

Corrosion humide

Définition (Corrosion)

Dans le cadre du programme, on s'intéressera ici à la **corrosion humide**, c'est-à-dire ayant lieu à température ambiante en présence d'eau liquide. En pratique, les métaux à l'air libre peuvent être considérés dans ce cadre, dans la mesure où on peut montrer qu'ils sont fréquemment recouverts d'une fine pellicule d'eau.

Il existe aussi la corrosion sèche, qui a lieu lorsque les oxydants sont sous forme gazeuse.

La corrosion est un phénomène chimique qui pose des problèmes industriels (fragilisation des structures en métal par exemple). On va donc chercher à caractériser ce phénomène grâce aux outils des chapitres précédents, afin de mettre en place des stratégies de protection.

I - Phénomène de corrosion uniforme

Définition (Corrosion uniforme)

I.A - Approche thermodynamique

Rappel : Pour déterminer les réactions thermodynamiquement favorisées, on superpose les diagrammes E-pH des éléments concernés.



Dans le cadre de l'étude de la corrosion, on trace des diagrammes E-pH du métal concerné avec une convention de frontière de 10^{-6} mol/L (considéré comme la limite à partir de laquelle la corrosion commence) et les oxydes (plutôt que les hydroxydes, car on se place sur des temps longs et les hydroxydes finissent par se déshydrater et devenir des oxydes) et le diagramme E-pH de l'eau.

Vocabulaire

On peut diviser le diagramme E -pH de corrosion d'un métal en trois domaines :

