LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

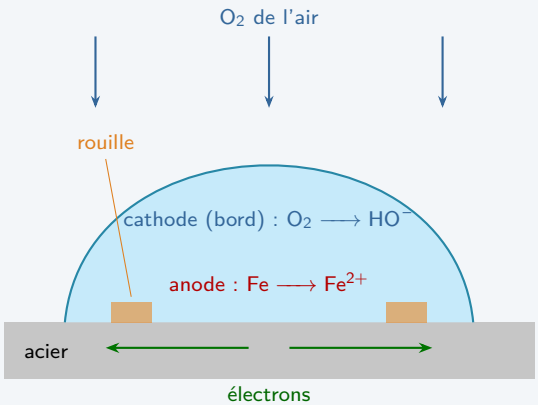
Classes préparatoires aux grandes écoles
MP — Physique-chimie
Année 2026-2027

EC2

ÉLECTROCHIMIE

Corrosion humide et protection des métaux

Immunité, corrosion, passivation — Potentiel et courant de corrosion — Corrosion uniforme et différentielle — Aération différentielle — Revêtements — Anode sacrificielle et courant imposé — Protection anodique



« *Ô Temps, qui dévores toutes choses, et toi, jalouse vieillesse, vous détruisez tout.*

— Ovide, *Métamorphoses*, livre XV, v. 234–236 (vers l'an 8)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Courbes courant-potentiel »

EC2 — Corrosion

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Définir la corrosion humide (et signaler la corrosion sèche) ; identifier sur un diagramme potentiel-pH les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation d'un métal.
- Écrire les réactions partielles anodique et cathodique ; définir potentiel, intensité et densité de courant de corrosion ; convertir j_{corr} en vitesse de corrosion.
- Interpréter une corrosion uniforme en milieu acide, neutre ou basique, aéré ou désaéré, à l'aide de données thermodynamiques et cinétiques ; citer des facteurs aggravants.
- Interpréter une corrosion différentielle (deux métaux en contact, aération différentielle) à l'aide de courbes courant-potentiel.
- Expliquer les principales méthodes de protection : revêtements, protection cathodique (anode sacrificielle, courant imposé), passivation et protection anodique.

Comment lire ce cours

Étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. Ce chapitre applique les outils du chapitre EC1 (courbes courant-potentiel, potentiel mixte) et les diagrammes potentiel-pH de MPSI à un problème industriel majeur. Le raisonnement est toujours double : la *thermodynamique* (diagramme E-pH) dit si le métal peut être attaqué ; la *cinétique* (courbes i-E) dit à quelle vitesse. La simulation PhysioNova « Courbes courant-potentiel » permet de superposer les courbes d'un métal et d'un oxydant pour lire potentiel et courant de corrosion.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Corrosion : définitions et approche thermodynamique . . . 3
I.1 Définitions . . . 3
I.2 Domaines d'immunité, de corrosion et de passivation . . . 3
II Corrosion uniforme : approche cinétique . . . 5
II.1 Réactions partielles et potentiel de corrosion . . . 5
II.2 Corrosion en milieu acide désaéré . . . 5
II.3 Corrosion en milieu neutre ou basique . . . 6
II.4 Facteurs aggravants . . . 6
III Corrosion différentielle . . . 7
III.1 Principe : une pile de corrosion court-circuitée . . . 7
III.2 Deux métaux en contact (corrosion galvanique) . . . 7
III.3 Aération différentielle . . . 8
IV Protection contre la corrosion . . . 9
IV.1 Revêtements non métalliques et revêtements chimiques . . . 9
IV.2 Revêtements métalliques . . . 9
IV.3 Protection cathodique . . . 10
IV.4 Passivation et protection anodique . . . 10
V Synthèse . . . 12
VI Exercices d'approfondissement . . . 12
VII Classiques des concours . . . 13

I Corrosion : définitions et approche thermodynamique

I.1 Définitions

Définition — Corrosion R

La **corrosion** d'un métal est son oxydation par un oxydant du milieu environnant : $\mathrm{M} + \mathrm{Ox} \longrightarrow \mathrm{M}^{n+} + \mathrm{Red}$ (ou formation d'un oxyde, d'un hydroxyde).

- Elle est **humide** (électrochimique) en présence d'une solution aqueuse, même en film mince (humidité de l'air) ; l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant peuvent alors se produire en des points différents, reliés par le métal (électrons) et la solution (ions).
- Elle est **sèche** lorsque le métal réagit directement avec un gaz (O_2, SO_2…) à haute température, sans électrolyte : une couche d'oxyde croît à la surface (calamine des aciers chauffés). Sa thermodynamique relève des diagrammes d'Ellingham (chapitre TC2) ; elle est seulement signalée par le programme.
- Elle est **uniforme** si toute la surface est attaquée de la même façon, **différentielle** (localisée) si l'attaque se concentre sur certaines zones.

