

PHÉNOMÈNES DE CORROSION HUMIDE

Sommaire

I	Présentation de la corrosion	2
I.1	Principe	2
I.2	Les deux principaux modes de corrosion - intérêt d'étude	2
II	Corrosion uniforme en milieu acide ou neutre désaéré, ou en milieu neutre oxygéné : $ox \equiv H^+$ ou O_2	4
II.1	Etude thermodynamique	4
	a - Préliminaire : diagramme potentiel pH de l'eau et condition de corrosion	4
	b - Utilisation des diagrammes E-pH : corrosion, immunité, passivité - Exemple du zinc et du fer	5
II.2	Aspects cinétiques -utilisation des courbes courant-potentiel	7
	a - Potentiel mixte de corrosion	7
	b - Densité de courant de corrosion - vitesse de corrosion	7
	c - Exemples : fer, corrosion - zinc, blocage cinétique	8
	d - Courbe courant-potentiel en domaine de passivité	9
III	Corrosion différentielle	9
III.1	Hétérogénéité du support : corrosion galvanique	9
	a - Aspects thermodynamiques	9
	b - Aspects cinétiques	11
III.2	Hétérogénéité du milieu : Corrosion par aération différentielle (pile Evans)	12
	a - Aspects thermodynamiques	12
	b - Aspects cinétiques	14
IV	Protection contre la corrosion	14
IV.1	Revêtement	14
IV.2	Passivation naturelle	14
IV.3	Anode sacrificielle	14
IV.4	Protection cathodique par courant imposé	15

I Présentation de la corrosion

I.1 Principe

DÉFINITION - (I.1) - 1:

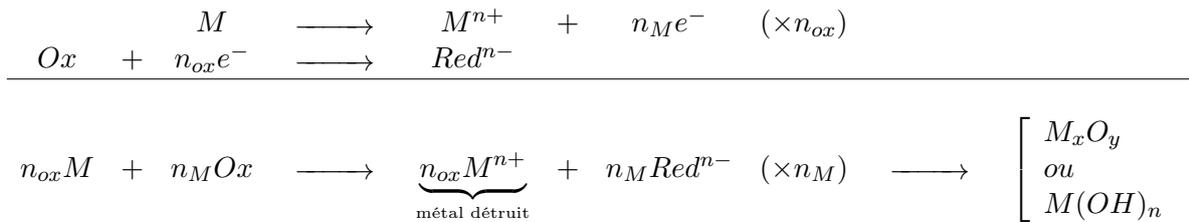
On appelle corrosion d'un métal l'oxydation de ce dernier à l'état :

- d'ions métalliques simples ou complexes
- d'oxydes (souvent perméables)
- d'hydroxydes (souvent imperméables)

→ destruction du métal.

Objet de l'étude : corrosion des métaux en milieux aqueux ou **corrosion humide** : l'oxydant est principalement : $\left[\begin{array}{l} \text{les ions } H^+(H_2O) \text{ de la solution impliqués dans le couple } H^+/H_2 \\ O_2 \text{ dissous en solution impliqué dans le couple } O_2/H_2O \end{array} \right.$

Réaction "type" de corrosion du métal M par l'oxydant Ox : les électrons libérés permettent de réduire l'oxydant Ox responsable de la corrosion de $M \Rightarrow$ **Réaction d'oxydoréduction avec M réducteur**



I.2 Les deux principaux modes de corrosion - intérêt d'étude

On distingue 2 modes de corrosion :

■ **CORROSION UNIFORME**

\Rightarrow MÉTAL CORRODÉ SUR TOUTE SA SURFACE EXPOSÉE À L'OXYDANT DE MANIÈRE UNIFORME



FIGURE VI.1 – Corrosion uniforme du fer

Cette corrosion suppose :

- ◇ homogénéité parfaite de la surface du métal i.e. tous les sites en surface sont équivalents
- ◇ homogénéité parfaite du milieu oxydant
- ◇ pas de circulation d'électrons nécessaire au sein du métal \implies on ne distingue pas de "zone" cathode ou de "zone" anode sur le métal \implies **corrosion dite chimique**

■ CORROSION DIFFÉRENTIELLE

\implies MÉTAL CORRODÉ DE MANIÈRE INHOMOGÈNE PAR L'EXISTENCE DE CONDITIONS DIFFÉRENTES EN 2 ENDROITS SUR LE MÉTAL.