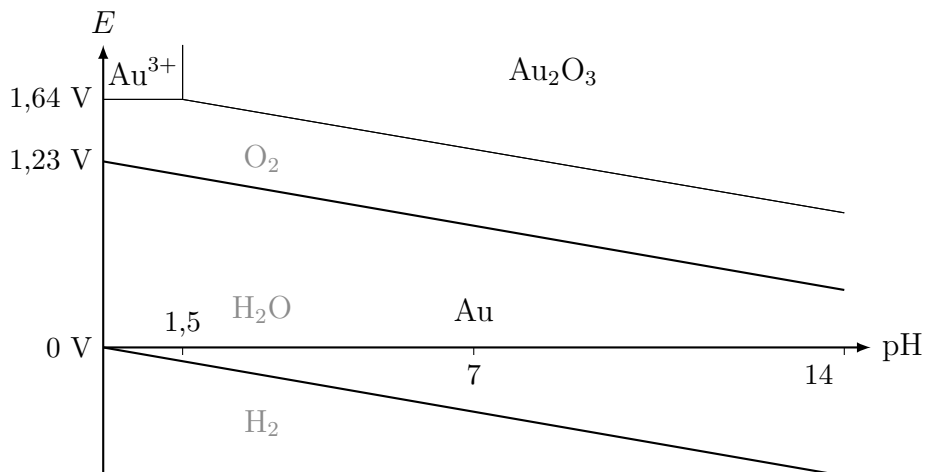
Remarque

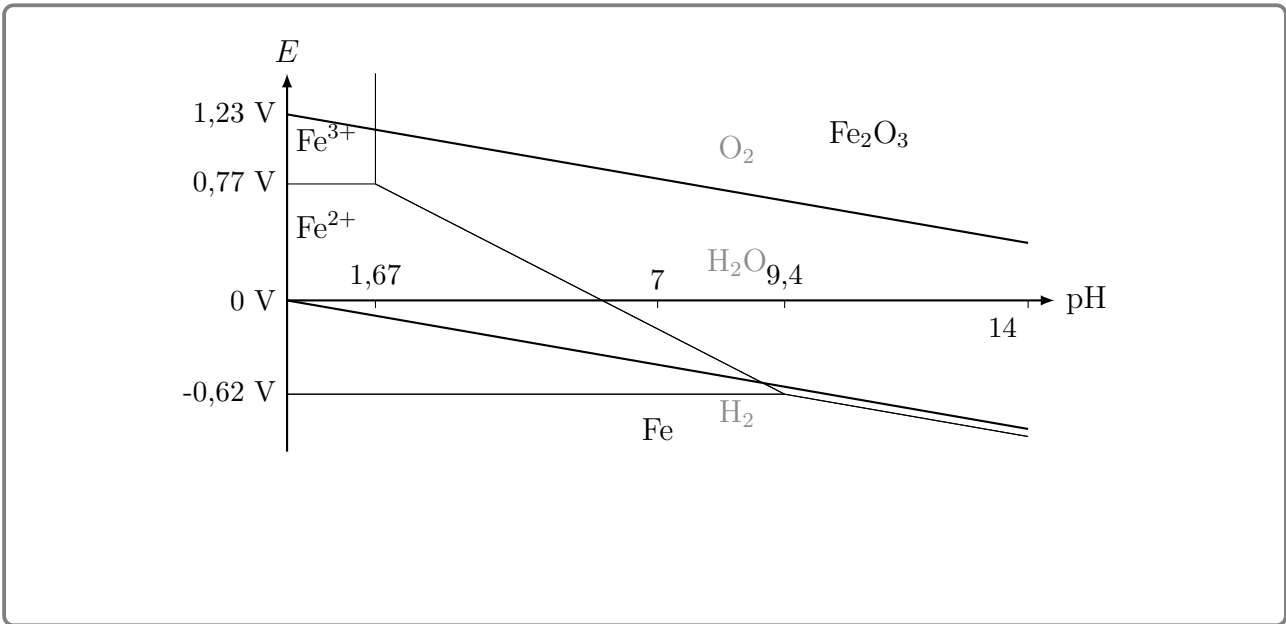
Le domaine de passivation peut être un domaine de protection, mais pas forcément. Cela dépend des propriétés de l'oxyde obtenu par oxydation du métal : si l'oxyde est friable (par exemple la rouille), il ne protège pas le métal, mais s'il adhère bien au métal, (c'est le cas de l'alumine, oxyde de l'aluminium) il peut constituer une couche protectrice entre le métal et l'eau.



Application - Identifier les domaines de passivation, immunité et corrosion

Sur les diagrammes E -pH du fer et de l'or, identifier les domaines de passivation, immunité et corrosion.





I.B - Approche cinétique

Définition (Potentiel de corrosion et courant de corrosion)

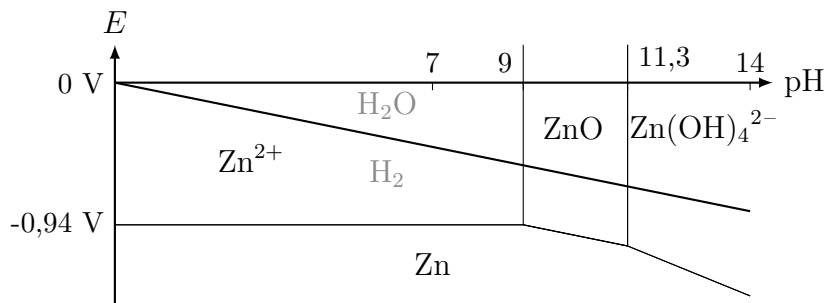
On appelle **potentiel de corrosion** le potentiel auquel sera le système global (métal et solution aqueuse en contact) permettant d'avoir l'égalité des courants anodique et cathodique (en valeur absolue).

Cette valeur de l'intensité, si elle est non nulle, est quant à elle appelée **intensité de corrosion**

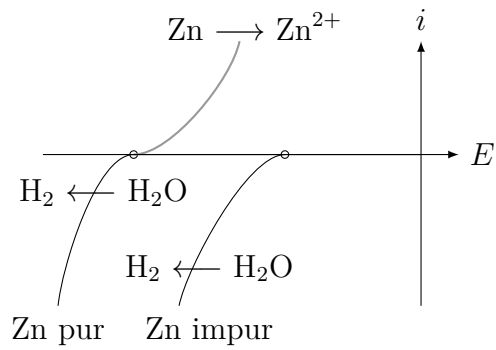


Application - Déterminer un potentiel de corrosion / déterminer si la corrosion est cinétiquement autorisée

On donne ci-dessous le diagramme de corrosion du zinc et la courbe $i(E)$ anodique du zinc et les courbes $i(E)$ cathodiques du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ sur du zinc pur et du zinc impur.



1. D'après le diagramme potentiel-pH, que peut-on dire thermodynamiquement sur la réaction de corrosion du zinc par l'eau ?



1. Quel est le potentiel mixte de cette réaction si le zinc est pur ? Que se passe-t-il en solution ?
2. Tracer l'obtention du potentiel mixte de cette réaction si le zinc est impur. Tracer l'obtention le courant de corrosion.