Ordres de grandeur

- Le coût mondial de la corrosion est estimé à environ 3 % du produit intérieur brut ; une part notable de la production annuelle d'acier sert à remplacer des pièces corrodées.
- Vitesses typiques : acier dans l'eau calme aérée, 0,05 à $0{,}2\,\mathrm{mm}$ par an ; en eau de mer agitée, jusqu'à $0{,}5\,\mathrm{mm}$ par an ; acier inoxydable passivé, moins de $1\,\mu\mathrm{m}$ par an.

I.2 Domaines d'immunité, de corrosion et de passivation

La corrosion produit de faibles quantités d'ions métalliques : on trace les diagrammes potentiel-pH avec une concentration de tracé faible, typiquement $c_{\text{tra}} = 10^{-6}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$.

Définition — Domaines d'un diagramme E-pH R

- **Immunité** : domaine de stabilité thermodynamique du métal ; il ne peut pas être oxydé.
- **Corrosion** : domaine où une espèce soluble (cation, anion complexe comme $Zn(OH)_4^{2-}$) est stable : le métal est oxydé et ses produits passent en solution ; l'attaque se poursuit.
- **Passivation** : domaine où un oxyde ou un hydroxyde solide est stable. Si la couche formée est compacte, adhérente et imperméable, elle isole le métal et rend la corrosion ultérieure extrêmement lente (aluminium, chrome, titane, acier inoxydable) ; si elle est poreuse (rouille), elle ne protège pas.

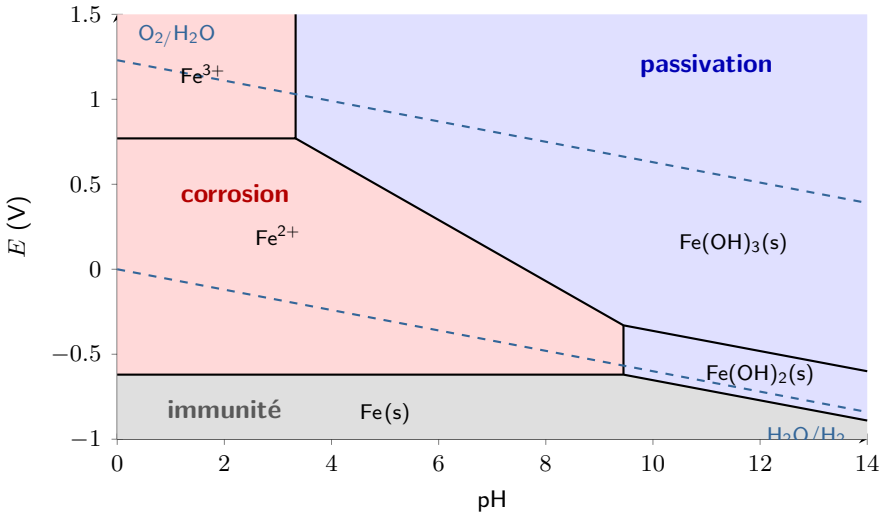


Fig. 1 : Diagramme potentiel-pH simplifié du fer ($c_{\text{tra}} = 10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{p}K_s(\text{Fe(OH)}_2) = 15{,}1$, $\text{p}K_s(\text{Fe(OH)}_3) = 38$) et domaines de corrosion. En tirets : frontières du domaine de stabilité de l'eau ($p = 1\,\text{bar}$).

Lecture pour le fer R

Le domaine d'immunité du fer est entièrement situé sous la droite $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$: le fer n'est stable ni dans l'eau désaérée ni, a fortiori, dans l'eau aérée. En milieu acide, il est corrodé (Fe^{2+}) ; en milieu neutre ou basique, il est thermodynamiquement passivable, mais la rouille (oxydes et hydroxydes de fer(III) hydratés) est poreuse et peu protectrice. Le cuivre, au contraire, possède un domaine d'immunité qui recouvre une partie du domaine de l'eau : il ne se corrode pas dans l'eau désaérée.

✗ Attention, erreurs fréquentes

Un diagramme E-pH ne renseigne ni sur la vitesse de corrosion ni sur la qualité protectrice d'une couche passive : l'aluminium, thermodynamiquement très réducteur ($E^\circ = -1{,}66\,\text{V}$), résiste très bien à la corrosion atmosphérique grâce à sa couche d'alumine, alors que le fer, moins réducteur, rouille.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 Frontières du diagramme du fer ✦✦✧✧✧

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0{,}44\,\text{V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0{,}77\,\text{V}$; $\text{p}K_s(\text{Fe(OH)}_2) = 15{,}1$; $\text{p}K_s(\text{Fe(OH)}_3) = 38$; $c_{\text{tra}} = 10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q-1) Retrouver le potentiel de la frontière Fe^{2+}/Fe et les pH de précipitation des deux hydroxydes.