- ◇ Zone de piqure sur un plaque d'acier en milieu aqueux : corrosion d'aération différentielle :

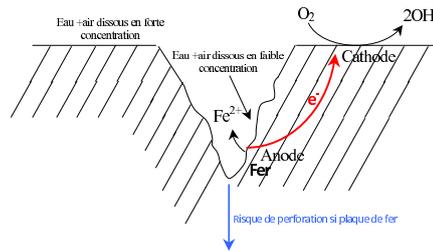


FIGURE VI.2 – Corrosion d'aération différentielle

- ◇ Jonction rivetée entre deux métaux différents : corrosion galvanique

Par exemple une jonction fer-cuivre :

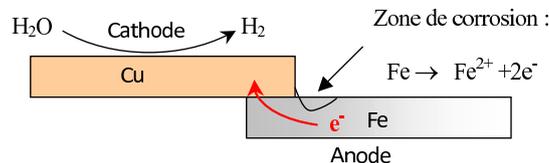


FIGURE VI.3 – Corrosion galvanique (contact de deux métaux différent)

Cette corrosion suppose donc :

- ◇ l'existence d'un gradient de concentration d'oxydant sur le métal
- ◇ **et/ou** l'existence d'une discontinuité de milieu (changement de métal)
- ◇ circulation des électrons au sein du métal pour relier les zones anodique et cathodique \implies on distingue sur le même métal une **zone anode** et une **zone cathode** \implies **corrosion dite électrochimique**

INTÉRÊT D'ÉTUDE : 100 millions de tonnes d'acier perdues par corrosion chaque année \equiv 15% de la production mondiale (5× la production française)

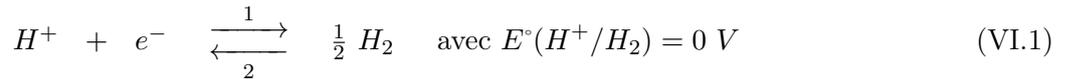
II Corrosion uniforme en milieu acide ou neutre désaéré, ou en milieu neutre oxygéné : $ox \equiv H^+$ ou O_2

II.1 Etude thermodynamique

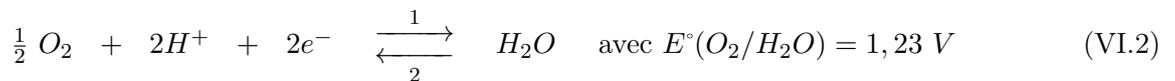
a - Préliminaire : diagramme potentiel pH de l'eau et condition de corrosion

Deux couples sont impliqués dans le cas de l'eau qui possède un caractère ampholyte : $\begin{cases} O_2/H_2O \\ et \\ H_3O^+/H_2 \end{cases}$

Les demi-équations rédox des couples de l'eau sont :



et



L'application de la relation de Nernst est immédiate :

Pour la demi-équation 1, couple H^+/H_2 : $E(H^+/H_2) = 0,06 \times \log_{10} \frac{[H^+]}{\left(\frac{P_{H_2}}{P}\right)^{\frac{1}{2}}}$

CONVENTIONS DE TRACÉ pour les espèces gaz $P = P^0 = 10^5 \text{ Pa}$

$$E(H^+/H_2) = -0,06 \times pH$$

Pour la demi-équation 2, couple O_2/H_2O , la même démarche conduit à :

$$E(O_2/H_2O) = 1,23 - 0,06 \times pH$$

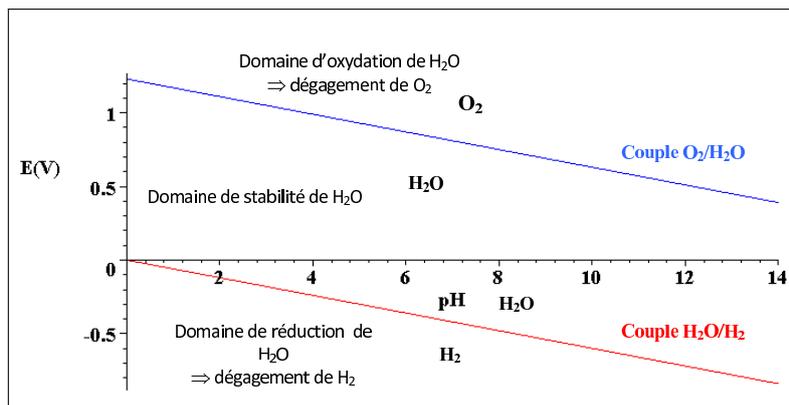


FIGURE VI.4 – Diagramme E-pH de l'eau

RÈGLE DU γ : condition de corrosion de M

Pour observer une thermodynamique favorable de corrosion de M par l'eau on doit se placer dans un domaine tel que $E_{couple\ eau} > E_{M^{n+}/M}$.

