

Chimie

Corrosion humide

La corrosion est l'altération d'un matériau par réaction chimique avec un oxydant (O_2 ou H^+ principalement).

Corrosion uniforme

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

Selon les conditions de pH, le métal peut, soit passer en solution (sous forme de cations) soit se recouvrir d'une couche d'oxyde ou d'hydroxyde.

- Le transfert d'électrons se fait directement du métal vers l'oxydant; il n'y a pas de circulation d'électrons dans la pièce métallique.
- En solution, l'oxydant est H^+ , du couple H^+/H_2 .
- On peut envisager l'oxydation par O_2 dans le cas d'une solution aérée, mais sa concentration reste faible.

Étude thermodynamique : diagramme E -pH

L'étude thermodynamique se fait à partir du diagramme E -pH. Les concentrations des espèces produites étant faible, la concentration de travail est usuellement prise à $c_0 = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On représente sur le diagramme le domaine de l'eau.

On distingue trois domaines :

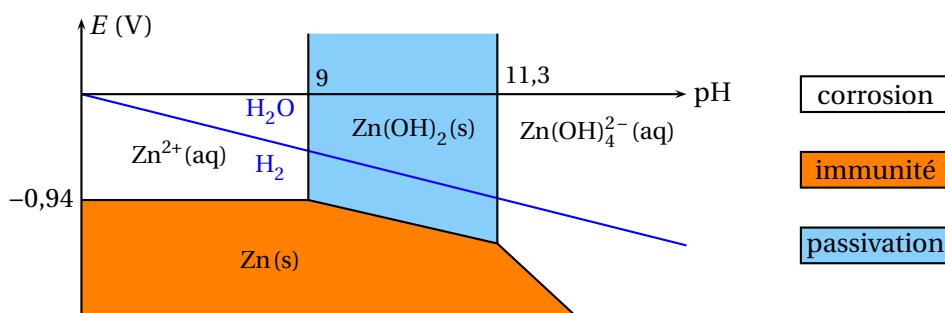
le domaine de corrosion : c'est le domaine de prédominance des ions métalliques. L'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à des espèces solubles qui se dispersent dans la solution;

le domaine de passivation : c'est le domaine d'existence des oxydes solides. L'attaque du métal est thermodynamiquement possible, mais elle entraîne la formation d'une couche d'oxyde, imperméable, qui rend une attaque ultérieure infiniment lente. Il n'y a pas passivation si l'oxyde ne recouvre pas totalement le métal.

le domaine d'immunité : c'est le domaine d'existence du métal. Son attaque est thermodynamiquement impossible, car l'espèce est stable dans ce domaine.

- La passivation n'est effective que si l'oxyde protège efficacement le métal; ce n'est par exemple pas le cas du fer car l'oxyde $Fe_2O_3(s)$ est perméable et ne protège pas le fer.

Dans le cas du zinc, en considérant les espèces $Zn(s)$, $Zn^{2+}(aq)$, $Zn(OH)_2(s)$ et $Zn(OH)_4^{2-}(aq)$ on obtient :



Du point de vue thermodynamique, le zinc est attaqué par l'eau pour $pH < 9$. Pour $9 < pH < 11,3$, le zinc est protégé par la couche d'hydroxyde de zinc qui se forme à sa surface (passivation).

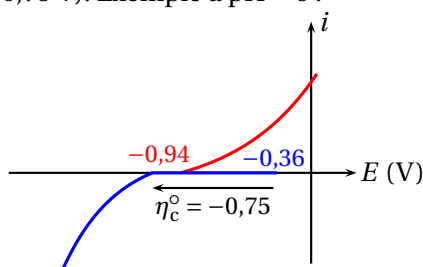
Étude cinétique : courbes $i=f(E)$

S'il existe un potentiel E_{corr} pour lequel $i_a = -i_c = i_{\text{corr}}$ notable, on observe le phénomène de corrosion.

