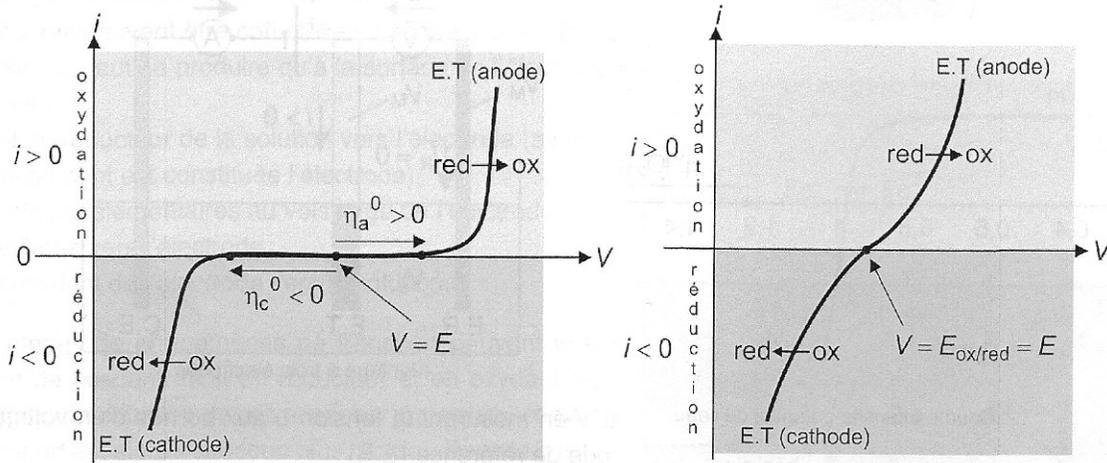


Courbes intensité/potentiel notées $i = f(V)$ ou $i = f(E)$

→ Transfert de charges limitant

- Systèmes lents ou rapides et surtensions

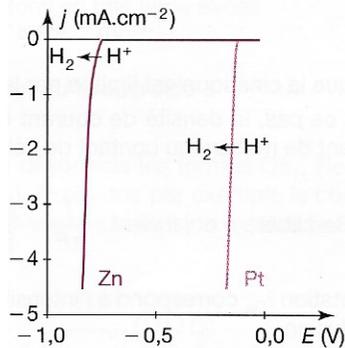


Système lent avec surtensions à vide et système rapide

- Influence de la nature de l'électrode sur le cas H^+/H_2

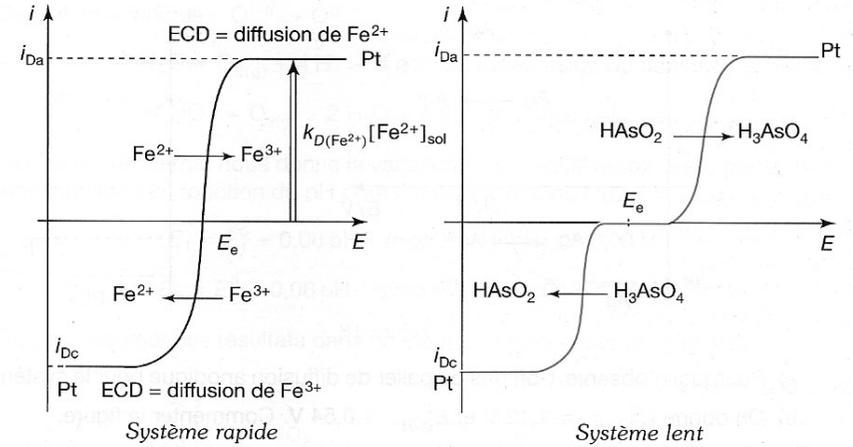
• La surtension de seuil (à courant quasi nul) varie fortement pour un couple choisi avec la nature de l'électrode (type de métal et état de sa surface). Prenons l'exemple du couple $H^+/H_{2(g)}$ à pH 0 pour $j = 1,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ce système est quasi réversible (soit infiniment rapide) sur platine platiné (Fig. 13). Il devient lent, voire infiniment lent, en changeant la nature de l'électrode, comme l'indique le tableau ci-dessous.