Deux cas de figure :

- En milieu aqueux désaéré (pas d' O_2 dissous) \implies possibilité de corrosion par $H^+(H_2O)$
La règle du γ permet de prévoir la disposition requises des couples concernés :

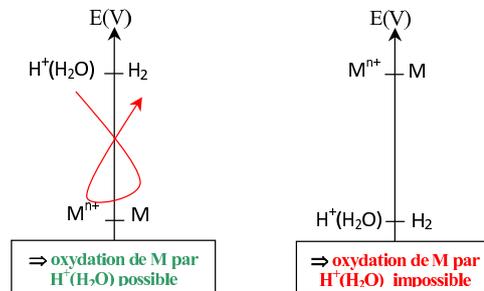


FIGURE VI.5 – Prévion de la corrosion de M par $H^+(H_2O)$

- En milieu aqueux aéré (présence d' O_2 dissous) \implies possibilité de corrosion par O_2
Là-encore, la faisabilité thermodynamique de la réaction est prévisible par le γ :

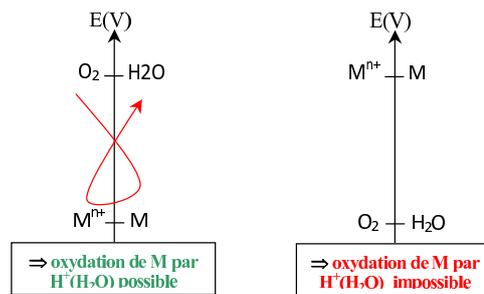


FIGURE VI.6 – Prévion de la corrosion de M par O_2

ATTENTION : on doit comparer les $E(V)$ et non les $E^0(V)$ car les conditions de corrosion sont très éloignées des conditions standard ($pH \neq 0$, et $C \neq C^0 = 1\ mol.L^{-1}$)

CONCLUSION : les potentiels des couples étant la plupart du temps dépendants du pH , on doit vérifier la disposition relative des couples de l'eau et M^{n+}/M sur les diagrammes E-pH pour vérifier si la règle du γ de corrosion est satisfaite.

b - Utilisation des diagrammes E-pH : corrosion, immunité, passivité - Exemple du zinc et du fer

PRÉLIMINAIRE : diagrammes $E - pH$ généralement tracés pour une concentration totale en espèce dissoute $C_{tot} = 10^{-2}\ mol.L^{-1} \implies$ non adapté aux phénomènes de corrosion pour lesquels les concentrations des espèces ioniques de l'élément étudié sont très faibles.

\implies on choisit souvent $C_{tot} = 10^{-6}\ mol.L^{-1}$ comme nouvelle convention

■ EXEMPLE DU ZINC - OXYDATION PAR $H^+(H_2O)$ (MILIEU DÉSAÉRÉ)

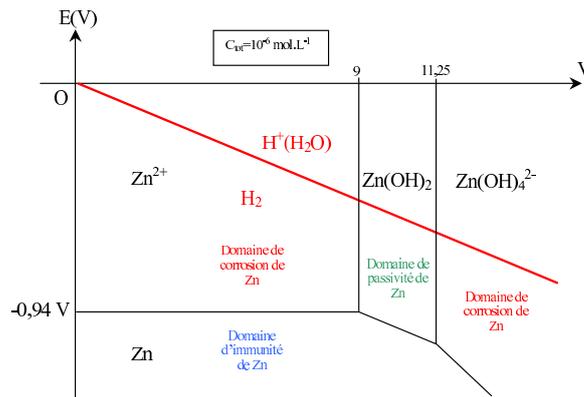
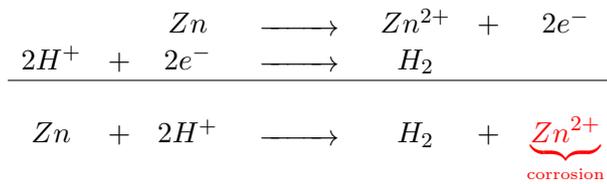


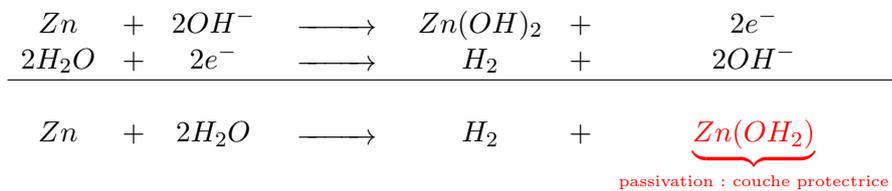
FIGURE VI.7 – Diagramme E-pH du zinc pour $C_{tot} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

INTERPRÉTATION DES DOMAINES SELON LE CRITÈRE THERMODYNAMIQUE :

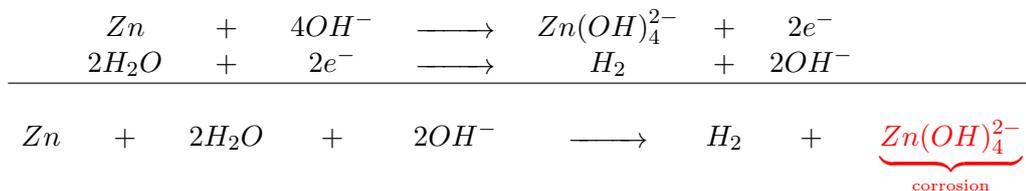
- $0 < pH < 9$: H^+ doit corroder le zinc en ion $Zn^{2+} \Rightarrow$ **domaine de corrosion.**



