

### Corrosion humide

La **corrosion** désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal tend à s'oxyder.

En milieu humide, où une pellicule d'eau recouvre le métal, on parle de **corrosion humide**.

## 1 Transformations spontanées, potentiel mixte

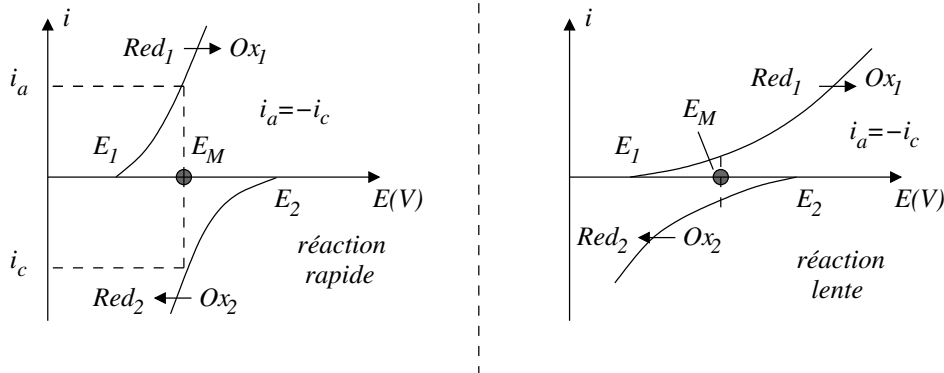
### 1.1 Présentation

On s'intéresse à la situation où le réducteur d'un couple est placé en présence de l'oxydant d'un autre couple.

Une réaction d'oxydoréduction correspond à un échange d'électrons entre le réducteur d'un couple et l'oxydant d'un autre couple. La non-existence d'électrons libres en solution impose que les courants anodique et cathodique soient opposés  $i_a = -i_c$ .

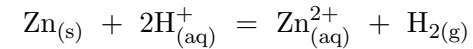
Le potentiel qui assure cette relation est appelé **potentiel mixte**, potentiel commun aux branches des deux courbes intensité-potentiel.

La détermination graphique du potentiel mixte permet de déterminer la valeur des courants et de savoir si la réaction est lente ou rapide.

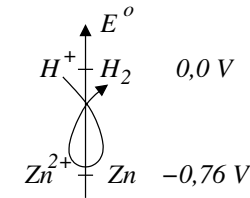


### 1.2 Exemple : action des acides sur les métaux

Considérons l'attaque du métal zinc pur par une solution d'acide chlorhydrique selon la réaction d'équation :



★ Aspect thermodynamique : la valeur des potentiels standard assure que la réaction est totale en milieu acide.



On n'observe pourtant quasiment aucune réaction si le zinc est très pur ; ceci s'explique par un blocage cinétique que l'on peut comprendre à l'aide des courbes intensité-potentiel.

★ Aspect cinétique :

**Figure a** : la réduction des ions  $\text{H}^+$  sur le zinc pur présente une forte surtension cathodique à vide ( $\eta_c^\circ \approx -0,8 \text{ V}$ ), ce qui bloque la réaction.

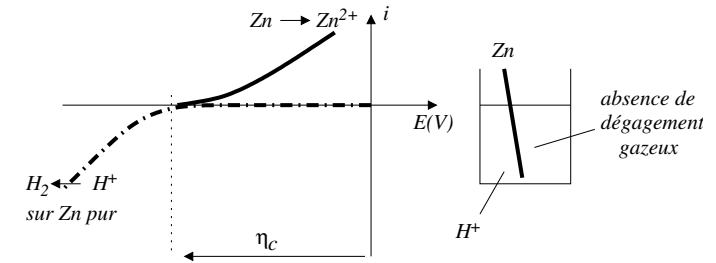


figure a: la réaction n'a pas lieu

**Figure b** : en présence d'un fil de platine qui touche le zinc, le dégagement gazeux de dihydrogène devient abondant. La réduction des ions  $\text{H}^+$  sur le platine constitue un système rapide. Il existe alors un potentiel mixte permettant d'obtenir des valeurs importantes pour les courants anodique et cathodique.