métal	Pt platiné	Pt poli	Fe	C	Zn	Hg
η_c (V)	-0,01	-0,10	-0,40	-0,50	-0,75	-1,40
type	rapide	← lent →				très lent



→ Transfert de matière limitant : diffusion et paliers

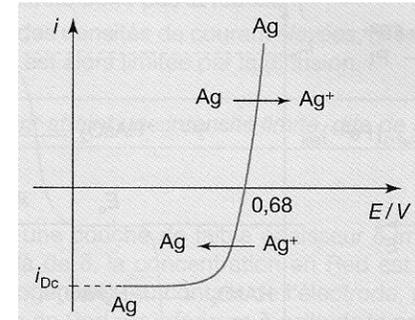
- Visualisation de paliers de diffusion en courant



- Absence de palier

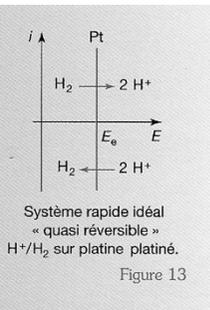
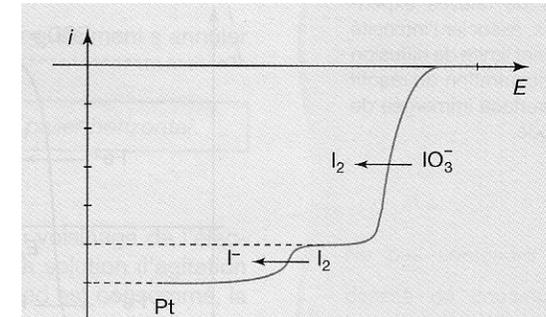
Cas d'une espèce électroactive comme l'argent Ag constituant l'électrode toujours présente

On envisagera le cas du mur du solvant par la suite.



- Vagues successives

Réductions successives ->

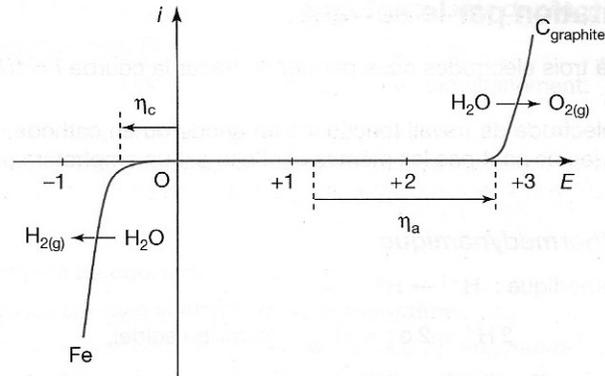


Système rapide idéal « quasi réversible » H^+/H_2 sur platine platiné. Figure 13

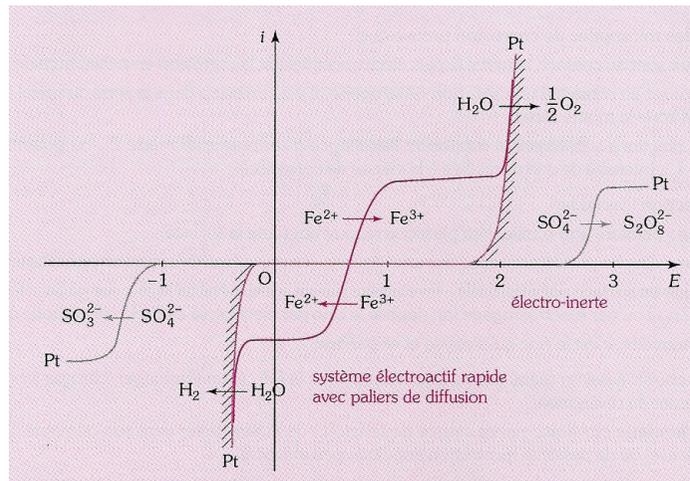
→ Limitation par solvant dans le cas de l'eau :
murs du solvant et électro-inactivité d'un soluté

Système eau sur anode de graphite et cathode de fer à pH = 0

Les surtensions augmentent le domaine de stabilité de l'eau : immunité cinétique. Les intensités de réduction ou oxydation de l'eau ne sont plus limitées car c'est le solvant ! On parle de **mur du solvant** (absence de paliers).