- $9 < pH < 11,25$: la couche imperméable d'hydroxyde $Zn(OH)_2$ formée en surface du métal par une corrosion initiale le protège par la suite \Rightarrow **domaine de passivité.**



- $pH > 11,25$: l'eau corrode le zinc en ion zincate $Zn(OH)_4^{2-} \Rightarrow$ **domaine de corrosion.**



■ EXEMPLE DU FER - OXYDATION PAR $H^+(H_2O)$ EN MILIEU DÉSAÉRÉ

Le diagramme E-pH du fer pour une concentration totale en espèces dissoute $C_{tot} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ est le suivant :

\Rightarrow la corrosion du fer par H^+ est thermodynamiquement favorisée sauf pour le domaine $pH \in [1,67; 12,5]$ pour lequel le fer passe en domaine de passivité puisqu'il se recouvre d'une couche d'oxyde

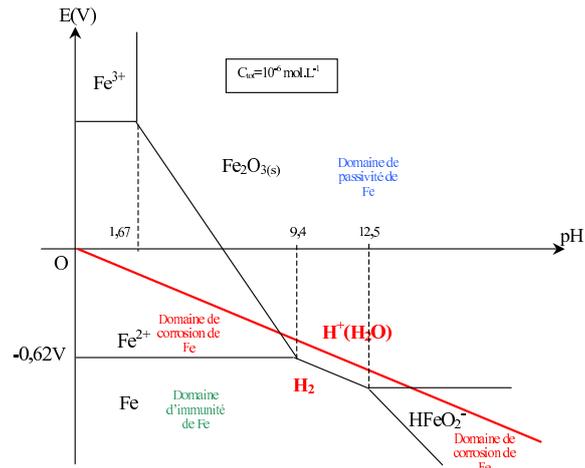


FIGURE VI.8 – Diagramme E-pH du fer pour $C_{tot} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

Fe_2O_3 .

II.2 Aspects cinétiques -utilisation des courbes courant-potentiel

a - Potentiel mixte de corrosion

Dans le cas d'une réaction de corrosion uniforme du métal réducteur M par l'oxydant Ox , il apparaît un **potentiel mixte** (commun aux deux couples) de toute la surface subissant la corrosion :

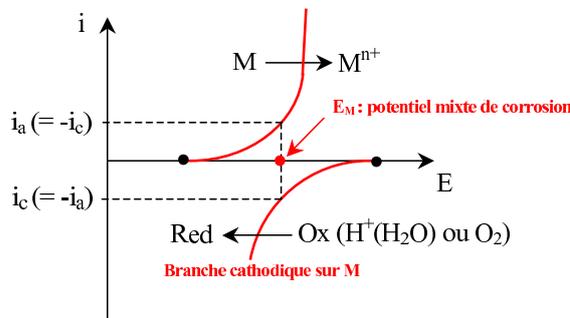


FIGURE VI.9 – Condition cinétique de corrosion de M par Ox

RAPPEL SUR LA POSITION DU POTENTIEL MIXTE E_M : \implies déterminée à partir de l'égalité des normes des courants anodique et cathodique $i_a + i_c = 0$ (conservation de la charge, déjà vu en chapitre V).

Conclusion : la surface du métal (et en général tout le métal qui est quasi-isopotential) prend le potentiel mixte, dit **potentiel mixte de corrosion**.

b - Densité de courant de corrosion - vitesse de corrosion

DENSITÉ DE COURANT DE CORROSION : si A représente la surface de métal en contact avec le milieu électrolytique contenant l'oxydant, alors :

$$j_{corr} = j_a = -j_c = \frac{i_a}{A} = \frac{-i_c}{A} \quad \text{Densité de courant de corrosion}$$

VITESSE DE CORROSION : 2 définitions possibles pour l'équation de corrosion $M \xrightleftharpoons[2]{1} M^{n+} + ne^-$

■ Masse corrodée par unité de surface et de temps :

$$v_{corr}^m = \frac{m_{M\ corr}}{At} = \frac{M \times n_{M\ corr}}{At} = \frac{M n_{e^-}}{at n} = \frac{M \times Q}{An\mathcal{F}t} = \frac{M \times Q}{An\mathcal{F}t} = \frac{M j_{corr}}{n\mathcal{F}}$$

avec n nombre de mole d'électrons libéré par mole de métal M .

