

## Ch ECh 3 –Corrosion humide

### I. Nature de la corrosion humide

#### 1) Définition :

La corrosion d'un métal est l'**oxydation** de cet élément en un ion métallique :  $M + O_x = M^{n+} + Red$

Le métal se retrouve sous la forme originelle oxydée qu'il avait dans les minerais à partir desquels il a été élaboré.

Nous allons étudier la corrosion humide **en milieu aqueux** ou en milieu gazeux en présence d'humidité (le métal se recouvre d'une mince pellicule d'eau. Mais le métal peut aussi être oxydé en atmosphère sèche par  $O_2$  ou  $Cl_2$  ou tout autre oxydant, c'est la corrosion sèche.

Ce phénomène de corrosion humide joue un rôle essentiel puisqu'on considère que, chaque année, il provoque la destruction d'environ 150 millions de tonnes de fer ou d'acier, soit le 1/5 ème de la production mondiale !

#### La corrosion humide est donc

Nous étudierons plus particulièrement la corrosion du fer et l'utilisation du zinc pour sa protection.

#### 2) Facteurs aggravants de la corrosion humide

*CE : Citer des facteurs aggravants de la corrosion.*

Facteurs extérieurs :

- Air oxydant ( $O_2$ ,  $CO_2$ )
- Vapeur d'eau atmosphérique
- Pluie ( $H_2O$ ,  $H^+$ )
- Contact avec l'eau de mer ( $H_2O$ , sels divers  $NaCl$ )

Facteurs liés au milieu :

- Hétérogénéité de la surface (rayures, défauts)
- Hétérogénéité de composition (impuretés, alliage, contact avec un autre métal, soudure)
- Hétérogénéité de concentration du milieu à son contact (dilution différentielle, aération différentielle)

#### 3) Corrosion uniforme ou différentielle

##### a) Corrosion uniforme :

C'est le cas où le métal et le milieu réactionnel sont parfaitement homogènes.

#### Il y a corrosion uniforme si

*Exemple : une tige de fer pur totalement immergée dans de l'eau acidulée parfaitement agitée.*

*Transfert direct :*

##### b) Corrosion différentielle :

Cela suppose une hétérogénéité quelconque.

#### Il y a corrosion différentielle lorsque

Il se forme des micropiles dites de corrosion avec des réactions électrochimiques aux deux électrodes, une circulation des électrons dans le métal, et une circulation des ions dans le milieu aqueux en contact.

*Exemples :*

- *Cas d'une canalisation en cuivre amenant l'eau au contact d'un radiateur en fer. Le fer rouille au niveau de la jonction*
- *Cas d'une canalisation enterrée dans deux sols de nature différente (argileuse à faible teneur en  $O_2$  et sablonneux à forte teneur en  $O_2$ ). Le fer rouille dans la zone argileuse.*

## II. Etude de la corrosion uniforme

CE : Interpréter le phénomène de corrosion uniforme d'un métal en utilisant des courbes courant-potentiel ou d'autres données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques

### 1) Etude thermodynamique : diagrammes E-pH

Conventions de tracé :

Les concentrations des espèces solubles sont prises égales à

- Les phases condensées envisagées (oxydes ou hydroxydes) sont les plus stables

Une fois le diagramme E-pH tracé on place trois domaines :

- **domaine** où toute attaque du métal est thermodynamiquement impossible car le métal est l'espèce stable dans ce domaine
- **domaine de** 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
- **domaine de** où une attaque du métal est thermodynamiquement possible mais où l'oxyde formé constitue une couche imperméable protectrice qui rend une attaque ultérieure très lente. Attention : passivation  $\neq$  passivité (couche réellement protectrice). Exemple de passivation : la rouille (oxydes de fer) constitue une couche poreuse qui ne stoppe pas totalement la corrosion ; exemples de passivité :  $\text{Zn(OH)}_{2(s)}$  protège bien Zn, le vert de gris ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$ ) protège bien Cu, l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  protège bien Al.

