

## C5 Corrosion humide

### I Introduction. Rappels

#### I.1 Définitions

La corrosion est le phénomène par lequel un **métal M** est **oxydé**. C'est donc une réaction d'oxydo-réduction.

La corrosion est dite **humide** si les agents oxydants (essentiellement  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ,  $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$ ,  $\text{O}_{2(aq)}$ ) sont en solution. Le métal est alors oxydé soit sous forme ionique, soit sous forme solide (hydroxyde  $\text{M}_x(\text{OH})_{y(s)}$ , oxyde  $\text{M}_x(\text{OH})_{y(s)}$ ).

Remarque : l'atmosphère est toujours un peu humide, un mince film d'eau se dépose sur les métaux. Même à l'air libre on peut avoir un phénomène de corrosion humide.

On s'intéressera essentiellement au fer, au zinc, à l'aluminium, au cuivre, ...

#### I.2 Importance pratique, économique, industrielle

De nombreux métaux jouent un rôle essentiel dans notre vie quotidienne (boîtes métalliques pour la conservation des aliments et des boissons, ouvrages d'art en fer, différentes prothèses, ...). Il est donc fondamental d'empêcher leur corrosion, pour qu'ils conservent les propriétés pour lesquelles ils ont été choisis.

Chaque année 20% de la production mondiale d'acier (alliage de fer et de carbone) sert uniquement à remplacer des pièces existantes corrodées, pour un coût de plusieurs milliards d'euros... Au coût du remplacement des pièces corrodées s'ajoute celui des arrêts de fonctionnement nécessaires à leur changement ou à leur réparation.

La prévision des phénomènes de corrosion et la protection des métaux corrodables est donc un objectif industriel prioritaire.

#### I.3 Outils d'étude

##### I.3.1 Diagramme E-pH

La thermodynamique, par l'intermédiaire des diagrammes  $E - pH$  permet de prédire la **possibilité ou l'impossibilité** d'une réaction d'oxydo-réduction : un oxydant et un réducteur vont réagir si leurs domaines de prédominances sont disjoints.

Domaines : pour un métal on distingue trois types de domaine. Domaine **d'immunité** pour le domaine d'existence du métal, domaine de **corrosion** quand le métal s'oxyde sous forme ionique, et domaine de **passivation** s'il s'oxyde sous forme solide.

Deux exemples classiques sont donnés figures 1 et 2.

Remarque : conventionnellement on prend pour les diagrammes  $E - pH$  une concentration de tracé (ou de travail) très faible :  $c_T = 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

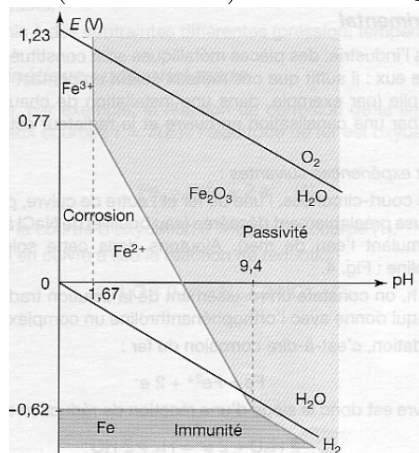


FIGURE 1 – Diagramme potentiel pH du fer

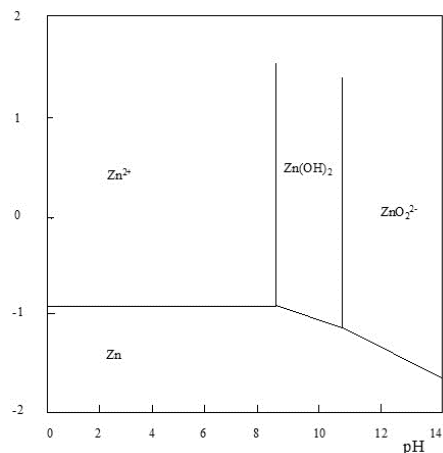


FIGURE 2 – Diagramme potentiel pH du zinc

### I.3.2 Diagramme I-E

Quand une réaction est possible, c'est la connaissance des courbes intensité-potentiel qui permet de savoir si la réaction sera rapide, lente ou infiniment lente (blocage cinétique). On en utilisera plusieurs dans ce chapitre.

On rappelle qu'on distingue essentiellement les systèmes rapides et les systèmes lents. Deux exemples sont donnés sur la figure 3.

