

La majorité des métaux se trouve à l'état naturel sous forme d'oxydes, prenant le plus souvent la forme de molécules M_xO_y . La fabrication du métal à partir de ces oxydes requiert divers traitements chimiques relevant de la métallurgie. Dans certaines conditions que nous préciserons, le métal ainsi obtenu est thermodynamiquement instable : il retourne plus ou moins lentement à l'état d'oxyde métallique.

Puisque les propriétés mécaniques et électriques des oxydes sont très différentes de celles du métal, cette transformation peut avoir des effets indésirables, voire catastrophiques : formation de trous dans les coques de bateaux ou les tuyauteries ; perte de résistance des bâtiments et des ponts, etc. La corrosion reste un enjeu économique et technique majeur, puisqu'on estime que quelques pourcents du PIB mondial sont liés aux activités de prévention, de traitement, et de remplacement des structures corrodées.

Dans ce chapitre, on étudie quelques aspects de la corrosion métallique dans le cas le plus classique d'un métal en contact avec de l'eau et/ou de l'oxygène.

TABLE DES MATIERES

I - COMPORTEMENT D'UN MÉTAL FACE À LA CORROSION	1
I.1 - Corrosion d'un métal en milieu humide	1
I.2 - Diagramme de corrosion (immunité, corrosion, passivation)	2
I.3 - Cinétique d'une réaction de corrosion	3
II - CORROSION DIFFERENTIELLE	4
II.1 - Hétérogénéité du support (jonction entre métaux)	4
II.2 - Hétérogénéité du milieu	5
III - CORROSION – FACTEURS AGGRAVANTS ET PROTECTION	6
III.1 - Facteurs aggravant la corrosion	6
III.2 - Protection contre la corrosion	6

I - COMPORTEMENT D'UN MÉTAL FACE À LA CORROSION

I.1 - Corrosion d'un métal en milieu humide

Corrosion

La corrosion est l'**oxydation d'un métal** en cations métalliques ou en oxydes, via une réaction avec un oxydant présent dans l'environnement du métal. La corrosion en présence d'eau à température ambiante est appelée « **corrosion humide** ».

Dans tout ce chapitre, on considèrera la corrosion d'un métal en milieu aqueux (avec l'oxydant du couple H_2O/H_2), ou en milieu oxygéné (avec l'oxydant du couple O_2/H_2O). Lorsqu'une réaction entre un métal et un de ces oxydants est possible, on utilisera le plus souvent les demi-réactions redox suivantes :

Zone anodique (oxydation)	Zone cathodique (réduction)	Couple redox
$M \rightarrow M^{n+} + n e^-$	Milieu sans oxygène (acide) $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$	(H_2O/H_2)
	Milieu sans oxygène (neutre ou basique) $2 H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 + 2 HO^-$	(H_2O/H_2)
	Milieu oxygéné (acide) $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$	(O_2/H_2O)
	Milieu oxygéné (neutre ou basique) $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 HO^-$	(O_2/H_2O)

Les réactions en milieu approximativement neutre ne font pas intervenir H^+ ou HO^- (qui sont présents en très faibles quantités). Cela dit, il n'est pas rare que l'eau naturellement présente au contact du métal soit modérément acide (ne serait-ce qu'à cause du CO_2 atmosphérique dissout).

Lorsqu'on souhaite écrire une équation chimique de corrosion en milieu basique, le plus simple est d'abord de l'écrire en milieu acide, puis de « neutraliser » en ajoutant des ions hydroxydes HO^- en nombre égal de chaque côté.

Remarque : On voit que les réactions en milieu neutre font apparaître des ions HO^- , qui tendent à basifier le milieu.

I.2 – Diagramme de corrosion (immunité, corrosion, passivation)

Pour étudier la corrosion, on étudie le diagramme $E - pH$ du métal contenant le métal, ses oxydes, et éventuellement ses hydroxydes, auquel on superpose le diagramme $E - pH$ de l'eau, contenant les deux espèces chimiques des deux couples (O_2/H_2O) et (H_2O/H_2). En fonction du placement relatif des différentes zones, on peut alors lire les réactions thermodynamiquement favorisées.