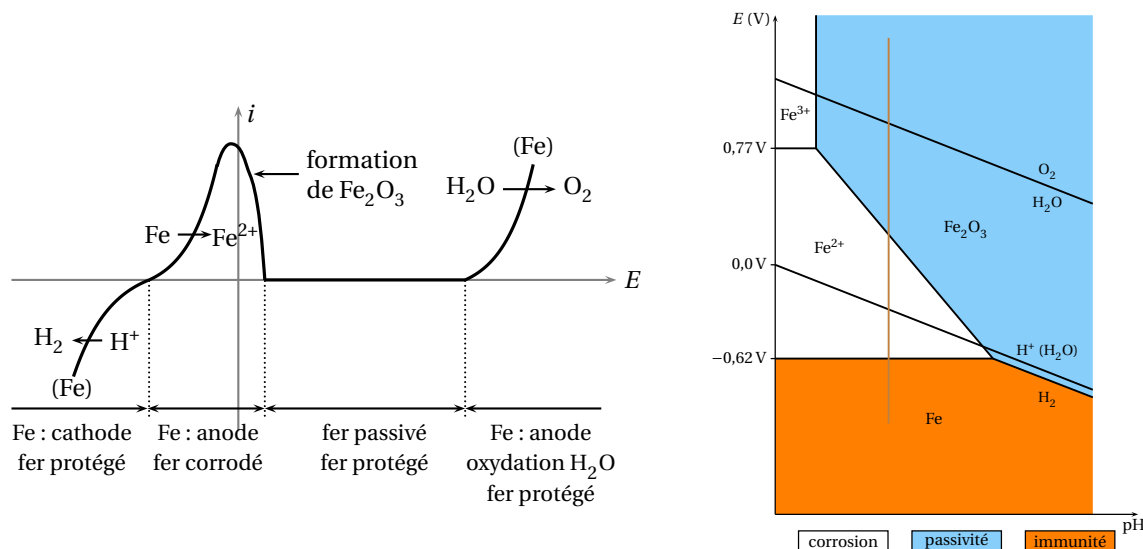
La potentiel E_{corr} est appelé **potentiel de corrosion**; le courant i_{corr} est appelé **courant de corrosion**.

Des surpotentiels peuvent décaler les courbes courant-potential de telle sorte qu'il n'y a pas de potentiel de corrosion : il y a **blocage cinétique**.

Dans la pratique, le zinc n'est pas attaqué par l'eau : il y a blocage cinétique du fait de la surtension cathodique élevée de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ sur le zinc ($\eta_c^\circ = -0,75$ V). Exemple à pH = 6 :



Sur la courbe courant-potential, on observe une annulation du courant quand le potentiel place le système dans la zone de formation de l'oxyde métallique protecteur : c'est le phénomène de passivation.



Corrosion différentielle

On parle de corrosion différentielle, ou corrosion galvanique, lorsqu'elle s'exerce de façon différente en deux zones de la surface du métal.

L'hétérogénéité peut être :

- la présence de deux métaux différents en contact;
- une hétérogénéité de la solution (zone plus oxygénée, zones des concentrations différentes);
- une hétérogénéité de structure du métal (écrouissage).

On parle de corrosion galvanique, car il y a circulation d'électrons dans la pièce métallique, de la zone anodique à la zone cathodique. On parle de **pile de corrosion**.

Cas du contact entre deux métaux différents

Dans une solution d'acide chlorhydrique, on fait les observations suivantes :

1. Lorsque l'on plonge une plaque de zinc, il se produit un léger dégagement gazeux à la surface du métal.
2. Lorsque l'on plonge une plaque de fer, il se produit un léger dégagement gazeux à la surface du métal.

3. Lorsque l'on met en contact les deux plaques métalliques, il se produit un fort dégagement gazeux à la surface du fer. On constate que le zinc est attaqué, mais pas le fer.

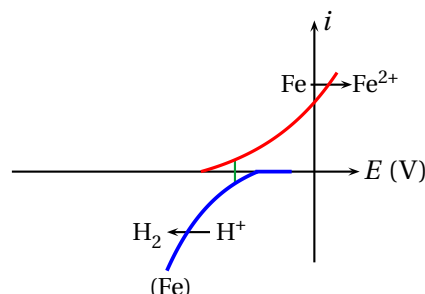
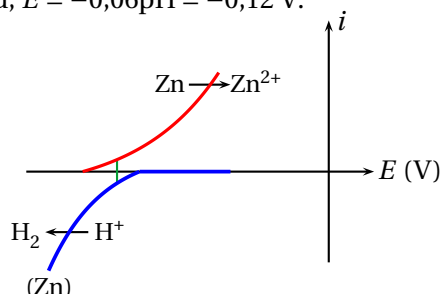
Les deux premières observations montrent que l'attaque du fer ou du zinc en milieu acide est thermodynamiquement possible, mais avec une cinétique lente.