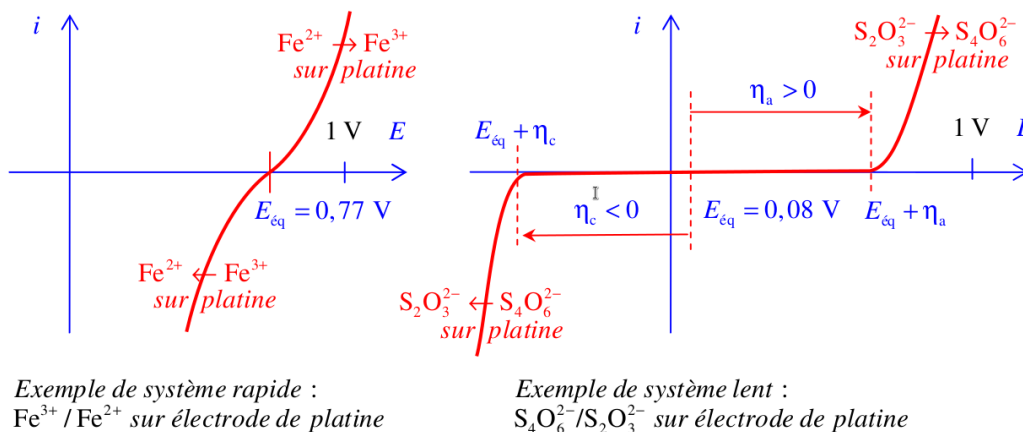


FIGURE 3 – Deux exemples de courbes intensité-potentiel

## II Différents types de corrosion

On distingue essentiellement la corrosion uniforme et la corrosion différentielle.

### II.1 Corrosion uniforme

Il s'agit du cas, assez rare, où la totalité du système qui peut être le siège de la réaction d'oxydo-réduction est relativement **homogène** : la totalité de la surface du métal est alors oxydée.

Dans ce cas il y a échange **direct** des électrons entre l'oxydant et le métal.

#### II.1.1 Cas du fer : corrosion

Le fer, à  $pH = 7$  s'oxyde en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{FeOOH}$ , qui constitue la rouille, faiblement imperméable. La passivation ralentit un peu la corrosion sans l'arrêter. Quelques exemples de corrosion du fer sont données sur les figures 4, 5, 6, 7.



FIGURE 4 – Fer à cheval neuf



FIGURE 5 – Fer à cheval rouillé...

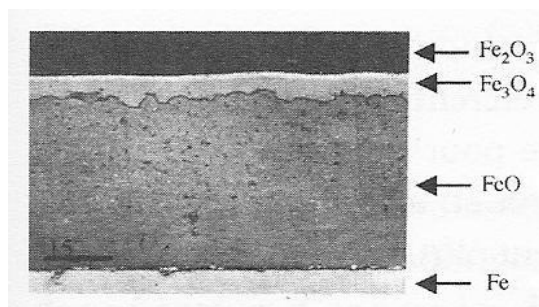


FIGURE 6 – Coupe d'un morceau de fer présentant divers couches d'oxydes en surface



FIGURE 7 – Épave de bateau : la couche de rouille n'a pas protégé le métal en profondeur

### II.1.2 Cas de l'aluminium et du zinc : passivation

L'aluminium est plus avide que le fer pour l'oxygène, mais son oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (l'alumine), constitue très rapidement une barrière infranchissable qui arrête l'oxydation : on dit alors que l'aluminium est passivé.

Remarque : la couche d'oxyde se forme spontanément, mais la passivation peut être renforcée en augmentant l'épaisseur de la couche d'alumine par un procédé électrolytique : on obtient alors de l'aluminium « anodisé » particulièrement réfractaire à la corrosion (figures 8 et 9).



FIGURE 8 – Barquettes « alimentaires » en aluminium



FIGURE 9 – Menuiserie en aluminium « anodisé »

Le zinc se comporte un peu de la même façon vis-à-vis de l'air. Il se forme à sa surface une couche protectrice d'hydroxocarbonate qui empêche la poursuite de l'oxydation en profondeur : c'est un phénomène de passivation



FIGURE 10 – Toiture en zinc



FIGURE 11 – Arrosoir en zinc

## II.2 Corrosion différentielle

Cette corrosion a lieu lors de la présence d'une **hétérogénéité** quelconque. Il y a corrosion différentielle lorsque l'attaque s'exerce de façon différente en deux zones de la surface du métal. Il y a nécessairement **circulation d'électrons** au sein du métal pour relier ces deux zones. Cette corrosion est dite aussi électrochimique pour traduire la participation des électrons de conduction du métal. Cette fois, le transfert des électrons entre oxydant et réducteur est **indirect**.