■ Epaisseur corrodée de métal par unité de temps :

$$v_{corr}^e = \frac{e}{t} = \frac{v}{A t} = \frac{m}{\rho A t} = \frac{M I_{corr}}{n\mathcal{F}\rho A} = \frac{M j_{corr}}{\rho n\mathcal{F}}$$

c - Exemples : fer, corrosion - zinc, blocage cinétique

■ CONDITIONS CINÉTIQUES DE CORROSION DU FER PAR H^+ :

Posons les conditions suivantes :

$$\begin{cases} [Fe^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \\ P_{H_2} = P^0 \\ pH = 7 \Rightarrow (H^+/H_2) = -0,42 \text{ V} \end{cases}$$

On en déduit :

$$\left. \begin{aligned} E_{equ}(Fe^{2+}/Fe) &= -0,44 + 0,03 \log 10^{-6} = -0,62 \text{ V} \\ E_{equ}(H^+/H_2) &= -0,06 \times pH = -0,42 \text{ V} \end{aligned} \right\}$$

La courbe courant-potentiel possède l'allure suivante :

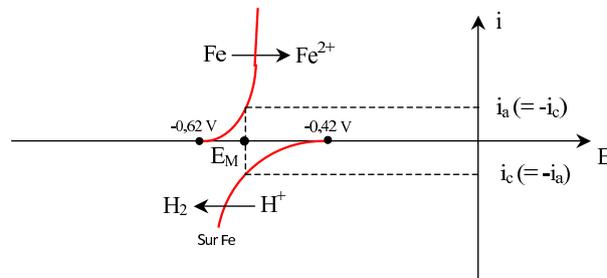


FIGURE VI.10 – Condition cinétique de corrosion du fer par H^+

NB : le couple H^+/H_2 est assez rapide sur électrode de Fer \Rightarrow surtension faible et donc corrosion favorisée.

■ CONDITIONS CINÉTIQUES DE CORROSION DU ZINC PAR H^+ :

Toujours dans les mêmes conditions de concentration et pH , on a : $E_{equ}(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 + 0,03 \log 10^{-6} = -0,94 \text{ V}$

La courbe courant-potentiel de corrosion du zinc est la suivante :

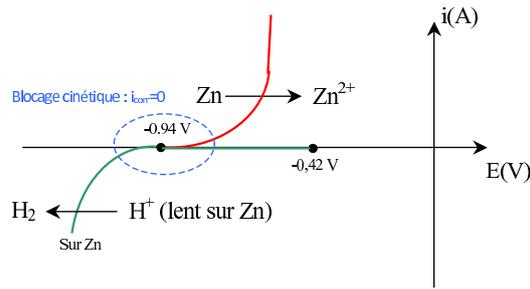


FIGURE VI.11 – Condition cinétique de corrosion du zinc par H^+ en milieu neutre (pH=7) : **blocage cinétique**

⇒ **Blocage cinétique de la corrosion du zinc en milieu neutre (idem en milieu acide)**

d - Courbe courant-potentiel en domaine de passivité

On utilise ici le montage à 3 électrodes (cf chapitre V) pour étudier la courbe courant-potentiel d'une électrode de fer. Lorsque l'on amène l'électrode en domaine de passivité, le courant s'effondre brutalement, puis reprend des valeurs mesurables lorsque l'on atteint la vague droite de mur du solvant :

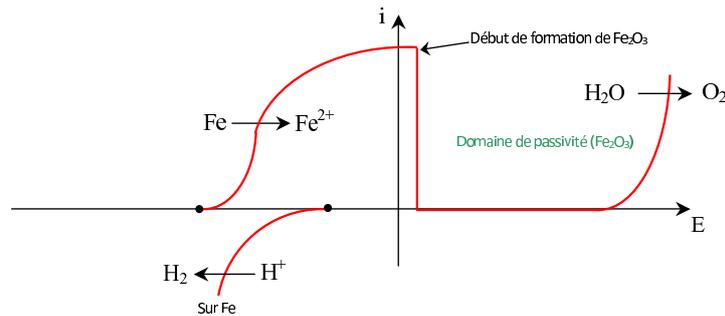


FIGURE VI.12 – Mise en évidence du domaine de passivité du fer par relevé de courbe courant-potentiel

Exercice de cours: (II.2) - n° 1 *Interpréter ce phénomène à l'aide du diagramme potentiel-pH du fer (allure à retracer)*

III Corrosion différentielle

III.1 Hétérogénéité du support : corrosion galvanique

a - Aspects thermodynamiques

CAS DES CONTACTS FER-CUIVRE ET FER-ZINC :

Modélisation : on peut reproduire facilement ces deux situations en créant les deux **piles de corrosion** suivantes pour caractériser la réaction rédox :

■ **Cas a. :**

On constate :

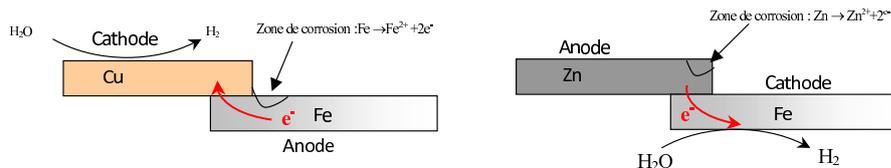


FIGURE VI.13 – Corrosion galvanique des jonctions de canalisation fer-cuivre et fer-zinc