On distingue les murs du solvant. Un système ox/red sur électrode, comme l'ion sulfate, situé en dehors du domaine de stabilité de l'eau est électro-inactif.



Corrosion humide ou électrochimique

→ Aspect thermodynamique : diagramme E-pH

Les trois domaines du diagramme potentiel/pH
Dans le cas du Zinc

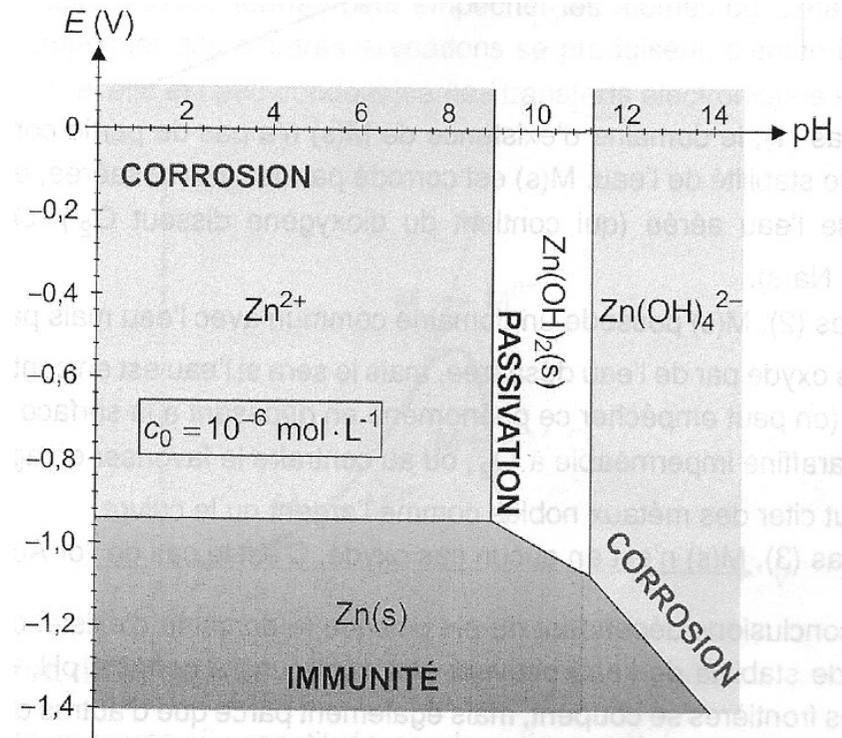
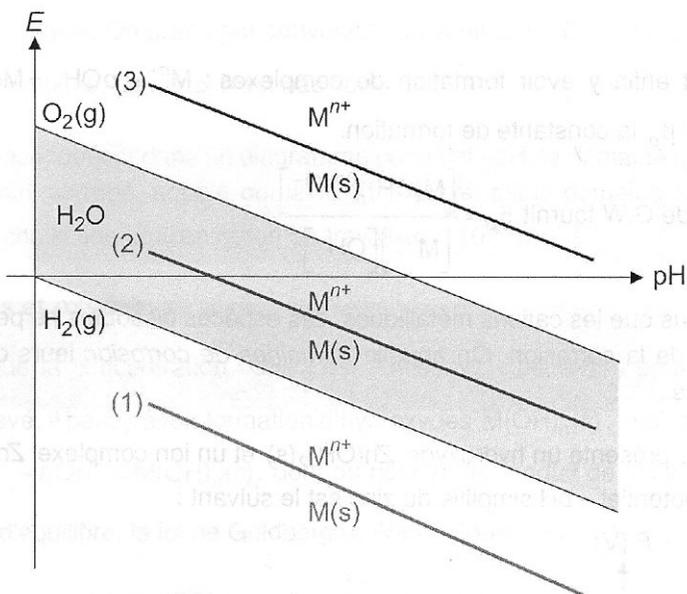


Diagramme potentiel-pH du zinc.