Q-2) Établir l'équation de la frontière $\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}$ et calculer le potentiel à $\text{pH} = 9{,}45$.

Q-3) Le fer est-il attaqué par une solution acide désaérée ? par de l'eau aérée de $\text{pH} = 7$? Quelle est l'espèce formée dans chaque cas ?

Correction

Q-1) $E = -0{,}44 + 0{,}03\log 10^{-6} = -0{,}62\,\text{V}$. Fe(OH)_2 : $[\text{HO}^-]^2 = \frac{10^{-15{,}1}}{10^{-6}}$, $\text{p}OH = 4{,}55$, $\text{pH} = 9{,}45$. Fe(OH)_3 : $[\text{HO}^-]^3 = \frac{10^{-38}}{10^{-6}}$, $\text{p}OH = 10{,}67$, $\text{pH} = 3{,}33$.

Q-2) $\text{Fe(OH)}_3 + 3\,\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 3\,\text{H}_2\text{O}$: $E = E^\circ_{\text{app}} - 0{,}18\,\text{pH}$; la continuité en $\text{pH} = 3{,}33$ (où $E = 0{,}77\,\text{V}$) donne $E = 1{,}37 - 0{,}18\,\text{pH}$, soit $-0{,}33\,\text{V}$ à $\text{pH} = 9{,}45$.

Q-3) En milieu acide, H^+/H_2 ($E = -0{,}06\,\mathrm{pH}$) est au-dessus de la frontière Fe^{2+}/Fe : $Fe + 2\,H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2$. Dans l'eau aérée à $\mathrm{pH} = 7$, O_2 oxyde le fer en Fe^{2+} puis en $Fe(OH)_3$ (rouille).

II Corrosion uniforme : approche cinétique

II.1 Réactions partielles et potentiel de corrosion

Définition — Réactions partielles, potentiel et courant de corrosion R

Un métal M qui se corrode uniformément est le siège, sur sa propre surface, de deux réactions électrochimiques simultanées :

- la réaction partielle **anodique** $M \longrightarrow M^{n+} + n\,e^-$;
- la réaction partielle **cathodique**, réduction d'un oxydant du milieu : $2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$ (milieu acide), $O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O$ ou $O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \longrightarrow 4\,HO^-$ (milieu aéré), $2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,HO^-$ (milieu neutre ou basique désaéré).

Le métal isolé n'échange aucun courant avec l'extérieur : il prend le **potentiel de corrosion** E_{corr}, potentiel mixte tel que

$$i_a(E_{\text{corr}}) = -i_c(E_{\text{corr}}) = i_{\text{corr}} \qquad j_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}}}{S}$$

i_{corr} est l'**intensité de corrosion**, j_{corr} la **densité de courant de corrosion**.

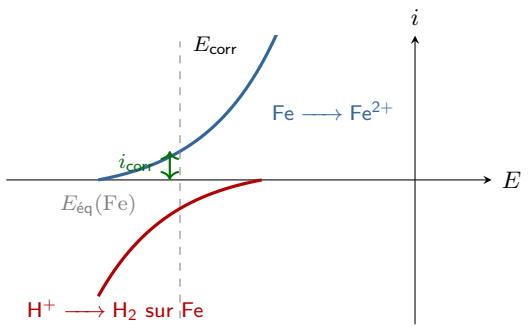
Vitesse de corrosion R D

L'épaisseur de métal perdue par unité de temps vaut

$$v_{\text{corr}} = \frac{j_{\text{corr}}\,M}{nF\rho}$$

Démonstration. Pendant $\mathrm{d}t$, la surface S perd $\frac{j_{\text{corr}} S\,\mathrm{d}t}{nF}$ mol de métal (loi de Faraday), soit un volume $\frac{j_{\text{corr}} S\,\mathrm{d}t\,M}{nF\rho}$, c'est-à-dire une épaisseur $\frac{j_{\text{corr}} M\,\mathrm{d}t}{nF\rho}$. Pour le fer, $j_{\text{corr}} = 10\,\mu\mathrm{A}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$ correspond à $0{,}12\,\mathrm{mm}$ par an.

II.2 Corrosion en milieu acide désaéré



Dans une solution acide désaérée, l'oxydant est H^+. Le couple H^+/H_2 présente sur le fer un surpotentiel seuil d'environ $-0{,}3\,\mathrm{V}$: sa courbe cathodique commence vers $-0{,}3\,\mathrm{V}$ à $\mathrm{pH} = 0$. Le potentiel de corrosion s'établit entre $E_{\text{éq}}(Fe^{2+}/Fe)$ et ce seuil, avec un courant de corrosion notable : le fer se dissout avec dégagement de dihydrogène.