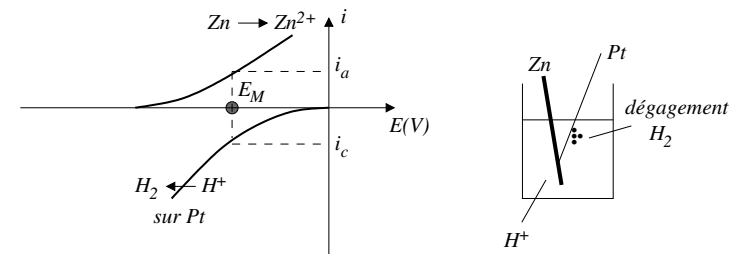
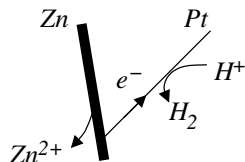


figure b: la réaction a lieu

Les électrons libérés par l'oxydation du zinc solide permettent la réduction des ions  $H^+$  au niveau de la tige de platine.



Les électrodes de platine et de zinc sont en contact, le potentiel mixte est le potentiel commun aux deux plaques.

## 2 Corrosion uniforme

### 2.1 Présentation et conditions d'étude

On parle de **corrosion uniforme** lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de manière uniforme.

La facilité **thermodynamique** de corrosion d'un métal en fonction du  $pH$  s'analyse simplement à l'aide des diagrammes potentiel-pH. Les diagrammes sont tracés dans les conditions suivantes :

- ★ concentration de travail égale à  $1 \mu\text{mol/L}$  pour les espèces en solution,
- ★ dans le cas du fer, l'oxyde de fer (III)  $Fe_2O_3$ , plus stable, apparaît à la place de l'hydroxyde  $Fe(OH)_3$ ; l'oxyde de fer (II)  $FeO$  instable n'est pas pris en compte.

### 2.2 Étude thermodynamique : diagrammes potentiel-pH

Diagramme du zinc

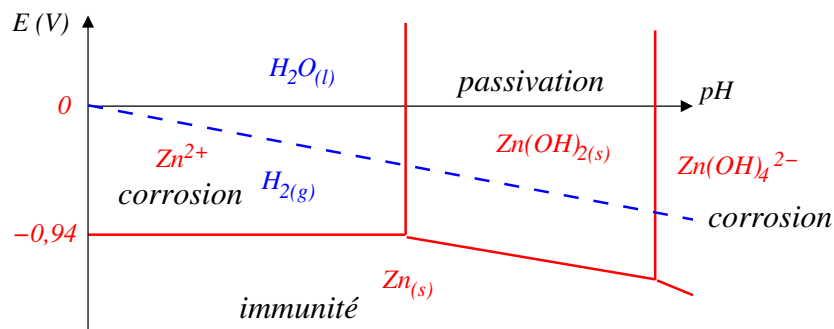
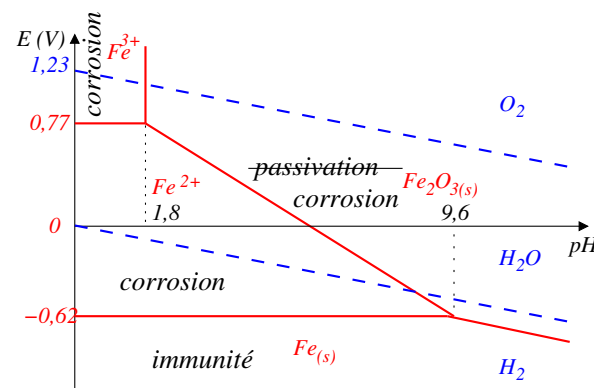


Diagramme du fer



Interprétation

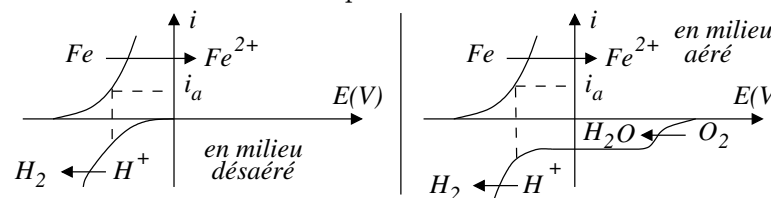
Sur le diagramme potentiel-pH, trois domaines sont en général identifiables :

- ★ Le domaine d'**immunité** où toute attaque du métal est thermodynamiquement impossible car le métal est l'espèce stable dans ce domaine.
- ★ Le domaine de **corrosion** où l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à des espèces solubles ou perméables ce qui permet la poursuite de l'oxydation du métal.
- ★ Le domaine de **passivation** où l'attaque du métal est thermodynamiquement possible mais où l'oxyde solide formé se dépose sur la surface du métal le protégeant d'une corrosion ultérieure.