Analyse par superposition avec le diagramme de l'eau

Pour le cas simple M/M^{n+}



— Dans le cas (1), le domaine d'existence de $M(s)$ n'a pas de partie commune avec le domaine de stabilité de l'eau. $M(s)$ est corrodé par de l'eau désaérée, et à plus forte raison par de l'eau aérée (qui contient du dioxygène dissout O_2). On peut citer l'exemple de $Na(s)$.

— Dans le cas (2), $M(s)$ possède un domaine commun avec l'eau mais pas avec O_2 : il ne sera pas oxydé par de l'eau désaérée, mais le sera si l'eau est en contact prolongé avec de l'air (on peut empêcher ce phénomène en déposant à la surface de l'eau une couche de paraffine imperméable à O_2 , ou au contraire le favoriser en agitant la solution). On peut citer des métaux nobles comme l'argent ou le cuivre.

— Dans le cas (3), $M(s)$ n'est en aucun cas oxydé. C'est le cas de l'or $Au(s)$.

Ces conclusions dépendent du pH puisque le domaine d'existence de $M(s)$ et le domaine de stabilité de l'eau peuvent être communs à certains pH, et disjoints à d'autres si les frontières se coupent, mais également parce que d'autres oxydants conjugués de $M(s)$ peuvent apparaître quand le pH augmente, et notamment des solides (hydroxydes ou oxydes), qui peuvent passiver le métal.

Retour sur le cas du Zinc

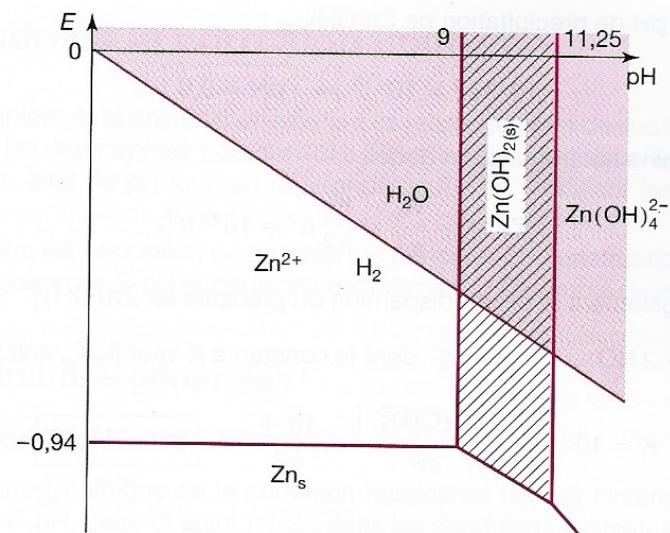


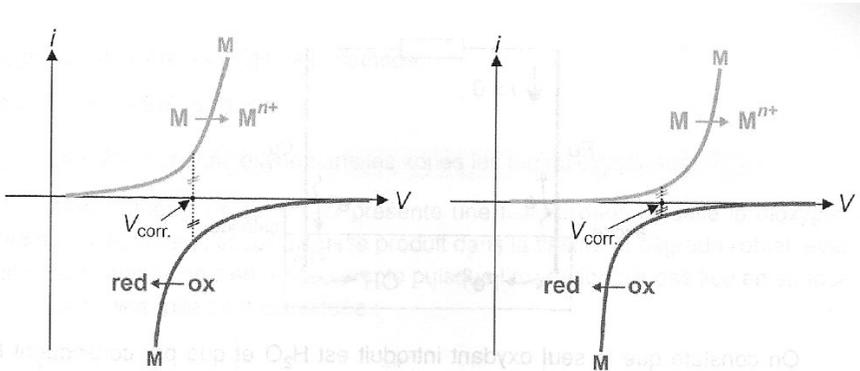
Figure 34

On déduit facilement les trois domaines :