### II.2.1 Mécanisme de la corrosion différentielle. Micropile de corrosion

On distingue donc des zones anodiques où a lieu l'oxydation du métal, les ions passant en solution. Les électrons libérés par l'oxydation migrent dans le métal vers une zone voisine, cathodique, où a lieu la réduction de l'agent oxydant. Ceci est illustré sur la figure 12.

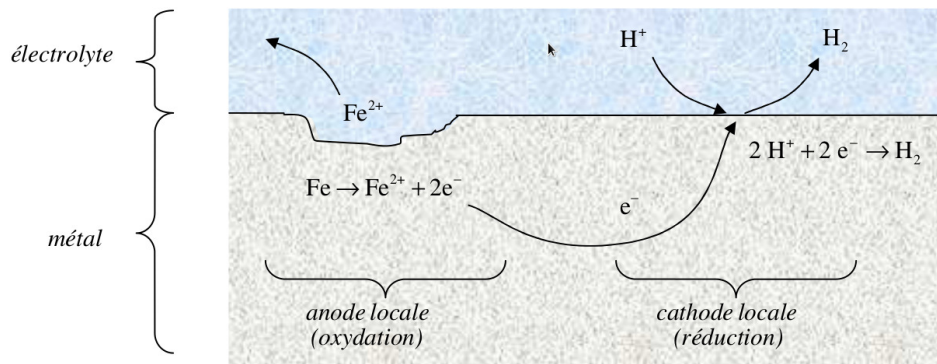


FIGURE 12 – Corrosion différentielle du fer

La lame de métal au contact d'une solution oxydante se comporte comme une pile dans laquelle l'anode et la cathode sont :

- Court-circuitées (car appartenant au même métal, elles sont nécessairement reliées)
- Sièges de réactions différentes

C'est pourquoi on parle de micro-pile de corrosion (cf. figure 13).

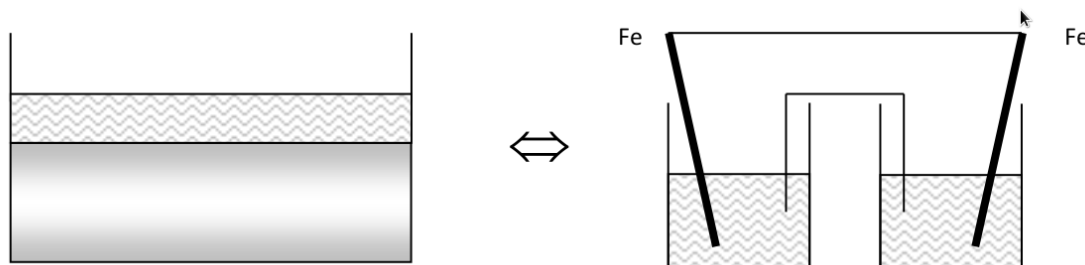


FIGURE 13 – Micro-pile de corrosion

### II.2.2 Facteurs favorisant la corrosion différentielle

Tout hétérogénéité du système favorise la corrosion différentielle. On distingue les hétérogénéités liées au milieu environnant, et celles liées au matériau lui-même.

**Milieu environnant** On peut citer :

- Concentration variable en dioxygène dissous.
- Présence ou non d'anions pouvant complexer les cations issus de l'oxydation du métal (Par exemple les ions  $\text{Cl}^{-}$  peuvent complexer les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sous forme  $\text{FeCl}_4^{-}$ , ce qui a pour conséquence d'augmenter la dissolution du métal pour compenser les ions  $\text{Fe}^{3+}$  consommés par la complexation).
- Température

**Matériau** De même on peut citer

- Hétérogénéité de l'état de surface du métal
- Hétérogénéité de sa composition (alliage, deux métaux différents en contact)
- Différences de contraintes mécanique (écrouissage,...)