### 2) Etude cinétique : diagramme i-E et potentiel de corrosion

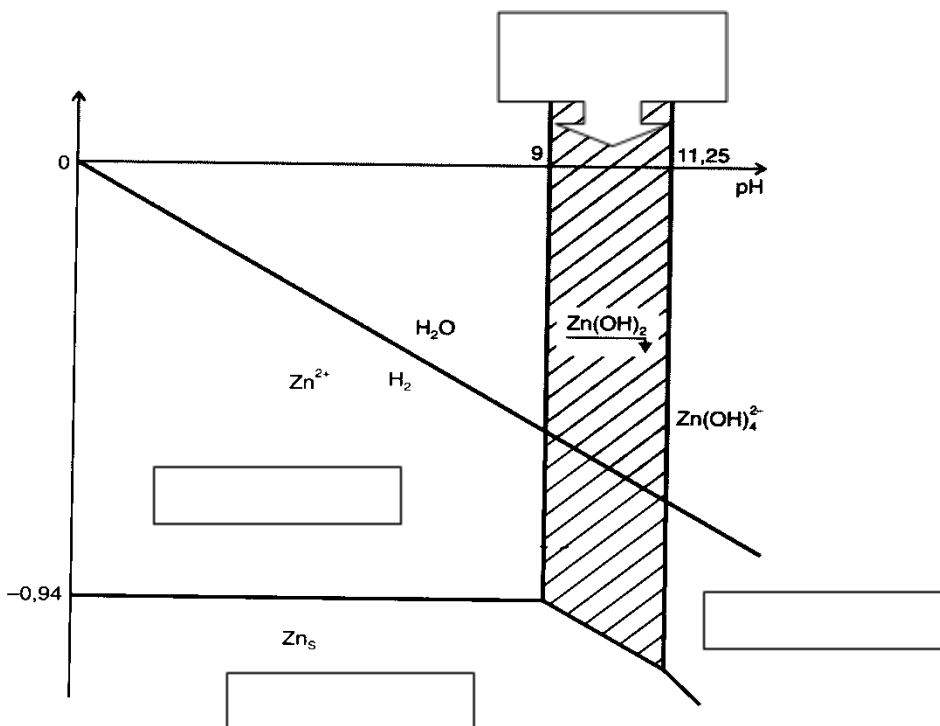
Voir Ch ECh 2 : le potentiel de corrosion est un potentiel mixte.

CE : Positionner un potentiel de corrosion sur un tracé de courbes courant-potentiel.

### 3) Corrosion du zinc

#### a) Diagramme E-pH du zinc

Données :  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$  ; produit de solubilité  $\text{p}K_s(\text{Zn(OH)}_{2(s)}) = 16$  ; constante de formation du complexe  $\log\beta_4(\text{Zn(OH)}_4^{2-}) = 16$



Placer les domaines de corrosion, d'immunité et de passivation.

## b) Aspect cinétique

- **Action d'un acide à anion inerte**

La solution acide est de  $\text{pH}=0$ . Le couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  est rapide et  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})=-0,76\text{V}$ . Le couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  sur Zn est lent avec un surpotentiel à vide de  $-1\text{V}$  sur du zinc parfaitement pur et jusqu'à  $-0,5\text{V}$  sur du zinc impur.

*Tracer l'allure de la courbe  $i$ - $E$ . Le zinc est-il attaqué par l'acide ?*

*Si oui écrire l'équation bilan et donner l'ordre de grandeur du potentiel de corrosion.*

- **Action d'une eau désaérée** (par exemple bouillie) qui modélise l'action de l'eau en atmosphère sèche

On prendra un  $\text{pH}=7$  de l'eau et les mêmes valeurs des surpotentiels.

- **Action d'une eau aérée** qui modélise l'action d'un milieu humide en présence d'air donc de dioxygène. On prendra un pH=7 de l'eau et  $P(O_2)=0,2\text{bar}$  qui est sa pression partielle dans l'air. Le surpotentiel cathodique du couple  $O_2/H_2O$  sur zinc usuel est de l'ordre de  $-0,6\text{V}$ .