- le *domaine de corrosion* correspond aux D.P. de Zn^{2+} et $Zn(OH)_4^{2-}$: on constate que, du point de vue thermodynamique, le zinc se corrodé pour $pH \leq 9$ et $pH \geq 11,25$. Bien entendu, cette conclusion thermodynamique peut être contredite par des facteurs cinétiques ;
- le *domaine d'immunité* est le domaine de stabilité du métal. On constate que le zinc porté à un potentiel fortement négatif ne peut pas s'oxyder ;
- le *domaine de passivité* : celui-ci est très étroit et s'étend entre les pH 9 et 11,25 et bien sûr suppose une protection surfacique efficace par le précipité d'hydroxyde.

→ Aspect cinétique

Potentiel mixte de corrosion V_{corr} et intensité de corrosion
Influence de la surtension pour différents couples d'oxydation



A gauche réduction de l'oxydant appartenant au couple H^+/H_2 sur métal
 A droite réduction de l'oxydant appartenant au couple O_2/H_2O sur métal en milieu aqueux aéré.

La forte surtension pour le couple de droite réduit l'intensité de corrosion et sa vitesse. Une surtension plus forte peu même bloquer la corrosion comme dans le cas du Zn sur électrode pure de Zinc (ci-dessous).

On se place à $pH = 0$, et la thermodynamique donne $E(H^+/H_2) = 0$ V.

La surtension cinétique du couple H^+/H_2 sur zinc varie avec la pureté du métal zinc.

- Sur du zinc parfaitement pur, elle peut atteindre : $\eta_c = -1$ V. Le zinc n'est donc pas attaqué (blocage cinétique : Fig. 35).
- Sur du zinc divisé ou impur, la surtension diminue en valeur absolue jusque vers $-0,5$ V. Le zinc impur subit la corrosion selon : $Zn + 2 H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_{2(g)}$.

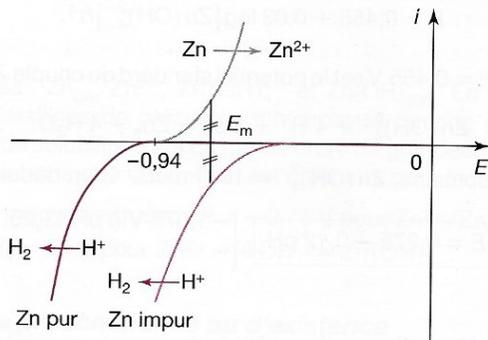
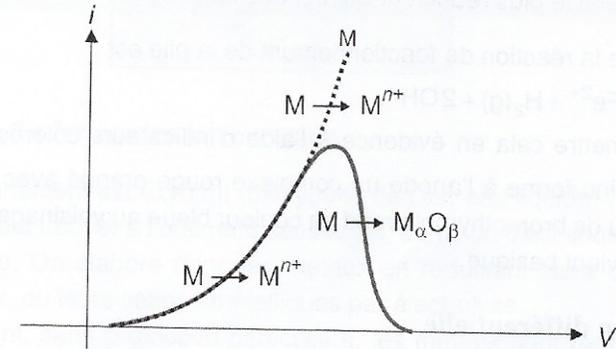