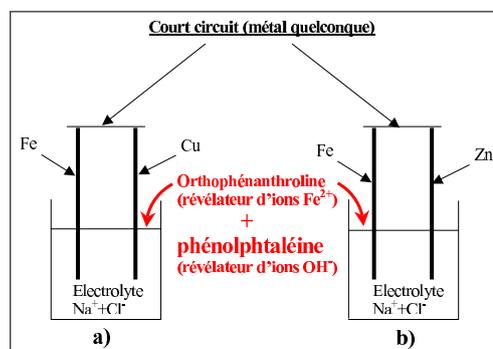


FIGURE VI.14 – Piles de corrosion

- Rosissement de la solution (orthophénanthroline) autour de l'électrode de fer \Rightarrow présence d'ions Fe^{2+} :



Il y a donc oxydation de l'électrode de Fer.

- Virage au violet (phénolphthaléine) autour de l'électrode de cuivre \Rightarrow présence d'ions OH^{-} : il y a réduction de l'eau autour de l'électrode de cuivre avec dégagement gazeux de dihydrogène :



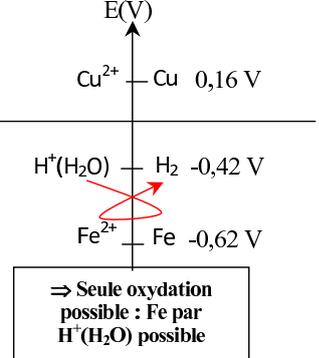
L'équation bilan d'oxydoréduction s'écrit :



INTERPRÉTATION : on pose $pH = 7$ et faible "language" d'ions des 2 métaux autour des électrodes donc $[Cu^{2+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Il vient à $T = 298 \text{ K}$:

$$\left. \begin{aligned} E_{equ}(Fe^{2+}/Fe) &= -0.44 + 0,03 \log 10^{-6} = -0.62 \text{ V} \\ E_{equ}(Cu^{2+}/Cu) &= 0,34 + 0,03 \log 10^{-6} = 0,16 \text{ V} \\ E_{equ}(H^+/H_2) &= -0,06 \times pH = -0.42 \text{ V} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

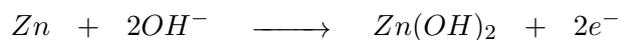
le métal le plus **réducteur** ou **électropositif**, c'est à dire le fer est oxydé.



■ **Cas b.** :

On constate :

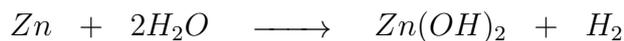
- Pas de rosissement de la solution (orthophénanthroline) autour de l'électrode de fer \Rightarrow absence d'ions Fe^{2+} :
- Précipité blanchâtre autour l'électrode de Zinc \Rightarrow présence d'hydroxyde de Zinc $Zn(OH)_2$: il y a oxydation du Zinc :



et réduction de l'eau autour de l'électrode de Fer :

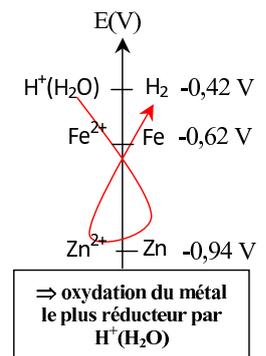


L'équation bilan d'oxydoréduction s'écrit :



INTERPRÉTATION :

$$\left. \begin{aligned} E_{equ}(Fe^{2+}/Fe) &= -0.62 \text{ V} \\ E_{equ}(Zn^{2+}/Zn) &= -0,76 + 0,03 \log 10^{-6} = -0,94 \text{ V} \\ E_{equ}(H^+/H_2) &= -0,06 \times pH = -0.42 \text{ V} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$



On constate là encore que c'est le métal le plus réducteur, ici le zinc, qui s'est oxydé .

Exercice de cours: (III.1) - n° 2 Montrer que la réaction de corrosion la plus favorisée thermodynamiquement est celle impliquant le métal le plus réducteur. (attention : cela ne préjuge en rien de la cinétique de la réaction (cf plus bas)).

b - Aspects cinétiques

- **Cas a.** : En reprenant toujours les conditions de concentration, de pH, et de pression précédentes, la courbe courant-potential de ce système est :

On constate que la réaction de réduction des ions H^+ est cinétiquement favorisée sur le cuivre, il se produit donc majoritairement une corrosion différentielle plutôt qu'homogène.