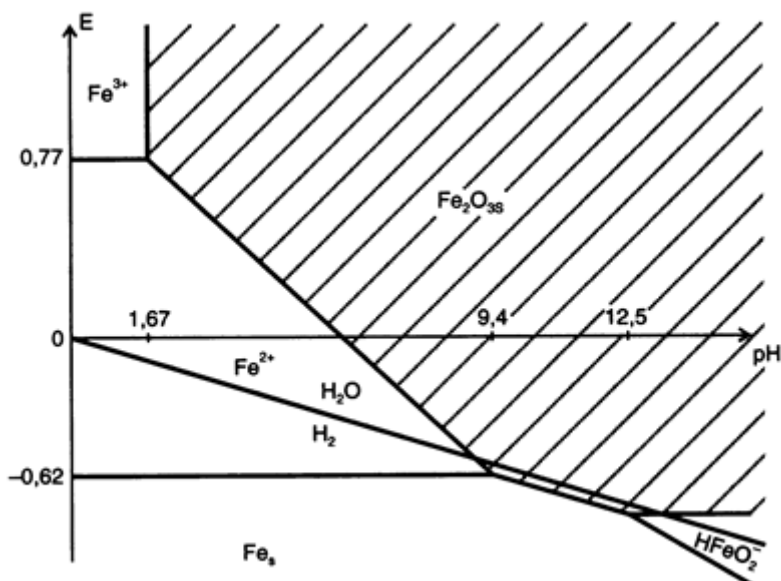
Tracer l'allure de la courbe  $i-E$  pour le zinc usuel. Ecrire l'équation bilan de la réaction de corrosion et donner l'ordre de grandeur du potentiel de corrosion. Que dire de la vitesse de corrosion ?

Conclusion : lorsque le zinc est attaqué, on voit apparaître rapidement un précipité blanchâtre de  $Zn(OH)_{2(s)}$  qui passive le zinc (d'où l'intérêt du zinc comme métal de protection).

#### 4) Corrosion du fer

##### a) Aspect thermodynamique

Espèces choisies :  $Fe$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe_2O_3$ .... En effet, les solides qui se forment sont le plus souvent des oxydes et non des hydroxydes car, si ceux-ci se forment plus rapidement, ils sont généralement moins stables (donc  $Fe_2O_3$  à la place de  $Fe(OH)_3$ ).

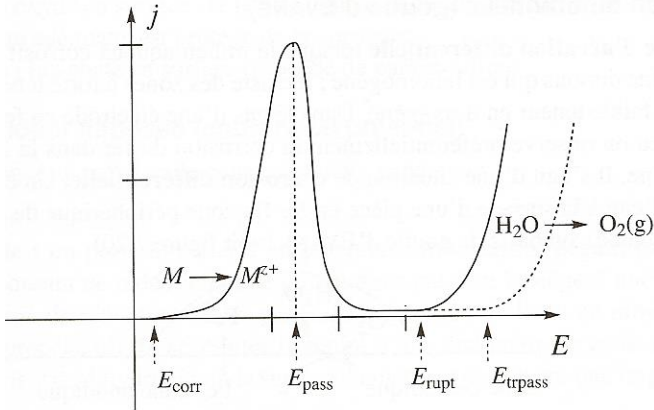


Placer les trois domaines : corrosion, immunité, passivation.

## b) Aspect cinétique

CE : Interpréter le phénomène de passivation sur une courbe courant-potentiel.

Tracé d'une courbe de passivation : c'est une courbe intensité potentiel où l'électrode de travail est le métal à étudier placé dans une solution aqueuse de pH connu.



On augmentant le potentiel E on observe

- A partir du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  :
- A partir du potentiel de passivation  $E_{\text{pass}}$  (aussi appelé **potentiel de Flade**) :

Ce phénomène de passivation est dû à :

- A partir du potentiel  $E_{\text{trpass}}$  appelé potentiel de transpassivation :
- Il y a parfois rupture de la passivation à partir du potentiel  $E_{\text{rupt}}$

## III. Etude de la corrosion différentielle

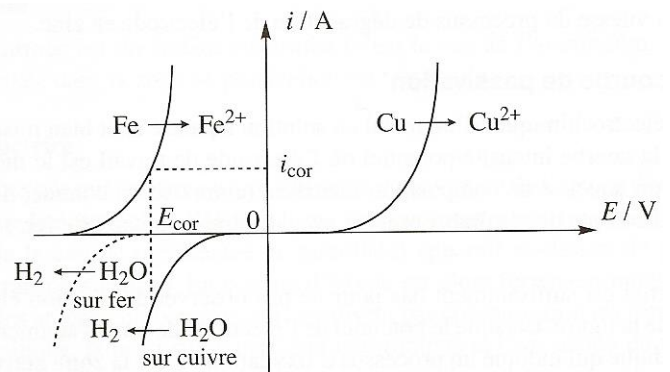
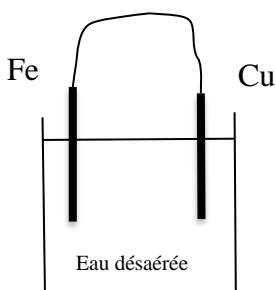
CE : Interpréter le phénomène de corrosion de deux métaux en contact en utilisant des courbes courant-potentiel ou d'autres données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques.