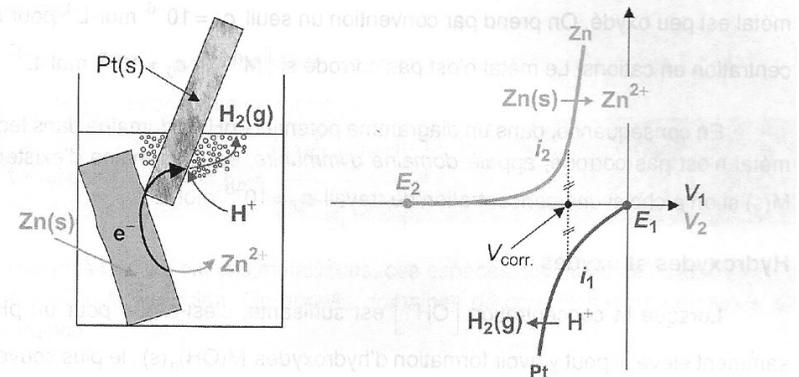
Figure 35

Influence de la passivation : blocage cinétique

Dans une cellule électrochimique, un autre blocage cinétique peut se produire : la passivation. Cela arrive comme dans l'exemple ci-dessous lorsqu'on atteint des potentiels tels qu'un oxyde métallique se forme et recouvre l'électrode métallique. Dans ce cas, la couche d'oxyde formée peut empêcher les atomes du métal de réagir, et peut même empêcher que d'autres oxydations se produisent, comme l'oxydation de H_2O en $O_2(g)$, si elle est peu conductrice (les transferts électroniques sont alors très lents).



Attaque acide du zinc mis au contact du platine



En effet, les transferts électroniques entre H^+ et $H_2(g)$ peuvent maintenant se faire également sur l'électrode de platine où ils sont beaucoup plus rapides que sur l'électrode de zinc. La surtension $\eta^0 [H_2(g)]$ est beaucoup plus faible sur une électrode sur Pt que sur une électrode de Zn.

Corrosion humide du Fer

a) E-pH de corrosion du fer

• Nous avons étudié en première année le diagramme potentiel-pH du fer en considérant le métal Fe, les ions Fe^{2+} , Fe^{3+} et les précipités d'hydroxydes ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.

Désormais, les hypothèses sont les suivantes :

- concentration de tracé $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ (seuil de corrosion) ;
- prise en compte au lieu des hydroxydes des oxydes plus stables. Ici, seul l'oxyde ferrique Fe_2O_3 intervient car l'oxyde ferreux se dismute avant 570°C .

On obtient le nouveau diagramme de la figure 39.

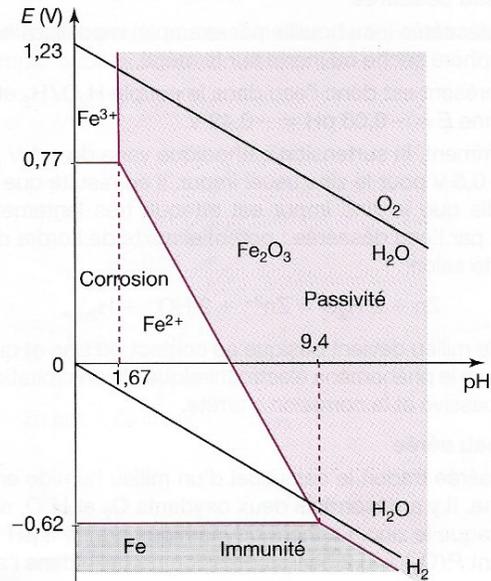


Figure 39

• Conséquences du diagramme

On retrouve les trois domaines :

- *corrosion* : elle a lieu surtout en milieu acide ou neutre, le fer étant oxydé en Fe^{2+} ou Fe^{3+} ;
- *immunité* : domaine de stabilité du métal pour des potentiels négatifs ;
- *passivité* : elle résulte de la formation d'une couche d'oxyde ferrique protectrice pour des pH neutre ou basique.

La comparaison rapide des diagrammes de corrosion du fer et du zinc nous montre que le zinc est plus réducteur que le fer et possède un domaine de corrosion bien plus vaste. Pourtant, *le zinc est bien plus stable vis-à-vis de la corrosion atmosphérique que le fer*.