Sur le zinc pur, où le surpotentiel de H^+/H_2 atteint $-0{,}8\,\mathrm{V}$, l'attaque est très lente ; des impuretés de cuivre ou de fer, sur lesquelles H_2 se dégage facilement, l'accélèrent fortement.

II.3 Corrosion en milieu neutre ou basique

- **Désaéré** : le seul oxydant est l'eau, dont la réduction est lente et dont le potentiel d'équilibre ($-0{,}06\,\mathrm{pH}$) est bas ; la corrosion du fer est très lente.
- **Aéré** : le dioxygène dissous (environ $2{,}5\times10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ dans l'eau saturée d'air à $25\,^\circ\mathrm{C}$) est l'oxydant actif. Sa réduction, lente mais très favorable thermodynamiquement, est rapidement limitée par la **diffusion** : la courbe cathodique présente un palier, et le potentiel de corrosion se situe sur ce palier.

Corrosion limitée par la diffusion du dioxygène R

En milieu aéré, $i_{\mathrm{corr}} \approx |i_{\mathrm{lim}}(\mathrm{O_2})| = 4FS\frac{D\,[\mathrm{O_2}]}{\delta}$: la vitesse de corrosion ne dépend pratiquement pas du métal (pourvu qu'il soit assez réducteur) mais de l'**apport de dioxygène** : elle augmente avec l'agitation de l'eau et avec la teneur en $\mathrm{O_2}$.

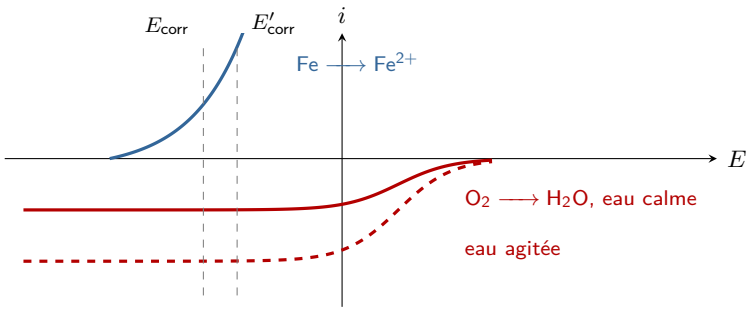


Fig. 2 : Corrosion du fer en eau aérée : le courant de corrosion est égal au palier de diffusion de $\mathrm{O_2}$. Une agitation plus forte (palier doublé) augmente i_{corr} et déplace E_{corr}.

II.4 Facteurs aggravants

★ À retenir

- **Acidité** (domaine de corrosion du diagramme E-pH, oxydant $\mathrm{H^+}$ supplémentaire).
- **Aération** et agitation (apport de $\mathrm{O_2}$), sauf pour les métaux passivables, que le dioxygène aide à passiver.
- **Ions chlorure** (eau de mer, sels de déneigement) : ils détruisent localement les couches passives (corrosion par piqûres) et augmentent la conductivité de l'électrolyte.
- **Température** (cinétique accélérée).
- **Hétérogénéités** : impuretés plus nobles qui catalysent la réduction, contraintes mécaniques, rayures, joints de soudure, contact de deux métaux.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 2 Vitesse de corrosion d'une canalisation ✦✦✧✧✧

Une canalisation en acier ($M = 55{,}8\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$, $\rho = 7{,}87\,\mathrm{g\cdot cm^{-3}}$) transporte une eau aérée. On donne $[\mathrm{O_2}] = 2{,}5\times10^{-4}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $D(\mathrm{O_2}) = 2{,}0\times10^{-9}\,\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$.

Q-1) Exprimer puis calculer la densité de courant limite de réduction du dioxygène pour une couche de diffusion de $1{,}0\,\mathrm{mm}$ (eau calme), puis de $50\,\mu\mathrm{m}$ (eau circulant vite).

Q-2) En déduire la vitesse de corrosion de l'acier en mm par an dans les deux cas. Commenter.

Correction

Q-1) $|j_{\mathrm{lim}}| = 4F\frac{Dc}{\delta}$ avec $c = 0{,}25\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$: $0{,}19\,\mathrm{A\cdot m^{-2}}$ ($19\,\mu\mathrm{A\cdot cm^{-2}}$) pour $1{,}0\,\mathrm{mm}$, $3{,}9\,\mathrm{A\cdot m^{-2}}$ pour $50\,\mu\mathrm{m}$.