Modélisation des différents types de micropiles de corrosion :

### 1) Piles avec électrodes différentes : corrosion galvanique

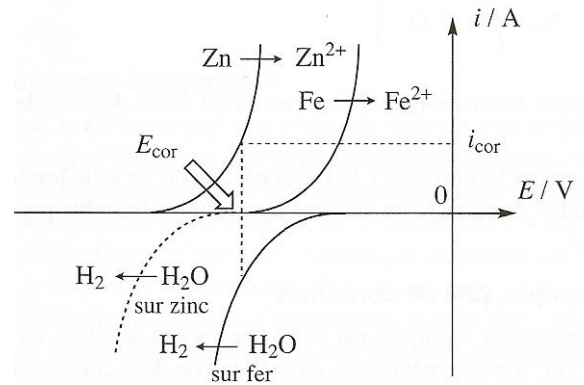
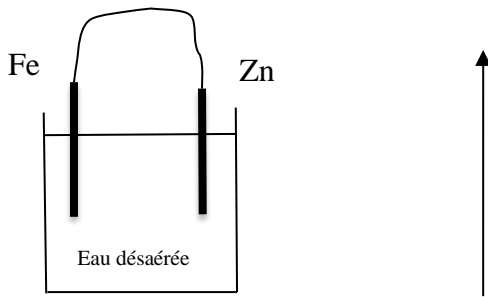
Très souvent, dans l'industrie, des pièces métalliques sont constituées de métaux différents liés entre eux. Il suffit que ces métaux soient en contact avec de l'eau pour réaliser une pile (exemples : chauffage central où sont réunis l'eau, la canalisation en cuivre et le radiateur en fonte, alliages).

❖ Pièce constituée de cuivre et de fer :



Observations et interprétations :

❖ Pièce constituée de fer et de zinc :



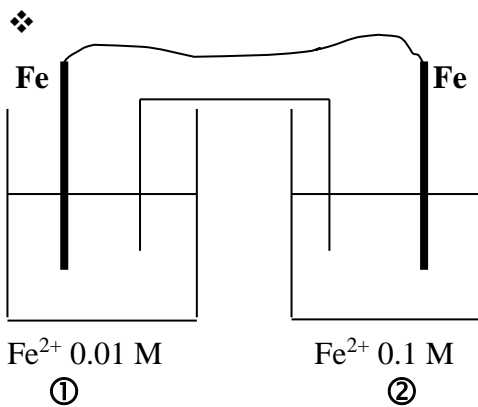
Observations et interprétations :

↳ Lorsque deux métaux constituent une pile de corrosion, c'est le plus réducteur qui se corrode.

Remarque : Dans la pratique, même si un métal est unique, il peut donner des piles de corrosion ou micropiles

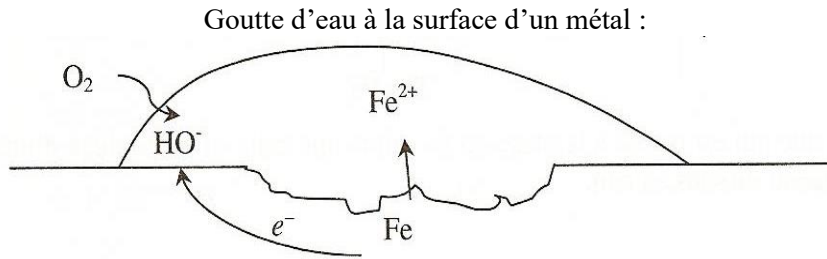
- si c'est un alliage (ses différents constituants sont les électrodes)
- s'il existe des défauts
- s'il est soumis à des contraintes différentes.

2) **Piles de concentration** (hétérogénéité de la solution aqueuse)



↳ On observe la corrosion du fer dans la zone la plus diluée.

❖ Phénomène d'aération différentielle (pile d'Evans)



↳ On observe la corrosion du fer dans la zone la moins aérée.