### II.2.3 Corrosion galvanique

L'hétérogénéité du métal peut être marquée, par exemple dans le cas du contact entre deux pièces métalliques de natures différentes : raccord entre un radiateur en fer et la canalisation en cuivre (cf. figure 14). On parle dans ce cas de corrosion **galvanique**. La figure 16 montre la micro pile correspondante et la figure 17 donne l'allure des courbes intensité-potentiel qui permet d'interpréter le phénomène.

Le potentiel mixte porte ici le nom de **potentiel de corrosion**. L'intensité qui circule est quant à elle **l'intensité de corrosion**.

Dans ce cas, si la cinétique le permet, c'est le métal le plus réducteur (le moins noble) qui s'oxyde. On se réfère à l'échelle de potentiel redox de la figure 15. Les métaux les plus nobles sont en haut de l'échelle.



FIGURE 14 – Raccord d'un radiateur

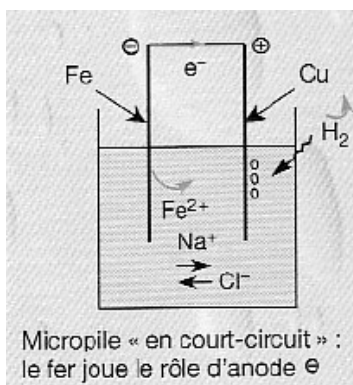


FIGURE 16 – Micropile Fer-Cuivre

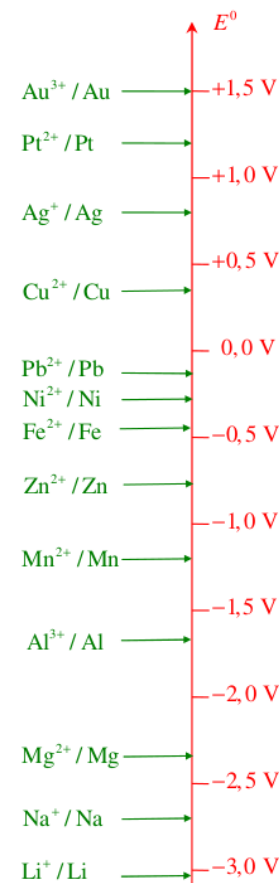


FIGURE 15 – Echelle de potentiel Redox des métaux

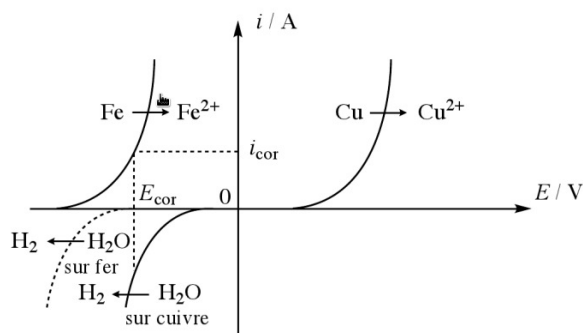


FIGURE 17 – Courbes intensité potentiel système fer cuivre

### II.2.4 Corrosion par aération différentielle

Une situation fréquente est celle où l'agent oxydant  $O_2$  dissous, n'est pas en même concentration partout dans la solution.

Mais attention, là où la concentration en  $O_2$  est la plus élevée, le potentiel du couple  $O_2/H_2O$  est plus le fort. C'est donc là qu'a lieu la réduction. En conséquence l'oxydation a lieu, paradoxalement, là où la concentration en  $O_2$  est la plus faible.

Divers exemples sont données sur les figures 18 et 19

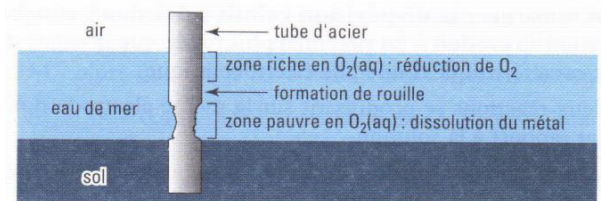


FIGURE 18 – Structure immergée dans la mer

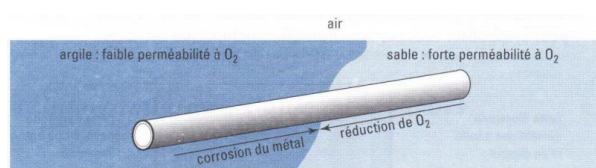


FIGURE 19 – Structure entrée dans de l'argile et du sable

Une situation courante est celle d'une fissure dans une plaque de fer, celle-ci étant recouverte d'eau au contact d'air. C'est dans la partie la plus profonde de la fissure, qui est la partie la moins oxygénée, que la corrosion va avoir lieu. Il y aura donc, à plus ou moins long terme, perforation de la plaque (Cf. figure 20)