II - Corrosion différentielle : cas de la corrosion galvanique

Définition (Corrosion différentielle)

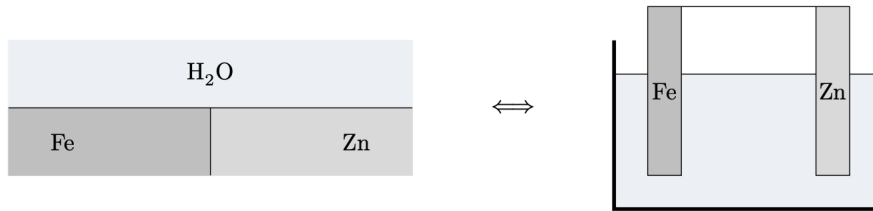
On parle de corrosion différentielle lorsque l'oxydation du métal n'est pas uniforme. Certaines zones subiront préférentiellement l'oxydation par rapport à d'autres.

Il existe de multiples exemples de corrosion différentielle (aération différentielle, état de surface,...) mais le seul exemple au programme est celui de la corrosion galvanique : mise en contact de deux métaux (ça peut être le cas pour une soudure, un alliage, présence d'impuretés,...)

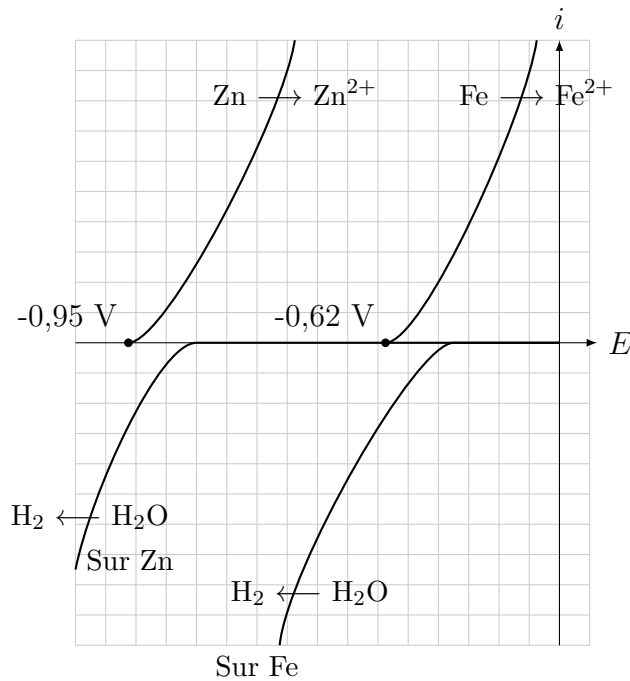


Application - Corrosion galvanique fer-zinc

On étudie la corrosion qui va se produire sur un morceau de fer et de zinc en contact. On peut le schématiser :



On donne les potentiels standard : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,77 \text{ V}$



1. Thermodynamiquement, quelle est la réaction de corrosion la plus favorisée ?
2. En pratique, on constate qu'en présence de fer, le zinc se corrodé plus vite que sans fer, mais la réduction de l'eau a lieu au niveau du fer. Comment l'expliquer à l'aide des courbes i-E fournies ?

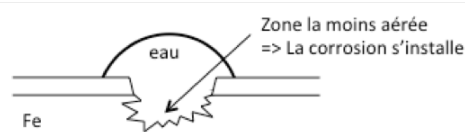
Remarque

On voit que la corrosion galvanique peut accélérer la corrosion si la réduction de l'eau a lieu sur le métal qui n'est pas oxydé. Mais attention, pour savoir en pratique les espèces qui s'oxydent et le lieu de la réduction, il faut utiliser les courbes i-E, ce n'est pas toujours comme dans l'exemple.

III - Protection contre la corrosion

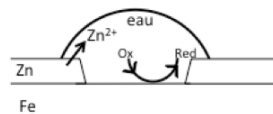
III.A - Protection par revêtement

Revêtement non métallique



- ▷ **Avantage** : peu coûteux
- ▷ **Inconvénient** : dès qu'il y a une rayure, la corrosion s'installe
- ▷ **Exemple d'utilisation** : réservoirs d'eau, avions

Revêtement avec un métal plus réducteur que le métal à protéger



- ▷ **Avantage** : même en cas de rayure, le métal est protégé par le revêtement plus réducteur
- ▷ **Inconvénient** : coûteux et le revêtement va vite être corrodé (corrosion galvanique)
- ▷ **Exemple d'utilisation** : carrosserie des voitures