Ainsi, si une pièce en fer présente une fissure, c'est dans la partie la plus profonde de la fissure donc la moins aérée que se produit la corrosion. Elle peut entraîner la perforation d'une plaque de métal

#### IV. Méthodes de protection contre la corrosion

CE : Exploiter des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement :

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

##### 1) Protection par revêtement

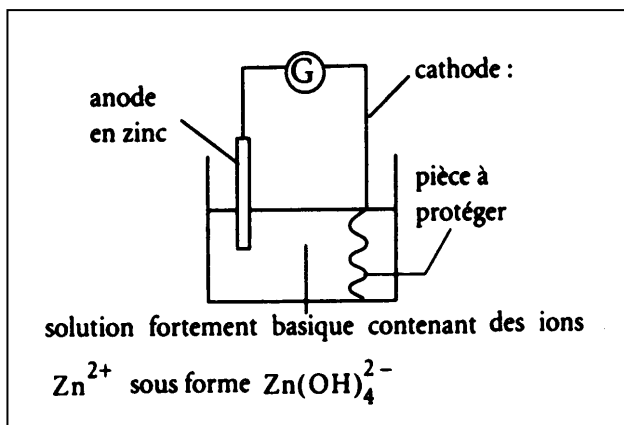
- **Pellicule de peinture** : la couche doit être parfaitement adhérente et recouvrir tout le métal [peinture anti-rouille (goethite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) à base de minium  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  ].
- **Protection plastique** (clôtures, grillages plastifiés).
- **Protection métallique** : 2 cas sont envisageables

◆ Protection du fer par un métal plus réducteur: le zinc

$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$  et  $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$

Près de 40% de la production française de zinc est utilisée pour lutter contre la corrosion.

➤ soit par électrolyse : **électrozingage**



Electrolyse à anode soluble

Epaisseur du dépôt  $e = 5 \text{ à } 10 \mu\text{m}$

Réaction à l'anode :

Réaction à la cathode :

- soit par immersion dans un bain de Zn fondu à 450°C : **galvanisation**

La galvanisation est une technique utilisée depuis le milieu du XIX ème siècle et repose sur la différence de température de fusion du zinc et du fer :

$$T_f(\text{Zn})=419^\circ\text{C} \ll T_f(\text{Fe})=1535^\circ\text{C}$$

C'est une technique utilisée principalement dans le secteur automobile.

La couche protectrice de zinc est protégée de la corrosion par passivation.

En cas d'éraflure au cours de laquelle une rayure met le fer en contact avec le milieu corrosif, on réalise une pile de corrosion à électrodes dissemblables. C'est le métal le plus réducteur qui se corrode : le zinc



#### ◆ Protection du fer par un métal moins réducteur

Ex : Ni, Cr, Sn – Opérations de nickelage, chromage, étamage (dépôt d'étain) par électrolyses.

Dans ce cas, une éraflure conduit à l'oxydation du fer

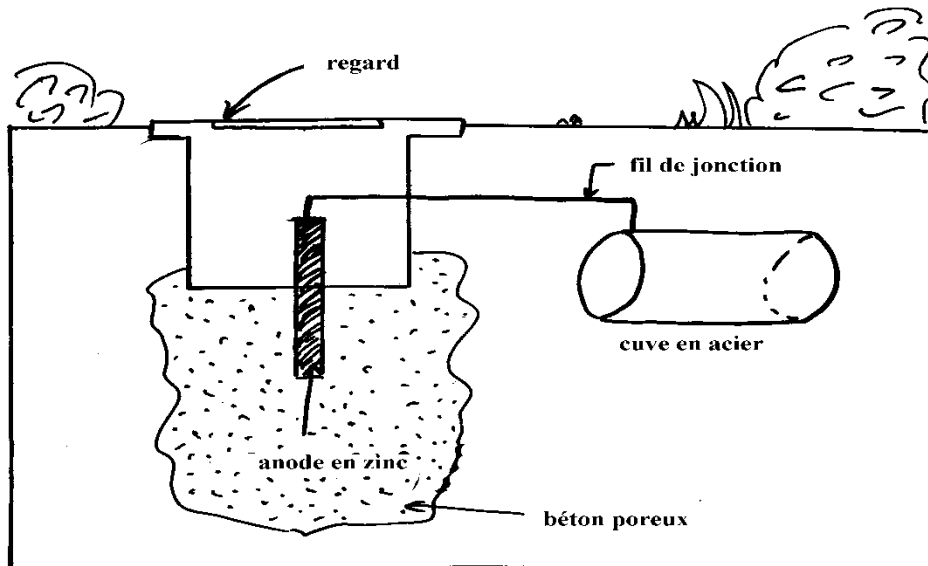


Néanmoins on utilise beaucoup le chromage car le chrome se recouvre d'une couche d'oxyde de chrome très résistante à la corrosion. Si on ajoute du chrome à de l'acier (alliage) et qu'on le recouvre par électrolyse d'une couche de chrome, on obtient un acier inoxydable.