Domaines d'un diagramme $E - pH$ de corrosion

Dans un diagramme $E - pH$, sur lequel on superpose les couples de l'eau et d'un métal, on appelle :

- **Domaine d'immunité** : la zone où le métal est thermodynamiquement stable ;
- **Domaine de corrosion** : la zone où le cation en solution est thermodynamiquement stable ;
- **Domaine de passivation** : la zone où les oxydes et hydroxydes solides sont thermodynamiquement stables.

Il faut se rappeler que le tracé d'un diagramme $E - pH$ n'est possible qu'après avoir défini les **conventions de tracé** : pour quelle concentration des éléments aqueux choisit-on de délimiter les différentes zones de stabilité ? Dans le cas de la corrosion, il convient de choisir des **concentrations relativement faibles**, puisqu'en environnement réel, la concentration en cations métalliques dans l'eau, ou la concentration en oxygène, ne seront jamais très importantes (l'eau de l'environnement est toujours renouvelée). On peut retenir l'ordre de grandeur souvent choisi : $c_{tr} \sim 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans un diagramme $E - pH$, deux espèces peuvent coexister s'il existe une zone de potentiel et de pH pour laquelle les deux espèces sont thermodynamiquement stables.

I.2.A – Domaine de corrosion : exemple du fer

On rappelle que la séparation des couples de l'eau a pour équation :

En raisonnant sur le diagramme simplifié du fer, représenté ci-dessous, on peut alors déterminer les composés stables en présence d'eau.

Composés chimiques stables dans l'eau :

Pour $pH < 1,67 \rightarrow$ _____

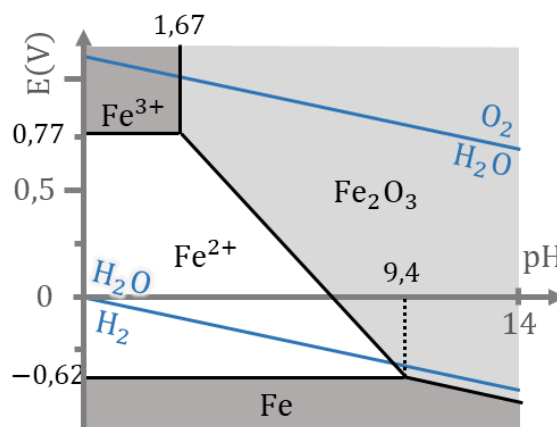
Pour $1,67 < pH < 9,4 \rightarrow$ _____

Pour $pH > 9,4 \rightarrow$ _____

Exemples de réactions du fer (pour $pH < 1,67$) :

Couple (H_2O/H_2) _____

Couple (O_2/H_2O) _____



Quelles que soient les conditions humides auxquelles le fer est soumis, il est instable. La plupart du temps, il se dégrade donc en un ensemble d'oxydes et d'hydroxydes (Fe_2O_3 , FeO , $Fe(OH)_2$, etc.) qui forme « la rouille ».

Les propriétés mécaniques de la rouille sont très mauvaises : c'est un matériau qui s'effrite, ne supporte aucune contrainte mécanique, et occupe un volume plus important que le fer. Lors d'une infiltration d'eau dans le béton armé, la production de rouille fait craqueler le béton coulé autour du fer ; c'est ce qui explique le délabrement rapide des bâtiments en béton armé laissés à l'abandon.

I.2.B – Domaine de passivation : exemple de l'aluminium

Certains métaux peuvent être thermodynamiquement instables, mais résister à la corrosion par un phénomène appelé « **passivation** ». On prend l'exemple de l'aluminium, dont le diagramme $E - pH$ est représenté ci-dessous.

Composés chimiques stables dans l'eau :Pour $\text{pH} < 4,2 \rightarrow$ _____Pour $4,2 < \text{pH} < 9,2 \rightarrow$ _____Pour $\text{pH} > 9,2 \rightarrow$ _____**Exemples de réaction de l'aluminium :**Pour $\text{pH} < 4,2 \rightarrow$ _____Pour $4,2 < \text{pH} < 9,2 \rightarrow$ _____Pour $\text{pH} > 9,2 \rightarrow$ _____

Quel que soit le pH du milieu, l'aluminium métallique est instable : il se transforme en Al^{3+} , en Al_2O_3 , ou en AlO_2^- car son domaine d'immunité est séparé de la zone d'existence de l'eau.