On donne $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}$. On se place à $\text{pH} = 0$, avec une concentration en ions dissous $c_0 = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

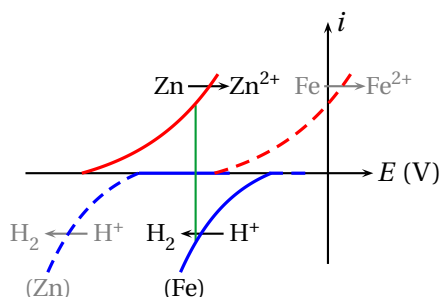
Pour le zinc, $E_1 = E_1^\circ + 0,03 \log [\text{Zn}^{2+}] = -0,94 \text{ V}$.

Pour le fer, $E_2 = E_2^\circ + 0,03 \log [\text{Fe}^{2+}] = -0,62 \text{ V}$.

Pour l'eau, $E = -0,06 \text{pH} = -0,12 \text{ V}$.



La surtension de H^+/H_2 est plus grande sur le zinc que sur le fer. Dans les deux cas, le potentiel mixte correspond à une faible intensité : la réaction est lente.



Quand les deux métaux sont en contact, l'intensité est la plus élevée pour le potentiel mixte qui correspond à :

- l'oxydation du zinc en ions zinc;
- la réduction de l'eau sur la pièce en fer.

La pièce en fer n'est pas attaquée.

Protection contre la corrosion

On considère le cas d'une pièce en fer à protéger de la corrosion par le dioxygène dissous.

Protection par revêtement

Revêtement non métallique

On dépose un revêtement protecteur sur la pièce en métal : couche de peinture, vernis, revêtement plastique.

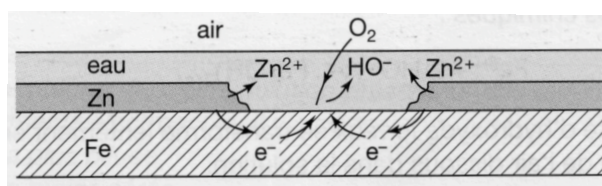
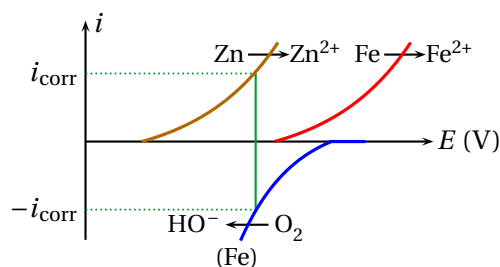
Avantages simple à mettre en œuvre, peu onéreux.

Inconvénients la protection cesse dès que le revêtement est endommagé.

Revêtement métallique

On dépose à la surface de la pièce à protéger une couche d'un métal M .

Cas d'un métal plus réducteur que le fer : le zinc

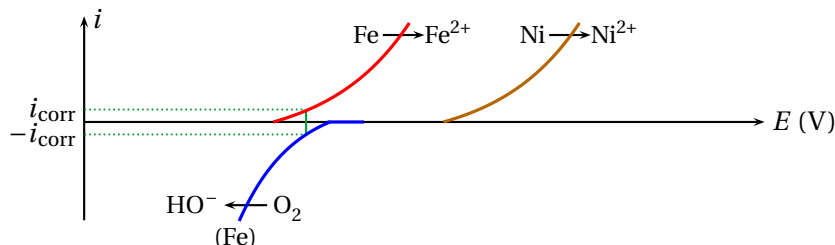


Le zinc, plus facilement oxydable que le fer, joue le rôle d'anode et s'oxyde. La couche d'oxyde formée protège le zinc d'une oxydation ultérieure par passivation.

Le fer joue le rôle de cathode et ne subit pas de corrosion.

- Le fer reste protégé tant qu'il reste du zinc à sa surface : un défaut de revêtement est sans conséquence sur la corrosion.
- La consommation relativement rapide du métal protecteur oblige à déposer des couches suffisamment épaisses pour que la protection reste efficace longtemps.
- La couche de zinc peut être déposée par électrolyse (électrozingage), ou en plongeant la pièce à protéger dans un bain de zinc fondu (galvanisation).

Cas d'un métal moins réducteur que le fer : le nickel



- Contrairement au cas précédent, la protection cesse dès que la couche protectrice présente un défaut : le fer joue alors le rôle d'anode et s'oxyde.
- La consommation relativement lente du métal protecteur, plus difficilement oxydable que le fer, permet de n'utiliser qu'une faible épaisseur pour assurer une protection sur une longue période.