L'étamage est utilisé pour la protection interne des boîtes de conserve (date limite sur la boîte de conserve car la protection ne perdure que tant que le revêtement est intact).

## 2) Protection électrochimique

### a) Protection par anode sacrificielle



acier : alliage Fe/C avec  
% (C) < 1,7%.

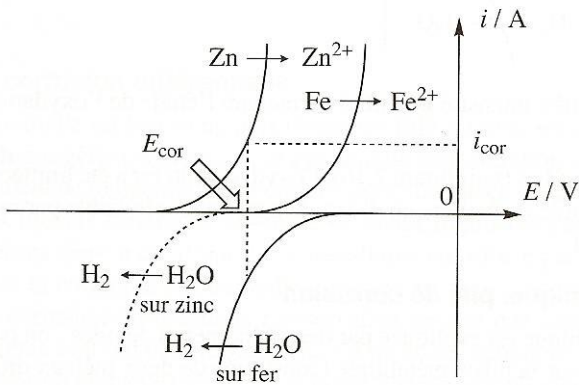
fonte : alliage Fe/C avec  
1,7 < % (C) < 6,7%

% en masse

Le fer à protéger est relié électriquement à du zinc (on peut prendre également le magnésium).



On réalise ainsi une pile de corrosion :



- Réaction à l'anode (Zn) :
- Réaction à la cathode (Fe) :



Remarques :

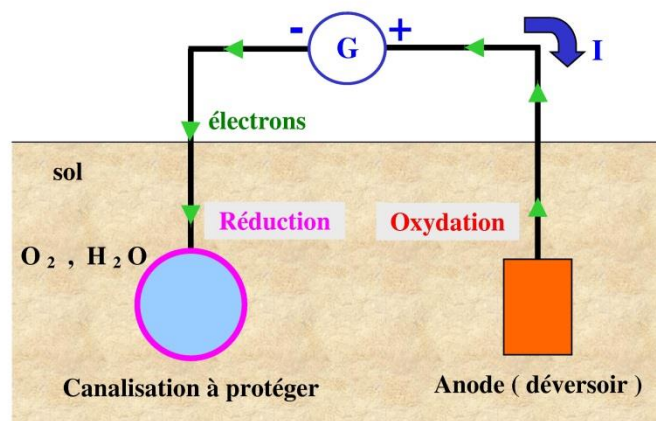
- ◆ Pour que le zinc assure son rôle de protection, il est nécessaire qu'il puisse s'oxyder. Il ne doit donc pas être dans son domaine de passivation ( $8.5 < \text{pH} < 10.5$ ) car la couche d'hydroxyde de zinc serait imperméable à la poursuite de l'oxydation du zinc. Pour remédier à ce problème, on enrobe l'électrode de zinc dans du **béton poreux**, matériau de  $\text{pH} > 13$  qui permet de plus l'évacuation des ions  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  ici (milieu basique).
- ◆ Ce type de protection est utilisé pour les coques en acier des navires ou des conduites et cuves enterrées ou immergées.

### b) Protection électrochimique par courant imposé

- Protection cathodique

On relie le fer à protéger au pôle - d'un générateur électrique, le pôle + étant relié à une électrode inerte. Le potentiel est fixé à une valeur telle qu'il corresponde au domaine du métal.

#### Protection cathodique par courant imposé



- Protection anodique

On porte le métal à un potentiel correspondant à son domaine de Ceci peut être réalisé par courant imposé, le métal étant relié au pôle + d'un générateur dont le pôle - est relié à une cathode inerte. Le générateur débite le courant d'entretien de la couche passivante. Cette protection reste fragile car la couche obtenue n'est pas toujours bien imperméable.

Exemple : aluminium anodisé (protégé par l'alumine) des volets roulants électriques.