

Corrosion humide

L'objectif de ce chapitre est de préciser la notion de corrosion et de la prévoir grâce aux diagrammes le fonctionnement de dispositifs mettant $E - \text{pH}$ et $i - E$. On s'intéressera aussi aux moyens de lutter contre ce phénomène.



FIGURE 1 – Corrosion d'une épave de bateau de pêche

En effet, 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.

A. Qu'est-ce que la corrosion humide ?

Définition C7.1 - Corrosion

On appelle **corrosion** l'oxydation d'un métal en cations métalliques par réaction avec des espèces chimiques naturellement présentes dans l'environnement. Cette réaction est nécessairement **spontanée** ($K^\circ \gg 1$) : lors de l'utilisation des courbes $i - E$, on recherchera donc des situations type pile.

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

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.

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 humide est à mettre en opposition à la corrosion sèche, utilisée en métallurgie, dans les hauts-fourneaux.

B. Corrosion uniforme

B.1 Immunité, corrosion et passivation

Les métaux dits nobles ne subissent pas la corrosion dans l'eau : sur un diagramme $E - \text{pH}$, les domaines de stabilité de l'eau et d'immunité du métal possèdent des zones communes. C'est le cas pour l'or par exemple.

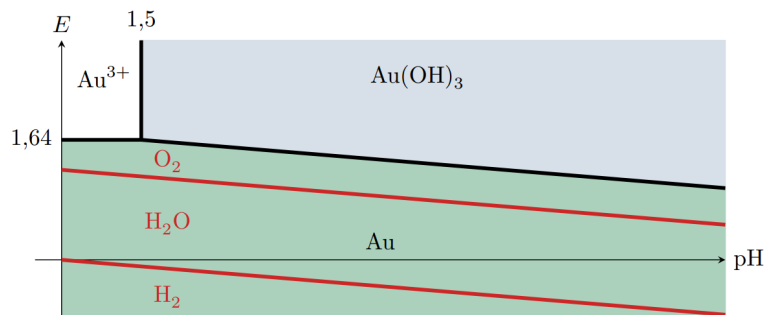


FIGURE 2 – Stabilité de l'or en milieu aqueux

Le fer est un métal qui n'est pas noble : son domaine d'immunité n'est pas commun avec celui de l'eau. Il est donc oxydé. En milieu acide, il est corrodé en ions Fe^{2+} . En milieu plus basique, il est oxydé en Fe_2O_3 , espèce solide : on dit qu'il est passivé.

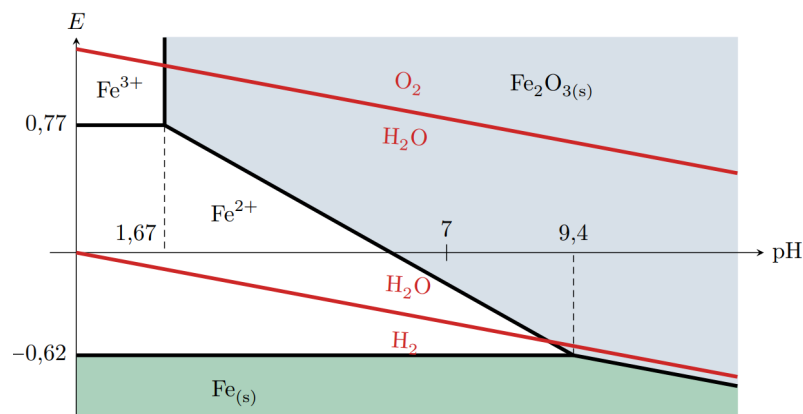


FIGURE 3 – Oxydation du fer en milieu aqueux

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 correctement.

En revanche, l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 est très adhérent au support et permet une très bonne protection de l'aluminium métal dans des conditions naturelles.

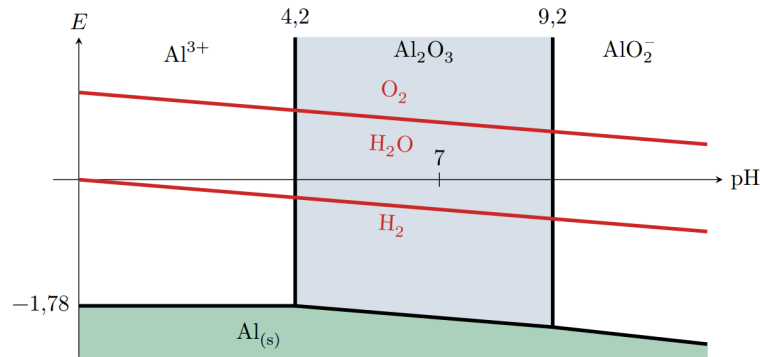


FIGURE 4 – Oxydation de l'aluminium en milieu aqueux

B.2 Corrosion et courbes $i - E$

B.2.1 Influence de la passivation sur les courbes $i - E$

On trace, grâce au montage à trois électrodes, la courbe $i - E$ d'une électrode en fer, à $\text{pH} = 4$. On ne s'intéresse qu'à la partie anodique.