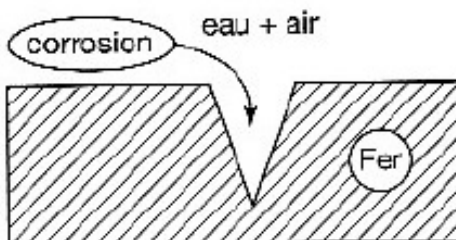


FIGURE 20 – Corrosion différentielle du fer suite à une rayure

**Expérience de la goutte d'Evans (Cf. TP Cours)** L'aération différentielle peut s'illustrer par l'expérience de la goutte d'Evans,

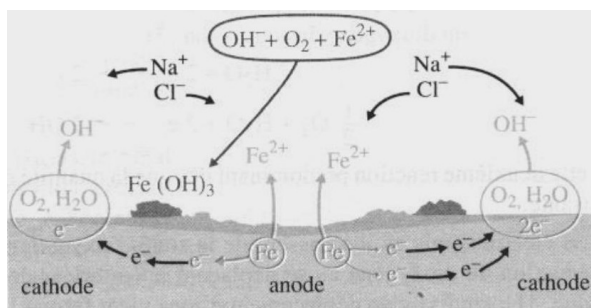


FIGURE 21 – Expérience de la goutte d'Evans

### III Protection contre la corrosion

On distingue diverses méthodes de protection contre la corrosion des métaux.

#### III.1 Protection physique

Elle consiste à isoler physiquement le métal du contact avec toute solution aqueuse. Elle nécessite un revêtement très adhérent

- La plus simple des protections est le dépôt d'une couche de peinture (peinture anti rouille à base de minium  $Pb_3O_4$ ). Cette technique est fiable si la peinture est adhérente, et qu'elle recouvre tout le métal. La protection dure aussi longtemps que la couche de peinture perdure.

Citons Gustave Eiffel : « **On ne saurait trop se pénétrer du principe que la peinture est l'élément essentiel de la conservation d'un ouvrage métallique et que les soins qui y sont apportés sont la seule garantie de sa durée.** »

Elle permet de protéger des ouvrages métalliques (ponts, pylônes électriques, ...).

- On peut déposer également un revêtement plastique permettant de réaliser des clôtures (grillage plastifié), de l'émail, ou encore un vernis.
- On utilise également le procédé dit de parkérisation ou phosphatation pour les carrosseries automobiles : les pièces à protéger sont plongées dans une solution chaude de phosphate de zinc, de fer ou de manganèse. Une fine couche de phosphate de fer se forme (réaction chimique) sur la pièce d'acier ; elle constitue un bon support pour la peinture.

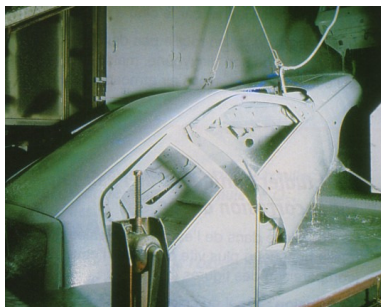


FIGURE 22 – Phosphatation d'une carrosserie



FIGURE 23 – La tour Eiffel a déjà été repeinte 17 fois depuis sa construction (60 tonnes de peintures à chaque fois...)

#### III.2 Protection métallique

Elle consiste à recouvrir le fer d'une couche d'un autre métal. On distingue deux cas selon la nature du métal utilisé.

##### III.2.1 Choix d'un métal plus électropositif

C'est le cas du zinc. 40% de la production française de zinc sont utilisés pour la protection contre la corrosion du fer. On parle de **galvanisation**. Bien entendu, la couche protectrice de zinc ne doit pas s'oxyder, ce qui suppose un traitement spécial conduisant à la passivation du zinc (couche d'hydrocarbonate de zinc, imperméable et adhérente).