Remarque : l'oxyde ferrique qui se forme à la surface du fer est perméable et le fer est attaqué en profondeur.

### 2.3 Étude cinétique : courbes intensité-potentiel

La vitesse de corrosion peut être déduite de la connaissance des courbes intensité-potentiel et de la détermination du potentiel mixte.



L'intensité anodique, appelée **intensité de corrosion**, est directement liée à la vitesse de dégradation du métal.

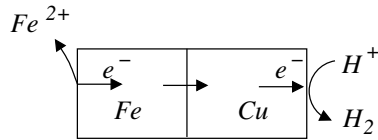
### 3 Corrosion différentielle

Le phénomène de corrosion différentielle se produit en présence d'hétérogénéités.

#### 3.1 Exemple d'une pièce métallique inhomogène

On considère une pièce métallique inhomogène (constituée de deux métaux en contact) plongée dans une solution aqueuse acide désaérée.

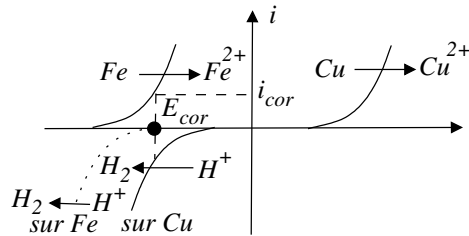
Il apparaît sur la pièce métallique une anode et une cathode nécessairement au même potentiel, les métaux étant en contact électrique.



Le fer constitue l'anode de la pile et se corrode.

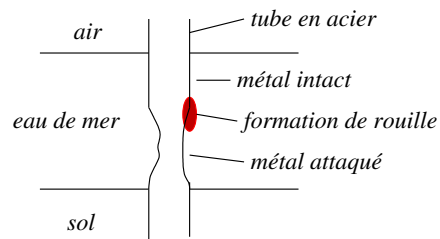
Le cuivre constitue la cathode de la pile. On observe un dégagement de dihydrogène au niveau de ce métal.

L'allure des courbes intensité-potentiel permet d'interpréter les phénomènes observés et leur rapidité.



#### 3.2 Exemple d'un milieu corrosif inhomogène

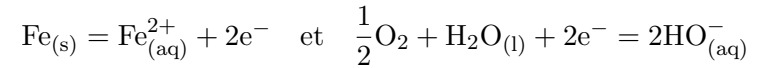
**Expérience** : on considère le cas d'une tige de fer enfoncée dans le sol et recouverte d'eau salée.



#### Interprétation

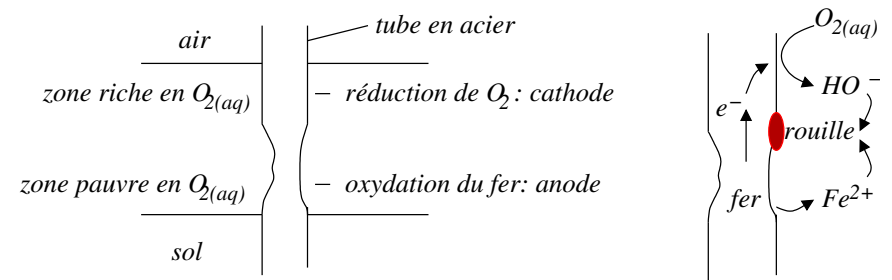
★ La corrosion du fer résulte de l'oxydation du métal par le dioxygène dissous dans l'eau.

★ La zone où le fer est corrodé s'identifie à l'anode, la zone où le dioxygène est réduit s'identifie à la cathode.

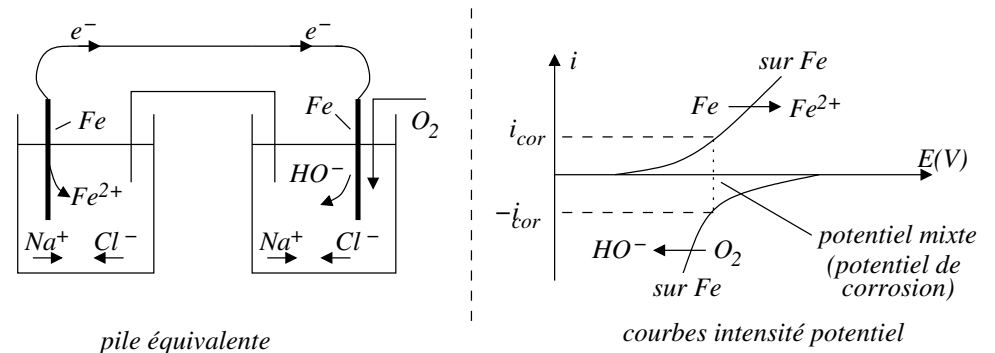


★ La région cathodique est celle où la concentration en dioxygène est la plus forte, la zone anodique celle où cette concentration est la moins forte.