Q-2) $v = \frac{jM}{2F\rho}$: $0{,}22\,\mathrm{mm}$ par an en eau calme, $4{,}5\,\mathrm{mm}$ par an en eau agitée (valeur maximale : les produits de corrosion freinent ensuite la diffusion). La circulation de l'eau aggrave la corrosion ; on désaère les eaux des circuits de chauffage.

III Corrosion différentielle

III.1 Principe : une pile de corrosion court-circuitée

Définition — Corrosion différentielle R

Lorsque deux zones d'une même pièce, ou deux métaux en contact électrique plongés dans le même électrolyte, ne sont pas dans les mêmes conditions, elles forment une **pile court-circuitée** : la zone de plus bas potentiel devient l'**anode** et se corrode ; l'autre devient la **cathode**, siège de la réduction de l'oxydant, et elle est protégée. Les électrons circulent dans le métal, les ions dans la solution.

III.2 Deux métaux en contact (corrosion galvanique)

☞ Méthode — Analyser le contact de deux métaux M

Les deux métaux, reliés électriquement, prennent un **potentiel mixte commun** E_m. On trace la somme des courants anodiques (oxydation de chaque métal) et la somme des courants cathodiques (réduction de H^+ ou de O_2 *sur chacune des deux surfaces*) ; E_m est le potentiel où ces sommes sont opposées. Le métal dont la courbe anodique est la plus basse en potentiel (le moins noble) s'oxyde ; l'autre ne s'oxyde quasiment plus.

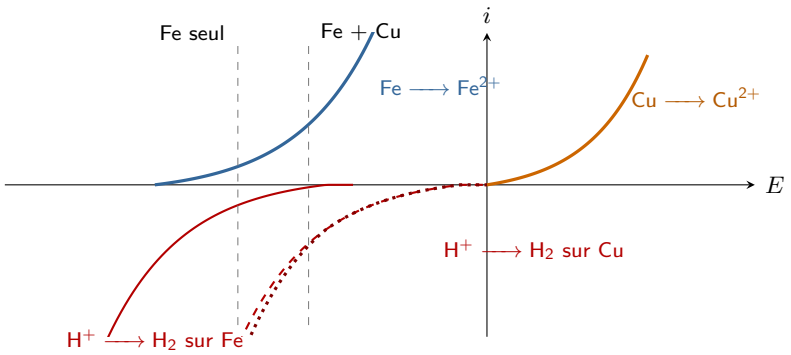


Fig. 3 : Fer et cuivre en contact dans un acide : la réduction de H^+, plus facile sur le cuivre, se fait surtout sur la surface du cuivre (en pointillés : courant cathodique total sur les deux métaux) ; le potentiel mixte augmente et le courant de corrosion du fer est fortement accru, alors que le cuivre ne s'oxyde pas.

Effet de surface R

Le courant anodique total est égal au courant cathodique total. Si la cathode (métal noble) a une grande surface et l'anode une petite, la densité de courant anodique — donc la vitesse de corrosion — est très élevée : un rivet en acier sur une tôle de cuivre est rapidement détruit, alors qu'un rivet en cuivre sur une tôle d'acier est presque inoffensif.

III.3 Aération différentielle

Expérience de la goutte d'Evans. Une goutte d'eau salée contenant de la phénolphtaléine et de l'hexacyanoferrate(III) de potassium est déposée sur une tôle d'acier décapée. Au bout de quelques minutes, la périphérie de la goutte rosit (formation de HO^-) et le centre bleuit (ions Fe^{2+}, révélés par un précipité bleu) ; un anneau de rouille se forme entre les deux zones.

Règle d'Evans R

Les zones **riches en dioxygène** sont le siège de la réduction de O_2 (cathodes) ; les zones **pauvres en dioxygène** sont le siège de l'oxydation du métal (anodes) et se corrodent.

Interprétation. La réduction du dioxygène n'est possible que là où il arrive, près de la surface libre ; elle y entretient de plus un film d'oxyde partiellement protecteur. Les électrons nécessaires sont fournis par l'oxydation du fer dans la zone où O_2 manque, et circulent dans le métal ; les ions Fe^{2+} et HO^- migrent l'un vers l'autre et précipitent en $Fe(OH)_2$, oxydé en rouille, dans la zone intermédiaire.

Conséquences pratiques : corrosion au fond des fissures, sous les dépôts, sous les joints (corrosion caverneuse) ; une canalisation enterrée traversant un sol argileux (peu aéré, anodique) et un sol sableux (aéré) ; pieux d'appontement corrodés juste sous la ligne de flottaison.