En effet, l'oxyde ferrique ne forme pas une couche imperméable à la surface du métal. Les défauts de surface permettent à la corrosion de continuer en profondeur et de consommer la totalité du métal fer sous forme de rouille $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. (Rappelons que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est rouille.)

b) Étude cinétique d'un acier

Réalisons la courbe intensité-potential d'un acier ordinaire (alliage de fer et de moins de 1 % de carbone), l'électrolyte étant H_2SO_4 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (électrode de travail : l'acier ; contre-électrode : le platine) : Fig. 40.

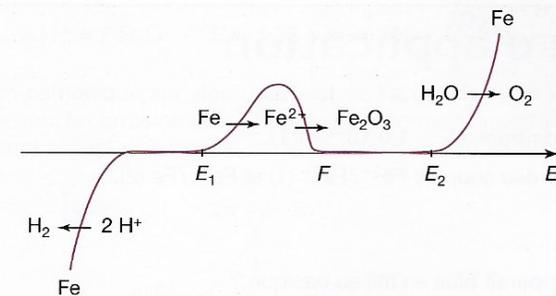


Figure 40

On interprète aisément les diverses zones du domaine d'électroactivité de l'eau.

Pour $E < E_1$: immunité du fer.

Pour $E_1 < E < E_F$: corrosion du fer.

Le potentiel E_F où le courant s'annule est dit *potentiel de Flade*. Il correspond à la surface du fer totalement recouverte par un film d'oxyde Fe_2O_3 .

Pour $E_F < E$: passivité du fer.

En réalité, la passivation n'est en général pas efficace dans le temps.

→ Corrosion par aération différentielle : goutte d'Evans

On peut montrer cette corrosion différentielle dans une autre situation où la concentration en dioxygène n'est pas uniforme (on parle d'aération différentielle). On réalise ainsi l'expérience de la goutte d'Evans (Figure 6.4) : on verse une goutte d'eau salée (afin de rendre la solution plus conductrice) sur une plaque en fer. La goutte d'eau contient de la phénolphtaléine qui devient rose en milieu basique et de l'hexacyanoferrate de potassium qui forme un précipité bleu en présence d'ions Fe^{2+} .

Cette expérience fait apparaître :

- un précipité bleu au centre de la goutte;
- un anneau de rouille;
- une coloration rose au bord de la goutte.

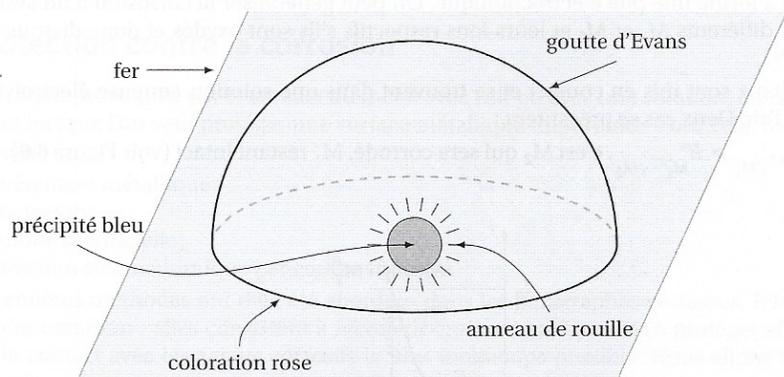


Figure 6.4. Expérience de la goutte d'Evans.

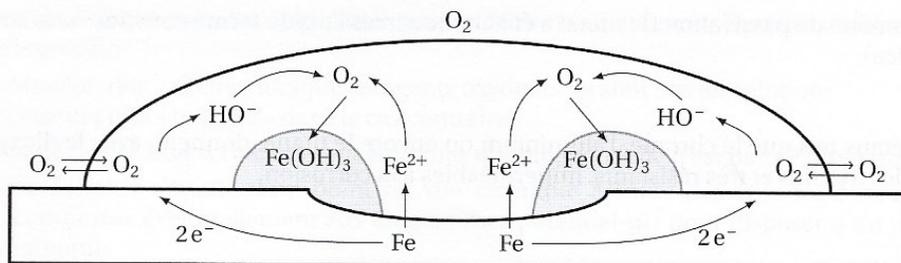


Figure 6.5. Réaction dans la goutte d'Evans.