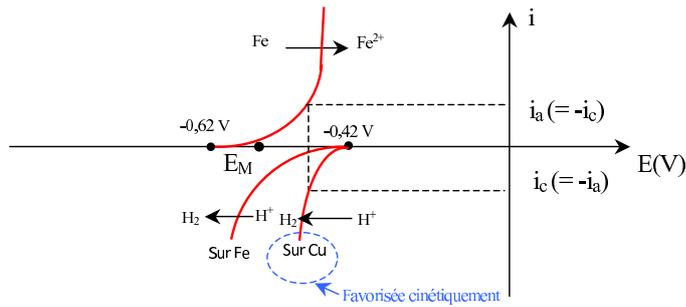


FIGURE VI.15 – Corrosion différentielle du fer au contact du cuivre

■ **Cas b.** :

Dans ce cas de figure, la branche anodique de réduction du zinc constitue l'anode cinétiquement favorisée :

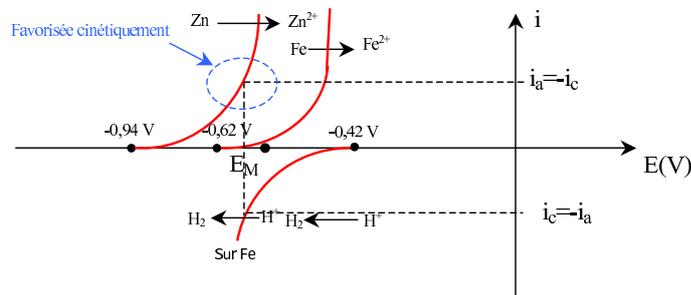


FIGURE VI.16 – Corrosion différentielle du zinc au contact du fer

III.2 Hétérogénéité du milieu : Corrosion par aération différentielle (pile Evans)

a - Aspects thermodynamiques

Le phénomène des piqures de corrosion apparaissant à la surface des métaux peut être également modélisé par **une pile de corrosion**, appelée pile "Evans" ou pile d'aération différentielle :

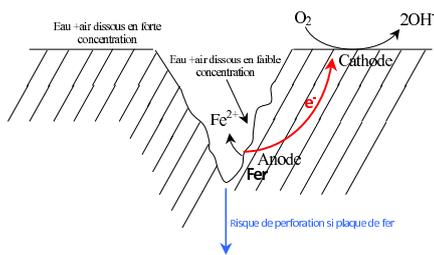


FIGURE VI.17 – Corrosion d'aération différentielle

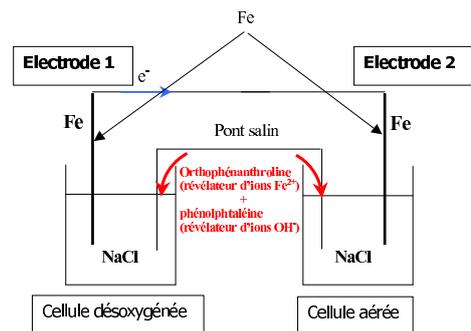


FIGURE VI.18 – Pile d'aération différentielle

OBSERVATIONS ET CONCLUSIONS :

- rosissement autour de l'électrode de la demi-pile 1 donc réaction de **corrosion du fer** :



- coloration violette de la phénolphtaléine autour de l'électrode de la cellule 2, donc réduction du di-oxygène dissous :

Pas de dégagement de H_2



BILAN :



INTERPRÉTATION : hypothèse $pH = 7$

$$E_{equ}(Fe^{2+}/Fe) = -0.62 \text{ V}$$

$$E_{equ}(H^+/H_2) = -0,06 \times pH = -0.42 \text{ V}$$

$$E_{equ}(O_2/H_2O(OH^-)) = E^0(O_2/OH^-) + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right) = E^0(O_2/OH^-) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right) [H^+]^4$$

soit avec $P_{O_2} = 0,2P^0$ (20% d' O_2 dans l'air)

$$E_{equ}(O_2/H_2O(OH^-)) = \underbrace{E^0(O_2/OH^-) + 0,06 \times pK_e - 0,06pH + 0,015 \log(0,2)}_{=E^0(O_2/H_2O)=1,23 \text{ V}} \stackrel{pH=7}{\simeq} 0,8 \text{ V}$$

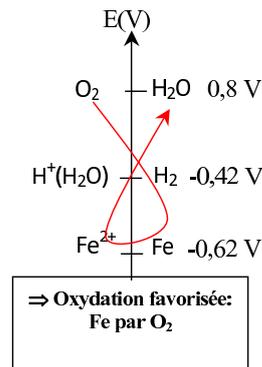


FIGURE VI.19 – Conditions thermodynamiques de corrosion par aération différentielle

Ainsi, la réaction la plus favorisée thermodynamiquement est celle de l'oxydation via O_2 (forcément par transfert d'électrons entre les parties peu immergées et les parties profondes).

PROPRIÉTÉ - (III.2) - 1:

Un métal corrodable immergé est susceptible thermodynamiquement de s'oxyder dans les zones les moins aérées et donc les plus profondes.

EXEMPLE : corrosion sur les parties profondes d'embase de moteur de bateau.