Contraintes mécaniques. Dans l'expérience du clou plongé dans une gelée d'agar contenant les mêmes indicateurs, le bleu apparaît à la tête et à la pointe : ces zones écrouies, à couche passive plus fine et fissurée, sont anodiques ; le rose apparaît au milieu du clou.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 3 **Interpréter l'expérience du clou** ✦✦✧✧✧

Deux clous en fer sont placés dans une gelée salée contenant de la phénolphtaléine et de l'hexacyanoferrate(III) de potassium. Le premier est entouré d'un fil de cuivre, le second d'un ruban de zinc.

Q-1) Écrire les réactions électrochimiques mises en évidence par les deux indicateurs.

Q-2) Prévoir et expliquer les colorations observées autour de chaque clou.

Correction

Q-1) Bleu : $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$ (précipité avec $[Fe(CN)_6]^{3-}$). Rose : $O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \longrightarrow 4\,HO^-$ (ou réduction de l'eau).

Q-2) Clou + cuivre : le cuivre, plus noble, devient cathode (rose autour du cuivre) ; le fer est l'anode et se corrode intensément (bleu). Clou + zinc : le zinc, moins noble, s'oxyde (précipité blanc d'hydroxyde de zinc) ; le fer devient cathode, il se forme du rose le long du clou et pas de bleu : le fer est protégé.

IV Protection contre la corrosion

IV.1 Revêtements non métalliques et revêtements chimiques

- **Barrières** : peintures, vernis, émaux, matières plastiques, graisses isolent le métal de l'électrolyte et du dioxygène. Leur efficacité cesse dès qu'ils sont rayés : une rayure dans la peinture crée de plus une zone d'aération différentielle.
- **Revêtements de conversion** : une réaction chimique transforme la surface en une couche insoluble, adhérente, qui sert aussi de base d'accrochage pour la peinture : **phosphatation** (phosphates de fer et de zinc, carrosseries automobiles), **chromatation** (en voie d'abandon, le chrome(VI) étant toxique), anodisation de l'aluminium (couche d'alumine épaissie électrolytiquement).

IV.2 Revêtements métalliques

Qualité d'un revêtement métallique R

- **Métal moins noble que le fer** (zinc : galvanisation par immersion dans le zinc fondu, électrozingage) : en cas de rayure, le zinc et le fer forment une pile ; le zinc, à plus bas potentiel, est l'anode et se corrode, le fer mis à nu est la cathode et reste protégé. Les produits d'oxydation du zinc (hydroxyde, carbonates) colmatent la rayure. Le zinc lui-même se corrode lentement : surpotentiel élevé de H^+/H_2 sur zinc et passivation à l'air.
- **Métal plus noble que le fer** (étain : fer-blanc ; nickel, chrome) : il protège tant qu'il est intact, mais une rayure fait du fer l'anode d'une pile dont la cathode est la grande surface du revêtement : la corrosion du fer est localisée et accélérée (effet de surface).

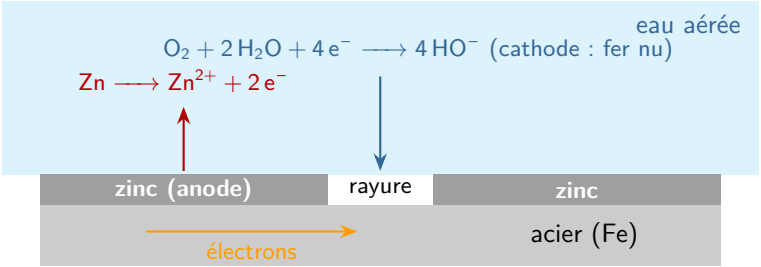


Fig. 4 : Tôle d'acier galvanisée rayée : le zinc, moins noble, joue le rôle d'anode sacrificielle et protège le fer mis à nu.

IV.3 Protection cathodique

Principe : abaisser le potentiel de la pièce à protéger jusque dans son **domaine d'immunité** (ou suffisamment pour que son courant anodique devienne négligeable). La pièce devient alors une cathode, siège de la réduction de O_2 ou de l'eau.

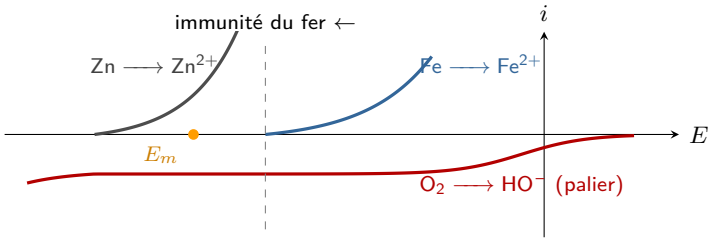
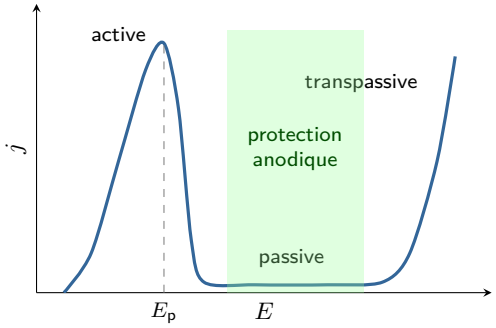


Fig. 5 : Anode sacrificielle de zinc reliée à une structure en acier dans l'eau de mer aérée : le potentiel mixte E_m, fixé par l'oxydation du zinc et la réduction du dioxygène, est inférieur à la frontière d'immunité du fer, dont le courant anodique est nul.