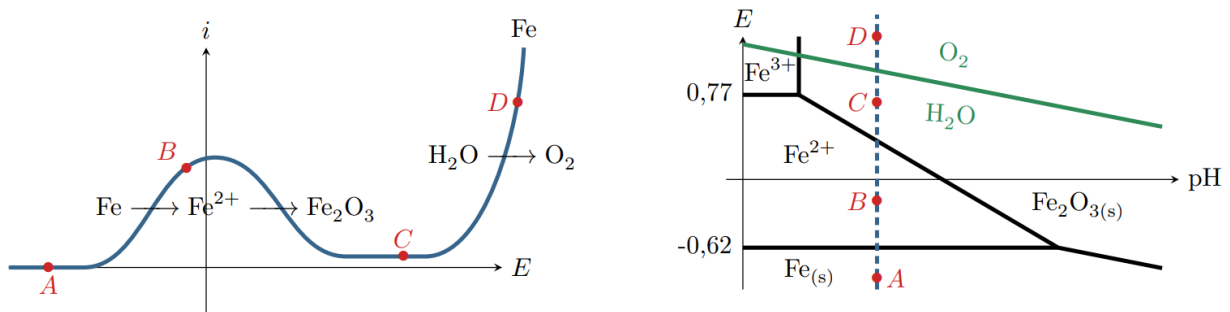


FIGURE 5 – Courbe $i - E$ du fer à $\text{pH} = 4$

B.3 Potentiel et courant de corrosion

Une réaction de corrosion est une réaction d'oxydation. Mais il ne faut pas oublier que nécessairement, une réaction de réduction à lieu en parallèle : en ce sens, sur les courbes $i - E$, on tente de trouver une situation de type "pile" :

- 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 prendre qu'une unique valeur, donc il est égal pour les deux couples : on parle alors de **potentiel mixte** ou **potentiel de corrosion**.
 - si au potentiel de corrosion, le courant est non-nul (**courant de corrosion**), alors la réaction de corrosion a effectivement 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.

• Cas du fer

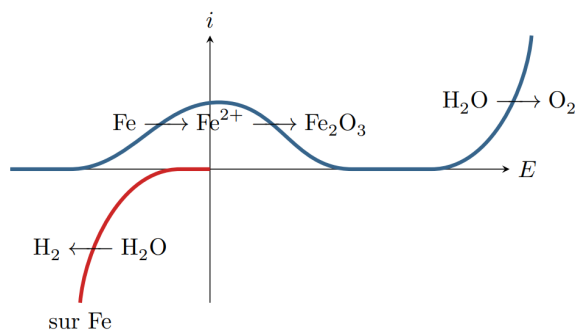


FIGURE 6 – Fer dans l'eau

• Cas du zinc

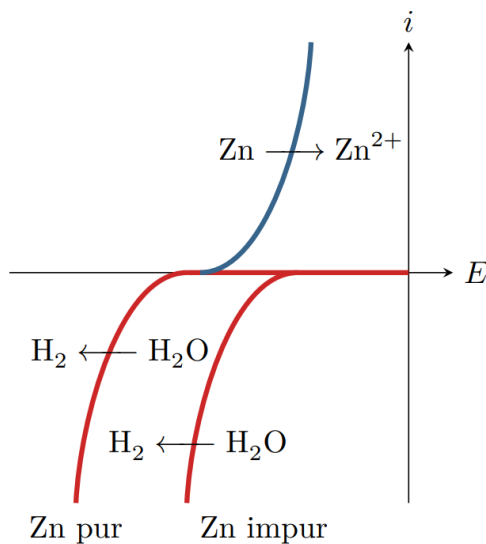


FIGURE 7 – Corrosion du zinc

Remarque

Lors de la corrosion en milieu aqueux, la réduction ayant lieu est celle faisant intervenir un couple de l'eau. Dans le cas d'une eau désaérée (comprendre : qui ne contient plus de O_2 dissous), c'est la réduction de H_2O en H_2 qui a lieu. Si le milieu contient du dioxygène dissous, la réduction qui se produit est celle de O_2 en H_2O .

C. Corrosion différentielle

Définition C7.2 - 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.

C.1 Hétérogénéité du support : cas de la jonction entre deux métaux

On rencontre cette situation 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.

Traisons l'exemple d'une jonction entre deux pièces de fer et de zinc, placée dans l'eau. Les deux métaux sont en contact, ils sont donc au **même potentiel**.