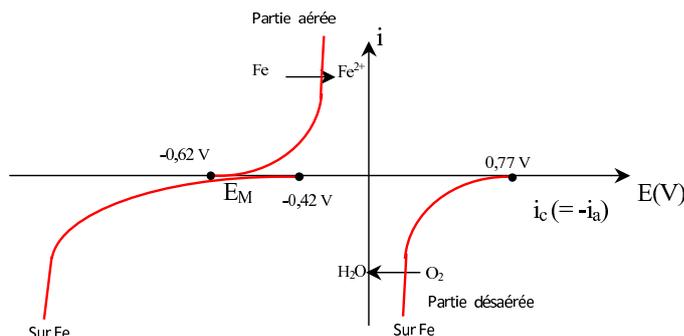


FIGURE VI.20 – Conditions cinétiques de la corrosion d'aération différentielle du fer

b - Aspects cinétiques

La courbe courant-potentiel d'un tel système est la suivante :

Même si le couple rédox O_2/H_2O est lent sur électrode de fer, la cinétique est favorable compte tenu de l'éloignement des potentiels d'équilibre des deux couples.

IV Protection contre la corrosion

IV.1 Revêtement

- On recouvre le métal d'une couche protectrice l'isolant d'un contact avec l'oxygène de l'air, l'oxygène dissous, ou les ions H^+ d'une solution.

EXEMPLE : peinture au minium Pb_3O_4 , couche de graisse semi-solide, couche de zinc par bain de galvanisation (la pièce à protéger est plongée dans du zinc fondu)

- Electrozinguage : on dépose une couche de zinc sur le métal à protéger par électrolyse (principe à rappeler). On peut faire de même avec du chrome (chromage) ou du nickel (nickelage)

IV.2 Passivation naturelle

Les oxydes de certains métaux étant imperméables, s'ils se forment dans les conditions normales de corrosion, alors ils protègent le métal en formant un dépôt sur toute la surface exposée à l'oxydant.

IV.3 Anode sacrificielle

PRINCIPE : on place sur le métal à protéger une plaque d'un métal plus électropositif, donc plus réducteur que le métal à protéger \rightarrow cette plaque devient alors une anode dite "sacrificielle" (cas du contact fer-zinc).

PRINCIPALE APPLICATION : protection des pièces de bateaux immergées subissant une corrosion d'aération différentielle. Par exemple les embases de moteur de bateau

Exercice de cours: (IV.3) - n° 3 *Interpréter le fonctionnement de l'anode sacrificielle de Zinc d'un point de vue thermodynamique (règle du γ) et d'un point de vue cinétique (allure des courbe $i = f(E)$).*

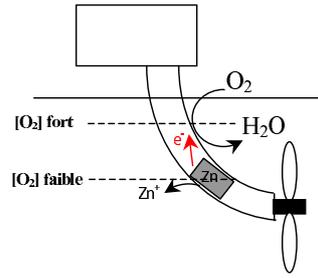


FIGURE VI.21 – Protection d’une embase de moteur hors-bord par anode sacrificielle

IV.4 Protection cathodique par courant imposé

PRINCIPE : pièce à protéger reliée à la borne - d’un générateur \implies placé en domaine d’immunité et devient cathode.

La borne + est par exemple reliée à une anode sacrificielle de Zn :

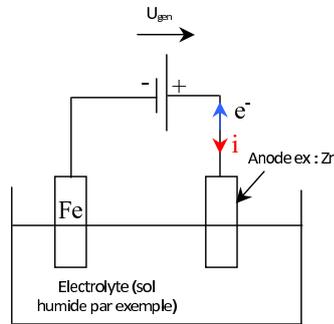


FIGURE VI.22 – Protection cathodique par courant imposé

Le fer est amené en domaine d’immunité et la réduction des ions H^+ s’y produit. L’anode sacrificielle est consommée. La courbe courant-potentiel de ces deux électrodes est la suivante :

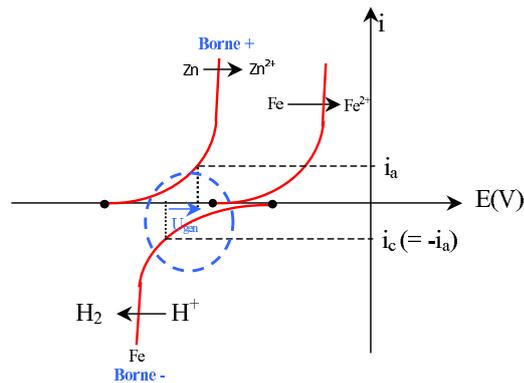


FIGURE VI.23 – Courbe courant-potentiel dans une protection par courant imposé (anode Zn)

Exemple : protection des cuves enterrées ou des canalisations de gaz.

Exercice de cours: (IV.4) - n° 4 Certaines cathodes à courant imposé de fer (pièce à protéger) fonc-

tionne avec une anode auxiliaire non sacrificielle (ex : Ti, Pt, Ni). Proposer une courbe courant-potentiel expliquant le fonctionnement d'un tel système.