S'il y a une éraflure, ou un rayure dans le métal protecteur, il se crée une pile de corrosion dans laquelle le métal le plus réducteur s'oxyde, c'est-à-dire le zinc. Cet accident n'entraîne donc pas la corrosion du fer, d'autant plus que les produits d'oxydation du zinc provoquent souvent le colmatage des fissures. La protection de la pièce de fer reste assurée tant que la couche de zinc n'est pas totalement détruite.

Le dépôt de zinc peut être effectué principalement de deux manières :

- immersion (galvanisation) : on recouvre l'acier en le plongeant dans un bain de zinc fondu (température de fusion du zinc 419 ° C, du fer 1535 ° C) (méthode employée depuis le milieu du 19ème).
- Électrozingage : le dépôt est électrolytique (méthode de plus en plus employée). La pièce à zinguer joue le rôle de cathode. Le bain électrolytique est une solution concentrée de zinc (II) et l'anode est en zinc très pur. L'épaisseur du dépôt est en général de 5 à 10  $\mu\text{m}$ .

### III.2.2 Cas d'un métal moins électropositif

C'est le cas du nickel, du chrome, de l'étain : ceux-ci se recouvrent eux-mêmes d'un film d'oxyde fin, adhérent et protecteur.

Dans ce cas, une rayure entraîne la corrosion du métal le plus réducteur, c'est-à-dire le fer : ce dernier joue le rôle d'anode et subit une corrosion accélérée (par rapport à « fer seul avec solution aqueuse »).

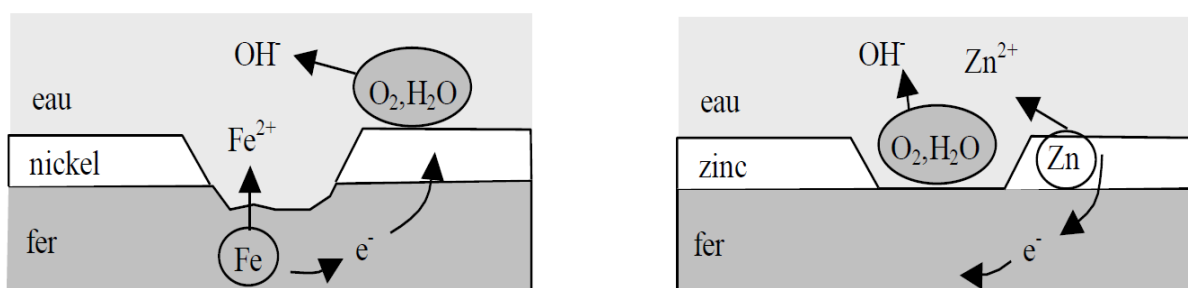


FIGURE 24 – Conséquence d'une rayure de la protection métallique



FIGURE 25 – Galvanisation d'une carrosserie

### III.3 Protection par anode sacrificielle

Le fer à protéger est relié électriquement à un métal plus électropositif que lui, qui subit l'oxydation à sa place ; le fer reçoit alors un courant d'électrons, de sorte que le dioxygène est réduit à son contact sans que lui-même soit attaqué. Comme le métal protégé joue le rôle de cathode, on parle parfois de protection **cathodique**.

L'autre métal utilisé constitue une anode qui se corrode peu à peu : c'est une **anode sacrificielle**. La protection cesse dès que l'anode est entièrement consommée. On utilise principalement le zinc.

Ce type de protection utilisant le zinc est très utilisé car facile à mettre en œuvre, contrairement à la galvanisation, qui demande un dépôt très adhérent.



**Exemple :** les coques en acier des navires ou les conduites enterrées sont protégées par des électrodes de zinc convenablement disposées (cf. figure 26).



FIGURE 26 – Pains de zinc sur la carène et près de l'hélice d'un bateau

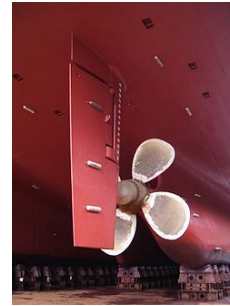


FIGURE 27 – Les pains ressortent mieux sur fond rouge



FIGURE 28 – Détails des pains de zinc

### III.4 Protection électrochimique

On utilise un générateur et on utilise la pièce à protéger soit en cathode, soit en anode.