Anode sacrificielle et courant imposé R

- **Anode sacrificielle** : on relie électriquement à la pièce un bloc de métal moins noble (zinc, magnésium, aluminium). Le potentiel mixte commun s'établit près du potentiel d'oxydation de ce métal, sous la frontière d'immunité du fer : l'anode se corrode à la place de la pièce et doit être remplacée périodiquement. Usages : coques de navires, chauffe-eau, plateformes pétrolières, canalisations.
- **Courant imposé** : un générateur relie la pièce (au pôle −, cathode) à une anode auxiliaire inerte ou peu consommable (graphite, titane revêtu, ferrosilicium) enterrée ou immergée à proximité. On règle la tension pour maintenir la pièce sous un potentiel de protection (environ $-0{,}85\,\mathrm{V}$ par rapport à l'électrode $Cu/CuSO_4$ pour l'acier enterré). Usages : pipelines, armatures du béton, grandes structures.

IV.4 Passivation et protection anodique



La courbe anodique d'un métal passivable (fer en milieu sulfurique, acier inoxydable, nickel, chrome) présente trois zones : **active** (dissolution), **passive** (au-delà du potentiel de passivation E_p, un film d'oxyde de quelques nanomètres fait chuter la densité de courant de plusieurs ordres de grandeur), **transpassive** (oxydation du film ou de l'eau).

- **Passivation chimique** : un oxydant convenable porte le métal dans son domaine passif (fer plongé dans l'acide nitrique concentré, qui ne l'attaque plus ensuite) ; les **aciers inoxydables** contiennent au moins 12 % de chrome, dont l'oxyde Cr_2O_3 forme un film passif auto-réparateur en présence de dioxygène.
- **Protection anodique** (protection électrochimique par passivation) : un potentiostat maintient la pièce dans le domaine passif ; le courant nécessaire est très faible. Elle exige un réglage précis : hors de la fenêtre passive, la corrosion est au contraire accélérée. Usage : cuves de stockage d'acide sulfurique.

Méthode	Principe	Exemples
Revêtement non métallique	barrière isolant le métal	peintures, vernis, plastiques
Revêtement de conversion	couche insoluble formée chimiquement	phosphatation, chromatation, anodisation
Revêtement moins noble	protège même rayé (anode sacrificielle)	zingage, galvanisation, électrozingage
Revêtement plus noble	protège s'il est intact ; rayé, il aggrave	étamage, nickelage, chromage
Anode sacrificielle	métal moins noble relié à la pièce	Zn, Mg, Al sur coques, chauffe-eau
Courant imposé	potentiel abaissé dans l'immunité	pipelines, béton armé
Protection anodique	potentiel maintenu dans le domaine passif	cuves d'acide, aciers inoxydables

☞ Exercices d'application

EXERCICE 4 Anodes sacrificielles

★★✧✧✧

Q-1) Calculer la capacité massique théorique (en $\mathrm{A\cdot h\cdot kg^{-1}}$) d'une anode de zinc, de magnésium et d'aluminium (M : 65,4 ; 24,3 ; 27,0 $\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$).

Q-2) Une coque est protégée par des anodes de zinc débitant en moyenne $2{,}0\,\mathrm{A}$. Quelle masse de zinc consomment-elles en un an ? Pourquoi ne pas utiliser du cuivre ?

Correction

Q-1) $\frac{nF}{3600\,M}$: zinc $820\,\mathrm{A\cdot h\cdot kg^{-1}}$; magnésium $2200\,\mathrm{A\cdot h\cdot kg^{-1}}$; aluminium $2980\,\mathrm{A\cdot h\cdot kg^{-1}}$. L'aluminium (allié pour éviter sa passivation) est le plus performant ; le magnésium, très réducteur, convient aux eaux peu conductrices.

Q-2) $Q = 2{,}0\times 3{,}16\cdot 10^{7} = 6{,}3\times 10^{7}\,\mathrm{C}$; $n = \frac{Q}{2F} = 327\,\mathrm{mol}$, soit $21\,\mathrm{kg}$ de zinc. Le cuivre, plus noble que le fer, deviendrait la cathode : il accélérerait la corrosion de la coque.

EXERCICE 5 Fer-blanc ou tôle galvanisée ?