Cela dit, pour des pH « usuels » (ni trop acides, ni trop neutres), l'oxyde d'aluminium solide Al_2O_3 forme une fine couche protectrice qui **adhère** à la surface du métal : l'aluminium sous la couche est alors séparé du milieu extérieur et la corrosion s'arrête rapidement.

Un métal est « **résistant à la corrosion par passivation** » s'il se forme naturellement une couche d'oxyde solide à sa surface.

Remarque : Cette propriété de l'aluminium n'est pas partagée par beaucoup de métaux purs. En revanche, il est possible de créer des alliages (en ajoutant une faible quantité d'un autre métal) dans le but d'obtenir la formation de cette couche passivante. Par exemple, pour fabriquer de « l'inox », on ajoute environ 10 % de chrome au fer, ce qui permet la formation d'une couche passivante d'oxyde de chrome Cr_2O_3 en surface du matériau : c'est pourquoi les fourchettes/couteaux en inox ne rouillent pas, quand bien même ils sont en permanent au contact de l'eau et l'air.

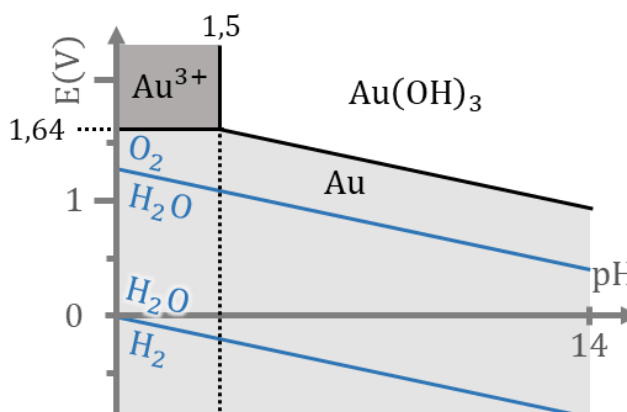
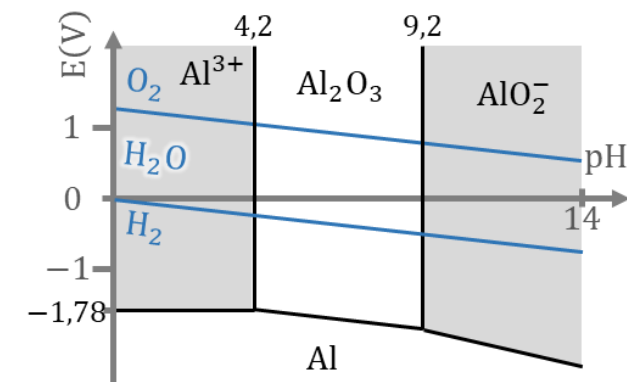
I.2.C - Domaine d'immunité : exemple de l'or

Puisque les orpailleurs trouvent de l'or dans les rivières, on se doute que cet élément résiste à la corrosion en milieu humide. Pour en comprendre la raison, on affiche ci-dessous le diagramme E – pH de l'or.

Le cas de l'or est simple : la forme métallique est toujours stable dans l'eau, quel que soit le pH considéré (sans nécessiter une couche d'oxyde passivante).

Un métal est dit **noble** s'il est thermodynamiquement stable dans l'eau.

Il n'existe que 9 métaux stables dans le tableau périodique : l'or (Au), l'argent (Ag), le rhodium (Rh), l'osmium (Os), le palladium (Pd), le ruthénium (Ru), l'iridium (Ir) et le platine (Pt). Ce sont les seuls métaux qu'on trouve directement sous forme métallique dans la nature (c'est pour cela qu'ils ont rapidement joué un rôle important dans de nombreuses sociétés anciennes).