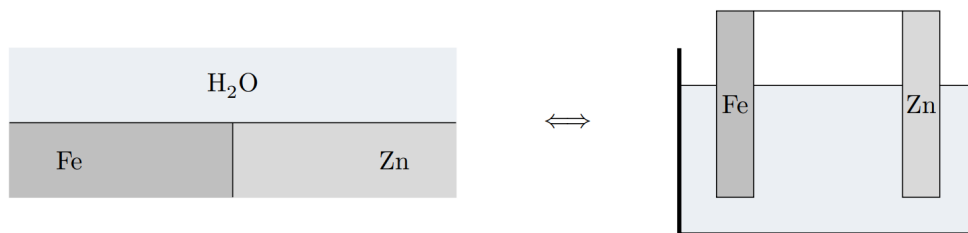


FIGURE 8 – Jonction entre fer et zinc

- Aspect thermodynamique

- Aspect cinétique

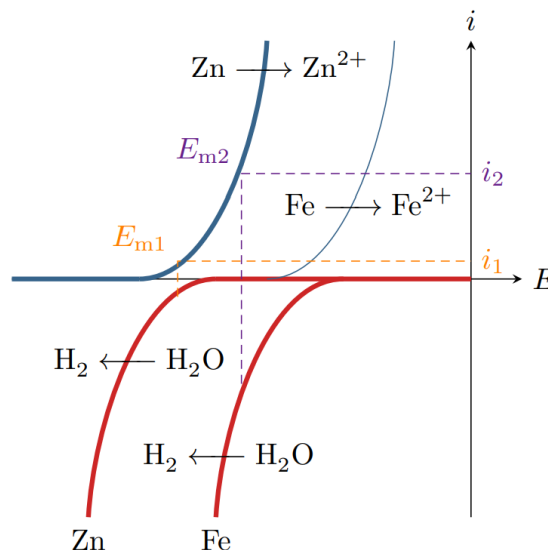


FIGURE 9 – Diagramme $i - E$ du système fer-zinc-eau

- **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.

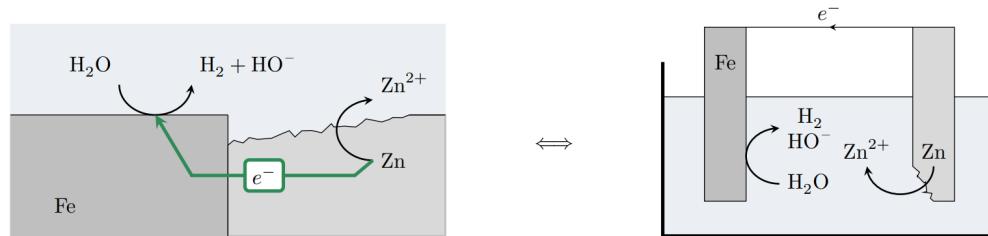


FIGURE 10 – Schématisation de la corrosion différentielle avec hétérogénéité du support

C.2 Hétérogénéité du milieu : 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.

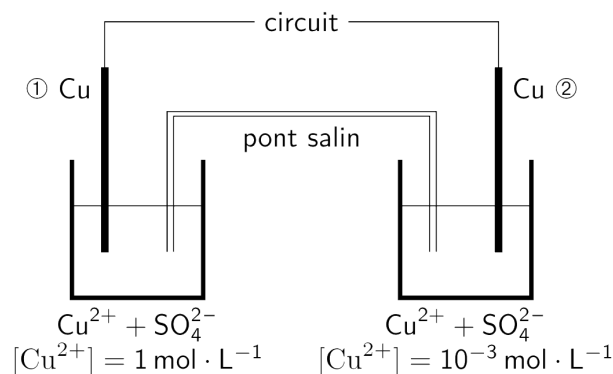


FIGURE 11 – Pile de concentration : hétérogénéité du milieu

Exemple

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-potentiel pour les deux demi-piles. Retrouver le fonctionnement du système en supposant la pile court-circuitée.

On en conclut que :

- 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.

D. 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-container ou qu'une conduite d'eau enterrée, et doit donc être protégé différemment.

D.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 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 et le fer demeure protégé ... mais le revêtement risque de se dégrader rapidement.

D.2 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

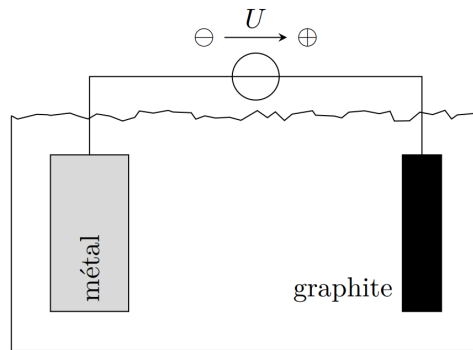


FIGURE 12 – Protection par courant imposé

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.

D.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.



FIGURE 13 – Protection par 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.