III.B - Protection électrochimique

Anode sacrificielle

- ▷ **Principe** : corrosion galvanique. On met un métal plus réducteur que le métal à protéger en contact avec ce dernier (sans avoir besoin de tout recouvrir)
- ▷ **Avantage** : moins cher que le revêtement, facilité de remplacement de l'anode sacrifiée
- ▷ **Inconvénient** : l'anode se corrode vite
- ▷ **Exemple d'utilisation** : protection des coques de bateaux

Protection par courant imposé

- ▷ **Principe** : on ajoute une anode inerte et peu coûteuse au pôle + d'un générateur, le métal à protéger au pôle -. On impose un courant d'électrons vers le métal, ce qui empêche son oxydation
- ▷ **Avantage** : pas d'anode à changer (si configuration peu accessible)
- ▷ **Inconvénient** : générateur alimenté en continu
- ▷ **Exemple d'utilisation** : rails de chemin de fer, plateforme offshore, conduites d'eau

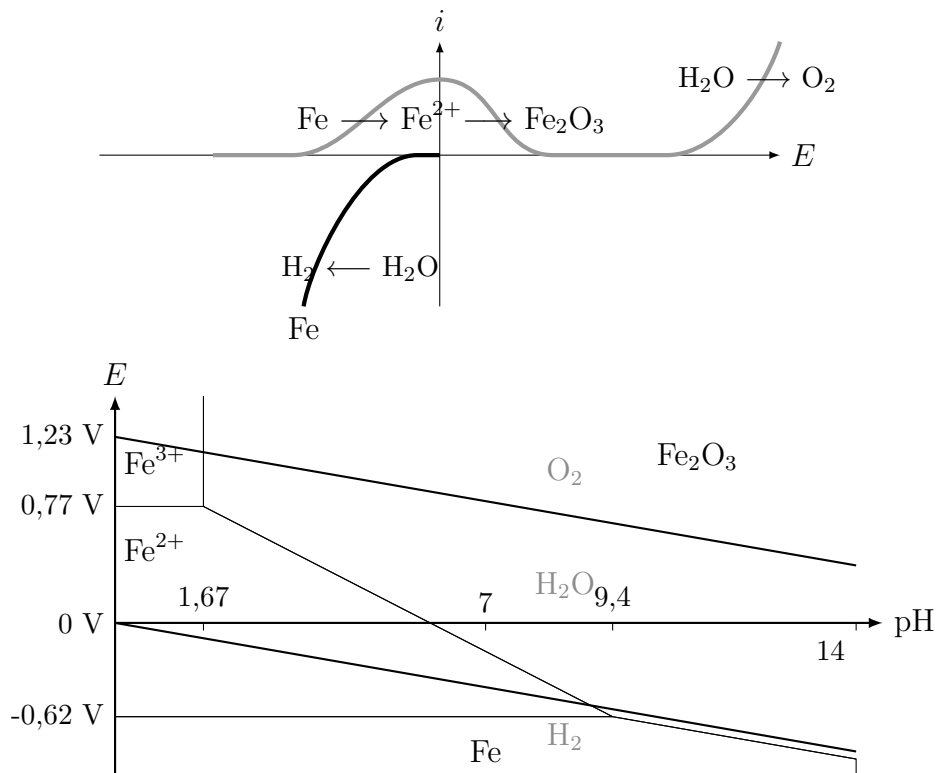
III.C - Protection par passivation

- ▷ **Principe** : on oxyde sciemment le métal pour le recouvrir de son oxyde
- ▷ **Avantage** : rien à faire, et gratuit
- ▷ **Inconvénient** : peu de métaux ont un oxyde qui adhère assez pour le protéger à long terme
- ▷ **Exemple d'utilisation** : souvent pour l'aluminium (dont l'oxyde alumine adhère bien)



Application

On donne ci-dessous la courbe $i(E)$ du fer et la branche cathodique du couple H_2O/H_2 sur du fer, toutes deux tracées à $ph=4$, ainsi que le diagramme E-pH de corrosion du fer.



1. Placer les points *A*, *B*, *C* et *D* sur le diagramme E-pH. Décrire ce qu'il s'y passe.
2. Tracer l'obtention du potentiel de corrosion et du courant de corrosion du fer dans l'eau.