Un métal est « **noble** » s'il est thermodynamiquement stable dans l'eau et le dioxygène.

I.3 - Cinétique d'une réaction de corrosion

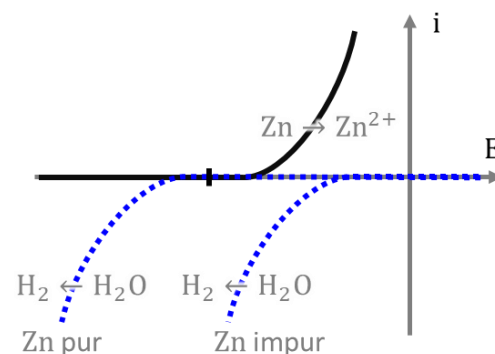
Par un raisonnement sur les courbes intensité-potential de métal et de l'eau, on peut déterminer le courant de corrosion, c'est-à-dire le débit de charge échangé entre le métal et l'oxydant. Ici, le terme « courant » est trompeur : à aucun moment les électrons ne se déplacent dans un fil ; ils sont directement échangés à l'interface entre le métal et l'eau (on garde le terme de « courant » car le raisonnement se base sur l'utilisation des courbes intensité-potential).

I.3.A - Exemple du zinc pur et impur

Le zinc est toujours instable dans l'eau. Cela dit, selon qu'il est pur ou non, les courbes intensité potential mènent à un comportement différent :

Le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (dont le potentiel standard est 0 V) présente une surtension très élevée au contact du zinc pur, mais une surtension modérée au contact du zinc contenant des impuretés (voir schéma ci-contre) :

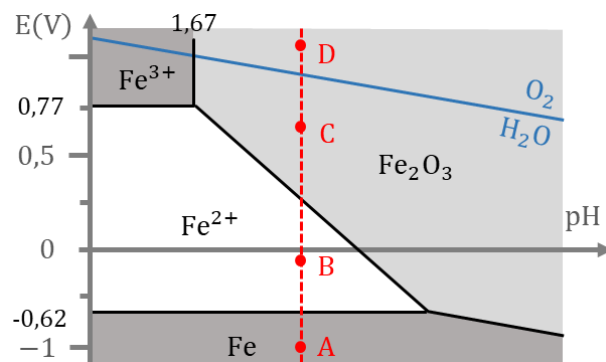
- Dans le cas du zinc pur, aucun **potentiel mixte** n'existe permettant de causer une intensité non-nulle : la réaction est **cinétiquement bloquée** ;
- Dans le cas du zinc impur, il est possible de trouver un **potentiel mixte** tel que l'intensité soit non-nulle, c'est-à-dire qu'il y a oxydation du zinc ;



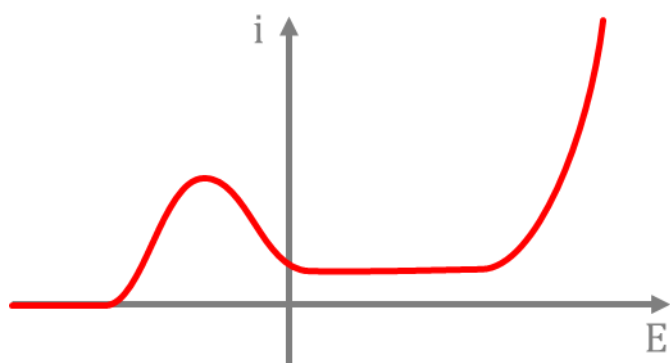
I.3.B - Exemple du fer

Dans les cas où l'oxydation mène à la formation d'un oxyde solide (comme dans le cas de l'aluminium), il est possible que le tracé des courbes intensité-potentiel prenne une forme particulière due à la passivation de la surface du métal.

On prend ici l'exemple du fer : on se place à un pH indiqué par la ligne rouge sur le diagramme E – pH, et on trace la courbe intensité-potentiel en modifiant la valeur de E imposée dans un montage à trois électrodes (voir chapitre 1 d'électrocinétique).



La courbe $i - E$ prend l'allure suivante :



En **A** le potentiel correspond à la zone d'immunité du fer : il n'y a pas d'oxydation, et pas de courant mesuré dans l'électrode de fer est nul.