Protection contre la corrosion

→ Protection par revêtement avec métal plus électropositif que le fer

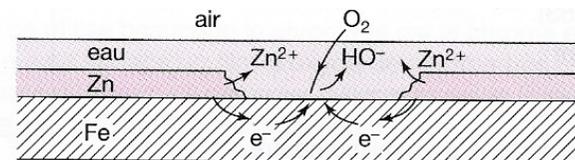
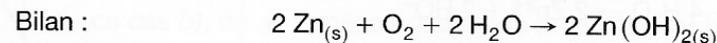


Figure 51



Les produits d'oxydation du zinc passivent le zinc et colmatent la fissure.

- **Galvanisation** : c'est l'opération qui consiste à recouvrir le fer d'une couche de zinc en le plongeant dans un bain du métal fondu de l'ordre de 450 °C (à cette température le zinc est liquide tandis que le fer est solide). Il se forme un alliage Fe-Zn en surface.

On protège ainsi la carrosserie des voitures.

- **Électrozingage** : c'est l'opération qui consiste à déposer désormais le zinc par électrolyse d'une solution concentrée de Zn^{2+} , le fer jouant le rôle de cathode siège de $Zn^{2+} + 2 e^- = Zn_{(s)}$.

On obtient ainsi une couche homogène de l'ordre de 10 μm .

→ Protection par revêtement avec métal moins électropositif que le fer

- Soit un fer sur lequel on a fait un dépôt d'un métal moins électropositif tel le chrome, ou l'étain : l'opération de chromage ou d'étamage se fait par électrolyse. Si une rayure apparaît dans le métal protecteur, le fer est mis en contact avec la solution : les conditions de fonctionnement d'une pile de corrosion sont remplies et c'est le métal le plus électropositif qui s'oxyde, c'est-à-dire le fer (Fig. 55).

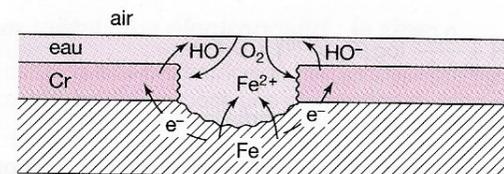
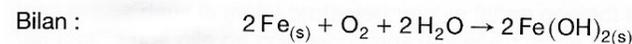


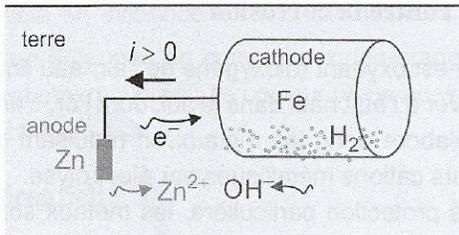
Figure 55



→ Protection électrochimique par anode sacrificielle

On utilise la corrosion différentielle pour protéger par exemple une cuve en acier enterrée, en la reliant électriquement à une électrode de zinc.

De nouveau, c'est le zinc, plus réducteur que le fer, qui est corrodé par l'eau que contient la terre : l'électrode de zinc est donc une anode sacrificielle qu'il faudra penser à renouveler avant sa destruction totale.



→ Protection électrochimique par courant imposé Cas de la protection cathodique plus efficace

On peut imposer le sens du courant, à l'aide d'un générateur, pour protéger une structure en fer en lui donnant le rôle de cathode (protection cathodique).

Afin de ne pas réaliser l'électrolyse de l'eau et ne pas dépenser d'énergie, la tension appliquée est telle que le courant soit quasi-nul (on profite ainsi des surtensions à vide).

