consommation de Cu^{2+} et celui de l'électrode ② augmenter, donc production de Cu^{2+} : les électrons vont de l'électrode ② (anode) vers l'électrode ① (cathode).

5 Bizarre :



mais ce n'est pas la même électrode qui est impliquée

6 Tracer deux courbes i-E et montrer l'existence d'un potentiel mixte.

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.

• Aération différentielle, modèle de la goutte d'eau d'Evans

Considérons une goutte d'eau posée en surface d'un métal ou dans une fissure. Le fer commence à se corroder, ce qui appauvrit la goutte d'eau en dioxygène. Sur le pourtour de la goutte, ce dioxygène est renouvelé au contact de l'air, ce qui n'est pas possible au centre de la goutte. Ce faisant, 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.

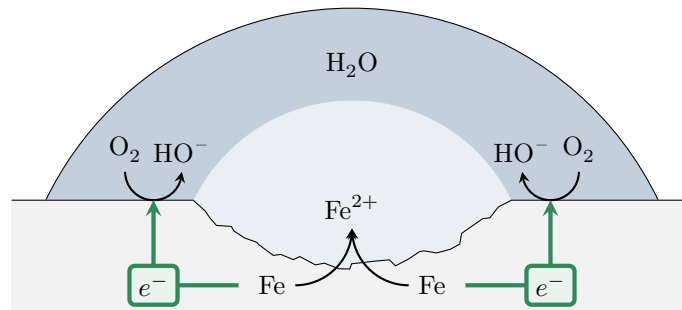


Figure 7 – Mécanisme schématisé de la corrosion par aération différentielle.

Interprétation :

▷ dans la zone riche en dioxygène (schématisée en bleu foncé) : réduction du dioxygène en eau selon la réaction électrochimique



Espace 14

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

Il y a nécessairement oxydation, les deux réducteurs présents étant l'eau (oxydable en O_2 et le fer (oxydable en Fe^{2+}). Compte tenu des potentiels standard ($-0,44\text{ V}$ contre $1,23\text{ V}$) c'est l'oxydation du fer qui a lieu (dessiner un axe et un début de gamma ?)



Espace 15

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.

▷ équation bilan :



Espace 16

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.

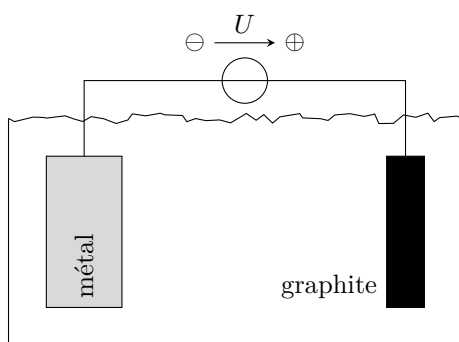
III.A - Revêtement

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 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. 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.

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.

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.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.A : 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**.

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