#### III.4.1 Protection cathodique

On relie le métal à protéger au pôle négatif d'un générateur électrique, de sorte que le point de fonctionnement soit dans le domaine d'immunité du métal, le pôle positif étant relié à une anode. Cette technique porte le nom de **protection cathodique par courant imposé**. L'alimentation électrique permet de polariser cathodiquement la structure à protéger en faisant circuler un courant continu entre l'ouvrage à protéger et une anode auxiliaire dite « déversoir ». Dans les régions isolées, ce courant peut être généré par des systèmes d'éoliennes ou de panneaux photovoltaïques (Cf. figure 29)

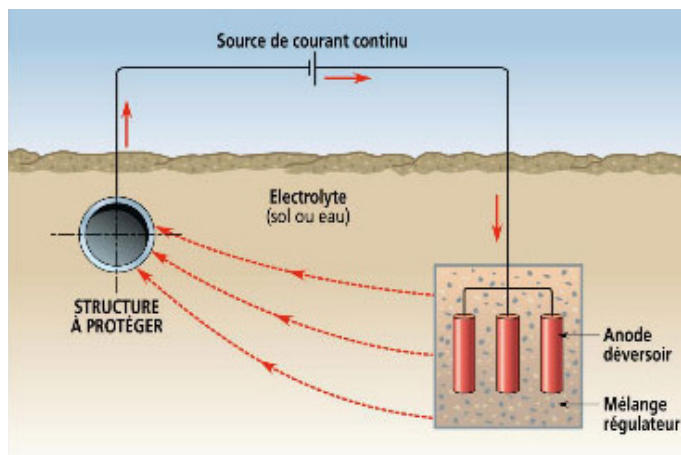


FIGURE 29 – Installation de protection à courant imposé

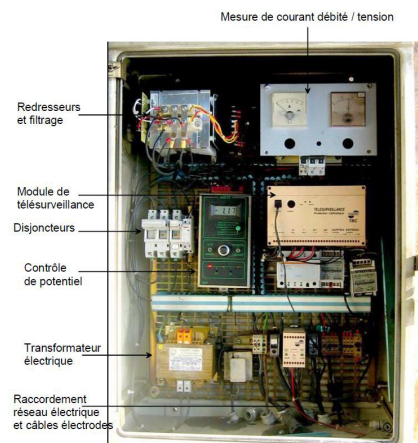


FIGURE 30 – Détails de l'installation de régulation

On force cette pièce à fonctionner en **cathode** = aucun risque d'oxydation.

Par contre, elle est siège d'une réduction : souvent  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ , et le gaz formé peut s'insérer dans la structure du métal et le fragiliser.

Selon les cas, cette anode déversoir peut être constituée de matériau consommable (acier de rebut), semi-inerte (ferro-silicium, graphite, magnétite, oxyde de plomb) ou inerte (titane platiné, niobium platiné, tantale platiné, titane recouvert d'oxydes mixtes "Ti/MMO", polymères conducteurs).

### III.5 Protection anodique

On relie le métal à protéger au pôle positif d'un générateur électrique, de sorte que le point de fonctionnement soit dans le domaine de passivation de ce métal, le pôle négatif étant relié à une cathode inerte.

On relie la pièce métallique au pôle positif d'un générateur : des électrons doivent être fabriqués à cette électrode pour alimenter le pôle + du générateur. La pièce métallique se comporte en **anode** elle s'oxyde !

On adapte les conditions ( $E, pH$ ) de manière à ce que le point de fonctionnement se trouve dans le domaine de **passivation** du métal, avec un dépôt d'oxyde qui protège la surface du métal. La figure 31 rappelle l'allure d'une courbe intensité potentiel lorsque le phénomène de passivation apparaît.

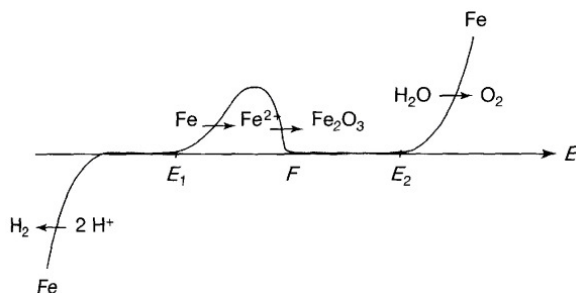


FIGURE 31 – Phénomène de passivation du fer

Inconvénients : Technique coûteuse en énergie (le générateur fonctionne en permanence). La couche d'oxyde ne doit pas subir de rayure ou d'altération