En **B**, le potentiel correspond à la zone d'immunité de corrosion du fer : l'intensité augmente avec le potentiel.

En **C**, il se forme un oxyde solide qui obstrue le transfert de charge (partiellement ou totalement) : la vitesse de réaction diminue.

En **D**, l'intensité augmente car on atteint le mur du solvant : on réduit l'eau en plus du fer.

II - CORROSION DIFFERENTIELLE

Jusqu'à maintenant, nous n'avons pas spécifié si la corrosion concernait le métal dans son ensemble, ou une partie spécifique. Dans quelques cas, il est possible que la corrosion ne concerne que certaines zones ; l'objet de cette section est de comprendre dans quelles situations un tel phénomène peut se produire.



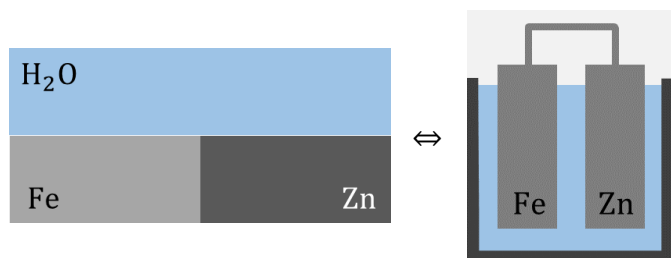
Corrosion uniforme, corrosion hétérogène

La corrosion est **uniforme** lorsque toute la surface du métal est oxydée de manière indifférenciée (ce qu'on considère par défaut). La corrosion est dite **hétérogène (ou différentielle)** lorsqu'une partie spécifique du métal est oxydée. Nous verrons que la corrosion différentielle est souvent permise par un transfert macroscopique d'électrons au sein du métal.

II.1 - Hétérogénéité du support (jonction entre métaux)

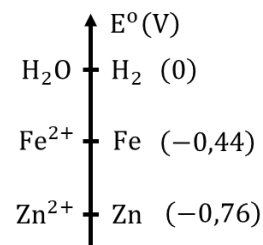
La réduction de l'eau pourrait avoir lieu sur les deux électrodes à la fois, mais en pratique, il s'avère que l'une des deux est toujours négligeable. On représentera donc les courbes intensité-potentiel séparément, et on ne tiendra compte que de celle qui donne le courant le plus élevé.

On considère ci-dessous l'exemple d'un contact entre du fer et du zinc, tous deux plongés dans l'eau.



À gauche : contact (eau / fer / zinc), et la modélisation équivalente sous forme d'électrodes.

À droite : Échelle de potentiels standard des couples concernés.



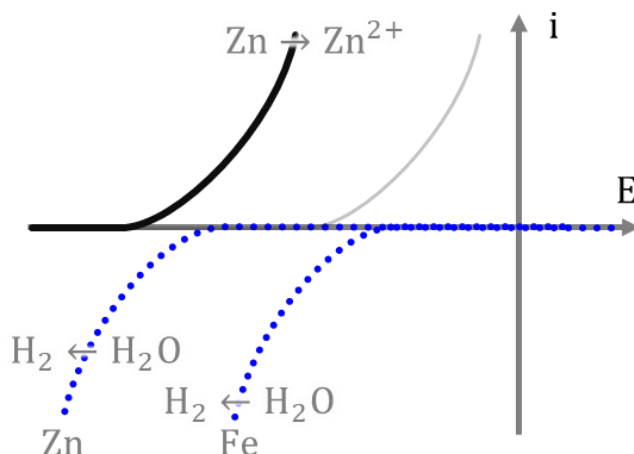
L'eau peut aussi bien oxyder le fer que le zinc : les deux réactions sont en compétition. Cela dit, si on imagine une réaction entre l'eau et le fer, par exemple en milieu acide : $\text{Fe} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$, alors l'ions Fe^{2+} pourrait à son tour oxyder le zinc via la réaction $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}$ (en reformant ainsi le fer). Il est donc équivalent de considérer que seul le zinc est corrodé.