Protection par passivation

Certains métaux sont naturellement protégés de la corrosion par passivation :

- l'aluminium, qui se recouvre d'une très fine couche d'oxyde (l'alumine Al_2O_3) protectrice, transparente et imperméable;
- l'acier inoxydable, qui comporte du chrome (au moins 13 % en masse) dont l'oxydation conduit à une très fine couche protectrice d'oxyde de chrome Cr_2O_3 ;
- l'or et le platine qui, comme l'aluminium, se recouvrent d'une couche d'oxyde protectrice;
- le cuivre, qui se corrode en un oxyde de cuivre, qui évolue en hydroxycarbonate de cuivre de couleur vert pâle (« vert de gris ») en présence de CO_2 .

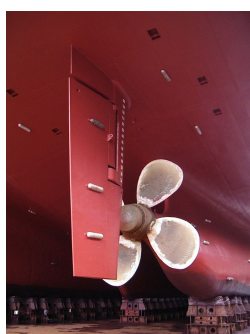
Protection par anode sacrificielle

La pièce en fer à protéger est mise en contact électrique avec une pièce d'un métal plus réducteur, comme le zinc ($E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) > E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$).

Le métal Zn joue le rôle d'anode et se fait oxyder selon $\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$.

La pièce en fer joue le rôle de cathode sur laquelle se produit la réduction¹ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{HO}^-$.

- L'anode se dissout progressivement (d'où le nom d'anode sacrificielle), et la pièce en fer est protégée tant qu'il reste du zinc.
- Cette méthode est très souvent utilisée pour protéger les coques des bateaux, les canalisations ou les tubes (« pipe-lines ») en acier.
- Quand les pièces de zinc sont presque totalement dissoutes, on les remplace par des morceaux neufs.



anodes sacrificielles



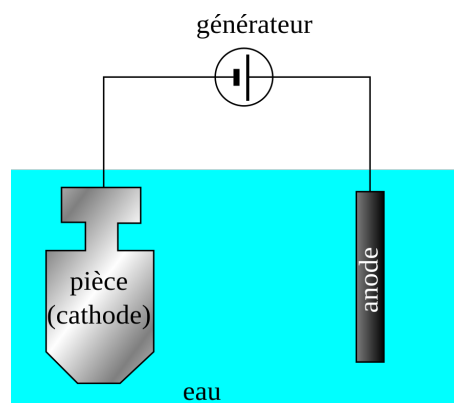
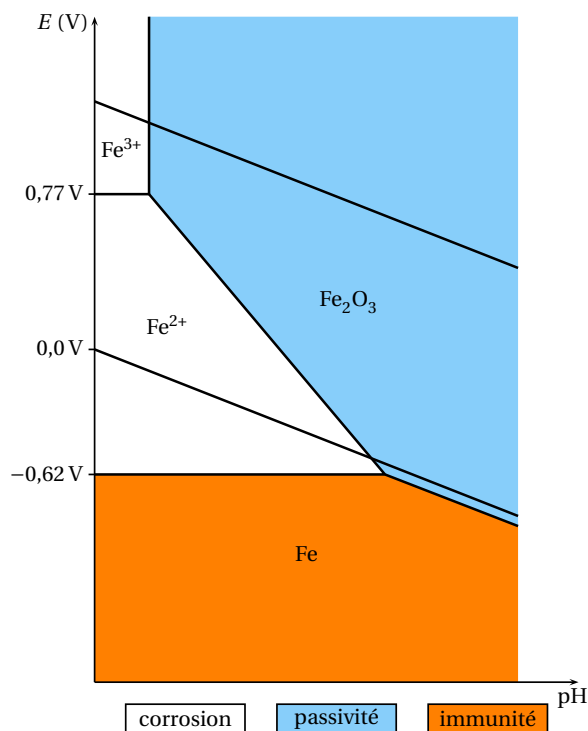
anode sacrificielle neuve



anode sacrificielle corrodée

1. ou $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{HO}^-$ s'il n'y a pas d'oxygène dissous.

Protection électrochimique par courant imposé



Dans un certain domaine de potentiel, le fer se trouve dans sa zone d'immunité : il n'est pas attaqué car le fer métal est la forme thermodynamiquement stable de l'élément.

La méthode active de protection consiste à relier la plaque d'acier protégée à un générateur et, en imposant la tension ou le courant, on amène le fer dans sa zone d'immunité.

- Le fer est relié au pôle négatif (cathode) d'un générateur de courant continu.
- Le pôle positif du générateur est relié à une anode inerte (graphite).
- Le système fonctionne comme une pile en régime de décharge forcée.
- La cathode reste protégée tant que l'anode n'a pas été totalement consommée.
- Cette technique est utilisée pour les canalisations enterrées (transport du gaz).



générateur pour protection cathodique relié à un pipe-line



marqueurs de protection cathodique sur un gazoduc