★ Le milieu conducteur permet la circulation des ions et la formation d'hydroxyde de fer (II) qui s'oxyde en hydroxyde de fer (III).



Cette expérience montre que l'oxydation du fer et la réduction du dioxygène ont lieu simultanément, mais en des zones différentes. Par analogie avec une pile, ce type de dispositif est appelé **micropile**.



Très généralement, la corrosion différentielle est associée à un système qui contient des hétérogénéités : gradient de température ou de composition de la solution, contact entre deux métaux différents,...

## 4 Protection contre la corrosion

Nous allons présenter les principales méthodes permettant de protéger le fer contre la corrosion.

### 4.1 Protection par revêtement

#### Protection à l'aide d'un revêtement non métallique

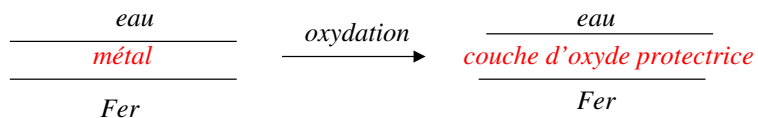
Pour protéger le fer, on l'isole de l'humidité en déposant sur sa surface un revêtement non métallique isolant : peinture, vernis, matière plastique.

Limite du procédé : si la pellicule protectrice est endommagée, la corrosion du fer reprend.

#### Protection à l'aide d'un revêtement métallique

##### Principe

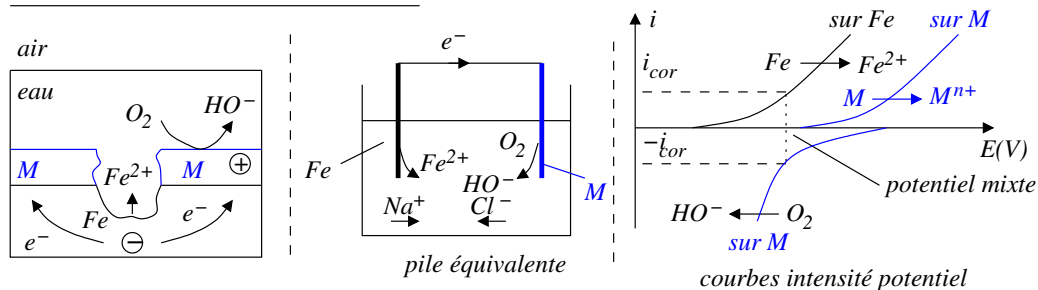
On dépose à la surface du fer, un métal  $M$  résistant mieux à la corrosion. Le milieu oxydant corrode le métal  $M$  mais l'oxyde formé imperméable se dépose à la surface et place le métal dans son domaine de passivation.



##### Choix du métal $M$

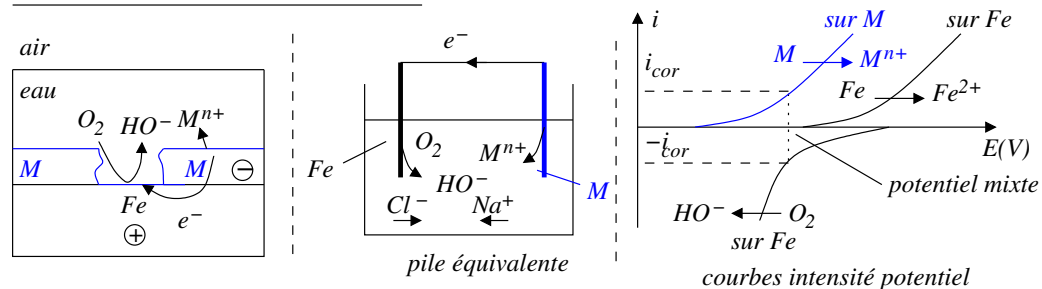
Si le métal  $M$  est mis à nu, le fer est exposé.

#### métal moins réducteur que le fer: le fer est attaqué

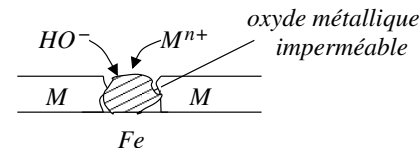


En présence d'un métal moins réducteur, le fer joue le rôle de l'anode et s'oxyde.