Quand plusieurs oxydations sont possibles sur différents métaux, et que l'une d'entre elles est thermodynamiquement plus favorable, on considèrera souvent que seule celle-ci est réalisée.

Application - Corrosion sur une jonction zinc / fer

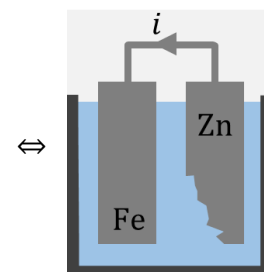
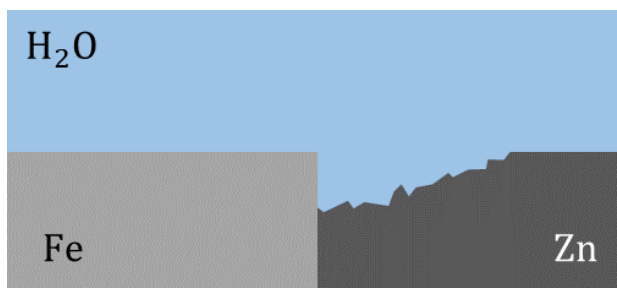
On a représenté ci-contre les courbes intensité-potential en oxydation pour le zinc, et en réduction pour le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ de l'eau. On remarque que la surtension de ce couple est plus grande sur le zinc que sur le fer.

1. Déterminer graphiquement le courant de corrosion existant à la surface du zinc (pour que le zinc soit oxydé).
2. Déterminer graphiquement le courant de corrosion existant à la surface du fer (pour que le zinc soit oxydé).
3. Comparer les deux résultats et conclure.



L'application précédente montre que l'oxydation du zinc passe principalement par une réduction de l'eau en surface du fer : des électrons circulent du zinc vers le fer.

Nous verrons plus loin qu'il est possible d'utiliser cette propriété pour protéger certains métaux de la corrosion.



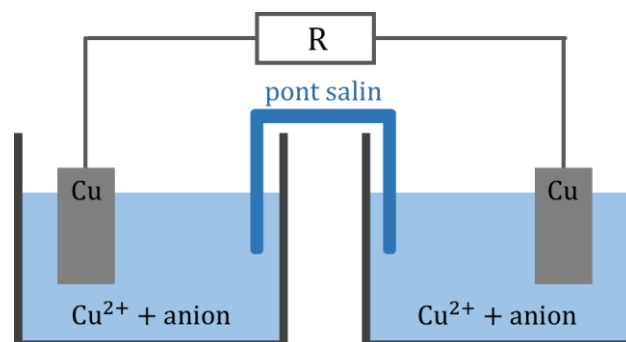
II.2 - Hétérogénéité du milieu

Pour comprendre la manière dont une hétérogénéité du milieu aqueux peut mener à une corrosion différentielle, on prend l'exemple d'une pile à concentration représentée ci-dessous.

Dans une pile à concentration, les demi-piles ne diffèrent que par la concentration de l'électrolyte (ici, Cu^{2+} en solution aqueuse, à 1 et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Sur chaque demi-pile, on a :

- _____
- _____

Lorsque les demi-piles sont reliées par un conducteur, elles doivent prendre un potentiel unique, qu'on peut déterminer via les courbes i-E.



Application – Fonctionnement de la pile à concentration

En tenant compte des potentiels de Nernst des demi-piles :

1. Représenter les courbes intensité-potentiel (sans surtension).
2. Déterminer graphiquement le potentiel mixte de la pile, ainsi que ce courant traversant la charge R du schéma ci-dessus (on négligera les pertes ohmiques).
3. Écrire l'équation bilan de la réaction dans les deux demi-piles.

**III – CORROSION – FACTEURS AGGRAVANTS ET PROTECTION****III.1 – Facteurs aggravant la corrosion**

Il existe d'abord des facteurs liés à l'environnement :

- Le contact avec l'eau, sous forme d'air humide, de pluie, de rosée, etc. est souvent un facteur déterminant. La corrosion sèche est bien moins courante que la corrosion humide.
- Le pH du milieu, qui doit préférentiellement être neutre : dans la majeure partie des cas, les pH trop faibles ou trop élevés favorisent la corrosion.
- Le contact avec l'eau de mer, qui en plus d'être conductrice, contient des ions chlorure qui ont tendance à détruire les couches de passivation.

Ensuite, on trouve des facteurs liés au matériau lui-même :

- Inhomogénéité de la composition : soudure, impuretés, concentration variable d'espèces chimiques dans les alliages, etc.
- Inhomogénéités de surface : rayure, défaut, fissure, coin, angle, etc.

III.2 – Protection contre la corrosion**III.2.A – Revêtement**

La manière la plus simple de protéger un métal est d'éviter de le faire entrer en contact avec l'extérieur. On peut par exemple l'isoler par revêtement étanche à l'air et l'eau (comme les gaines de plastique enroulant les câbles électriques, ou les peintures anti-rouille). Cela dit, si un trou ou une fissure apparaît dans le revêtement, rien n'empêche alors la corrosion du métal dans tout le volume.

Il est aussi possible de déposer une fine couche de zinc en surface du métal à protéger : c'est le **zingage**. Cette couche est déposée par galvanisation (la pièce est plongée dans un bain de zinc fondu) ou par électrozingage (dépôt par réduction d'ions zinc en surface du métal). Si une brèche apparaît dans le revêtement de zinc, alors celui-ci joue le rôle d'anode sacrificielle (dont le fonctionnement est expliqué en III.2.C), et le fer reste protégé pendant un certain temps.

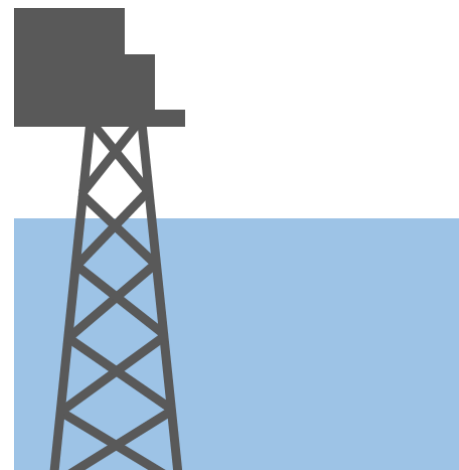
III.2.B – Protection par courant imposé

L'une des méthodes actives de protection des métaux consiste à relier l'échantillon à protéger au pôle \ominus d'un générateur de tension, le pôle \oplus étant relié à une anode inerte et peu coûteuse (par exemple en graphite).

Le générateur est réglé de sorte à imposer le sens du courant : les électrons arrivent sur la pièce à protéger, qui est donc forcément le siège d'une réduction (c'est donc l'eau qui est réduite, avec production de dihydrogène). À l'anode de graphite, l'eau est oxydée, avec production de dioxygène.

Cette méthode est parfois nommée « **protection cathodique par courant imposé** » car la pièce à protéger joue alors le rôle de cathode.

Malgré son efficacité, cette méthode n'est pas la plus couramment employée, car elle nécessite l'utilisation d'un générateur en fonctionnement continu, ce qui peut consommer une énergie relativement élevée si la structure à protéger est grande.



III.2.C – Anode sacrificielle

On a précédemment abordé le cas de la corrosion d'un système fer / zinc en contact direct. On avait conclu que seul le zinc était oxydé, laissant le fer intact. Il est alors possible de protéger un métal de la corrosion en lui adjoignant un autre métal plus facilement oxydable, jouant le rôle d'une anode, qui s'oxydera à la place du métal à protéger (d'où le nom « d'anode sacrificielle »).

Cette méthode est très utilisée pour protéger les grands navires de la rouille en milieu marin (et plus généralement de toute pièce métallique immergée dans l'eau de mer) : les anodes sacrificielles de zinc sont directement vissées sur la coque à protéger. La réduction de l'eau a lieu sur toute la surface en fer du navire, mais l'oxydation ne se produit que les anodes sacrificielles. Compte tenu de la différence de taille entre l'anode et la cathode, la consommation des anodes est rapide ; elles doivent être fréquemment remplacées.