#### métal plus réducteur que le fer: le fer est protégé



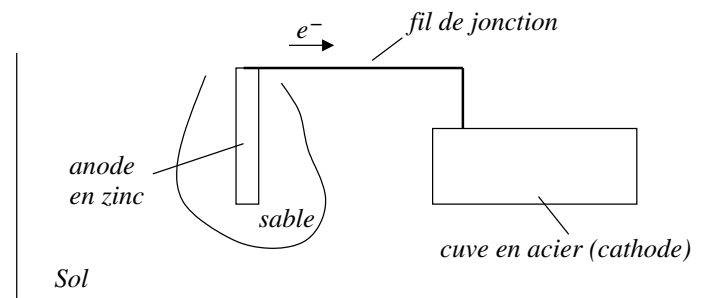
En présence d'un métal plus réducteur, ce métal s'oxyde et l'oxyde formé protège le métal  $M$  (passivation) et colmate la fissure. En pratique, on retient souvent le zinc.



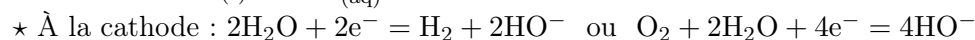
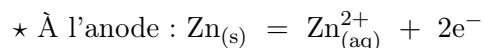
En présence d'un métal plus réducteur, le fer joue le rôle de la cathode et ne subit donc pas le phénomène d'oxydation.

### 4.2 Protection par anode sacrificielle

L'idée est de mettre le fer en contact avec un métal plus réducteur, en pratique le zinc. Ce système constitue une pile dont le zinc, constitue l'anode et le fer, la cathode.



#### Réactions observées :



L'anode se dissout progressivement (d'où le nom d'anode sacrificielle) et le fer est protégé. Cette technique est utilisée pour les coques des bateaux ou les conduites enterrées.

### 4.3 Protection par passivation

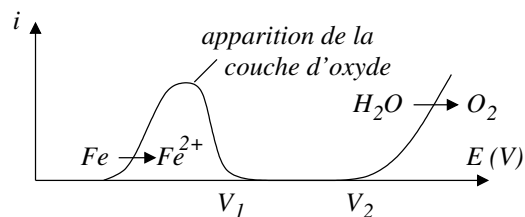
Le recouvrement par un métal plus réducteur est un exemple de passivation.

On peut aussi citer l'exemple de l'acier inoxydable :

→ l'acier ordinaire est un alliage de fer et de carbone. Le carbone améliore les propriétés mécaniques du fer sans réduire sa vulnérabilité à la corrosion,

→ si on ajoute du chrome au fer l'alliage résiste beaucoup mieux à la corrosion grâce à la couche protectrice formée par l'oxyde de chrome.

On présente ci-dessous la passivité d'un acier à 17% en chrome. Le pic de la courbe correspond à la formation du film d'oxyde protecteur. L'alliage est passivé au-dessus du potentiel  $V_1$ . Pour le potentiel  $V_2$  apparaît le dégagement de dioxygène caractéristique de l'oxydation de l'eau.

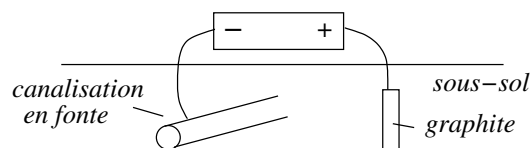


L'inconvénient de cette dernière méthode est bien sûr le coût de l'acier inoxydable réservé à des usages spécifiques.

### 4.4 Protection par courant imposé

**Grâce à une source de tension, on amène le fer dans sa zone d'immunité.**

Le fer joue le rôle de la cathode, une autre électrode (peu onéreuse, par exemple en graphite) jouant le rôle de l'anode.



Cette technique est utilisée pour des ouvrages enterrés ou immergés. Elle nécessite un générateur et donc la consommation d'énergie.

### Capacités exigibles :

→ Positionner qualitativement un potentiel mixte sur un tracé de courbes courant-potential.

→ Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion uniforme à l'aide de données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques.

Citer des facteurs aggravants de la corrosion.

Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion différentielle faisant intervenir deux métaux à l'aide de courbes courant-potential.

→ Exploiter des tracés de courbes courant-potential pour expliquer qualitativement :

- la qualité de la protection par un revêtement métallique,
- le fonctionnement d'une anode sacrificielle.

**Mettre en œuvre un protocole illustrant les phénomènes de corrosion et de protection.**