★★✧✧✧

Une boîte de conserve est en acier étamé, une gouttière en acier galvanisé. Les deux revêtements sont rayés et la tôle reste humide.

Q-1) Décrire, à l'aide de courbes courant-potentiel qualitatives, ce qui se passe dans chaque cas (E° : Zn^{2+}/Zn $-0{,}76$; Fe^{2+}/Fe $-0{,}44$; Sn^{2+}/Sn $-0{,}14\,\mathrm{V}$).

Q-2) Pourquoi choisit-on néanmoins l'étain pour les boîtes de conserve ?

Correction

Q-1) Galvanisé : le potentiel mixte du couple zinc-fer s'établit près de la courbe d'oxydation du zinc, sous la frontière d'immunité du fer ; seul le zinc s'oxyde, le dioxygène étant réduit sur le fer mis à nu. Étamé : le potentiel mixte est fixé par l'oxydation du fer (le moins noble) et la réduction de O_2 sur la grande surface d'étain ; le fer rayé se corrode, rapidement car la surface anodique est petite.

Q-2) L'étain est peu toxique ; à l'intérieur de la boîte, milieu désaéré et souvent acide (complexation de Sn^{2+} par les acides organiques), il devient même moins noble que le fer et le protège.

V Synthèse

★ À retenir

- Corrosion humide : oxydation électrochimique du métal ; sèche : réaction directe avec un gaz à chaud (Ellingham).
- Diagramme E-pH ($c_{\text{tra}} = 10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) : immunité (métal), corrosion (espèce soluble), passivation (solide, protecteur s'il est compact).
- Corrosion uniforme : E_{corr} potentiel mixte, $i_a = -i_c = i_{\text{corr}}$; $v_{\text{corr}} = \frac{j_{\text{corr}} M}{nF\rho}$.
- Milieu acide : oxydant H^+ (surpotentiel dépendant du métal) ; milieu aéré : O_2, courant limité par sa diffusion.
- Corrosion différentielle : le moins noble ou la zone la moins aérée est l'anode ; petite anode et grande cathode : attaque rapide.
- Protection : barrières, revêtements de conversion, revêtement moins noble (protège même rayé), protection cathodique (anode sacrificielle, courant imposé), passivation et protection anodique.

VI Exercices d'approfondissement

EXERCICE 6 Effet de surface : rivets et tôles

★★★☆☆

Une tôle de $1{,}0\,\text{m}^2$ est assemblée par des rivets d'une surface totale exposée de $10\,\text{cm}^2$, l'ensemble étant plongé dans une eau de mer aérée. La corrosion est limitée par la réduction du dioxygène, dont la densité de courant limite vaut $20\,\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur toute surface métallique.

Q-1) Cas 1 : tôle de cuivre, rivets en acier. Quelle est la densité de courant anodique sur les rivets ? En déduire la vitesse de corrosion de l'acier en mm par an.

Q-2) Cas 2 : tôle en acier, rivets de cuivre. Même question pour la tôle. Conclure.

Correction

Q-1) Le dioxygène est réduit sur toute la surface ($\approx 1{,}0\,\text{m}^2$), soit $I = 0{,}20\,\text{A}$; tout ce courant est fourni par l'oxydation des rivets : $j_a = \frac{0{,}20}{10^{-3}} = 200\,\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, d'où $v = \frac{jM}{2F\rho} \approx 230\,\text{mm}$ par an : les rivets sont détruits en quelques jours.

Q-2) Le courant ($\approx 0{,}20\,\text{A}$) est réparti sur toute la tôle : $j_a \approx 0{,}2\,\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ et $v \approx 0{,}23\,\text{mm}$ par an, à peine plus que sans contact. Règle pratique : ne jamais associer une petite anode à une grande cathode.

EXERCICE 7 Protection d'une coque par courant imposé

★★★☆☆

Une coque en acier de $2000\,\text{m}^2$ immergée en eau de mer nécessite une densité de courant de protection de $20\,\text{mA}\cdot\text{m}^{-2}$.

Q-1) Calculer l'intensité à fournir. Faut-il relier la coque au pôle $+$ ou au pôle $-$ du générateur ? Quel est le rôle de l'anode auxiliaire en titane platiné ?

Q-2) On envisage plutôt des anodes sacrificielles en alliage d'aluminium (capacité pratique $2500\,\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$) ou de zinc ($780\,\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$). Quelle masse faut-il pour cinq ans ?

Q-3) Discuter les avantages des deux méthodes.

Correction

Q-1) $I = 2000 \times 0{,}020 = 40\,\text{A}$. La coque est reliée au pôle $-$: elle devient cathode (réduction de O_2 et de l'eau à sa surface). À l'anode auxiliaire, peu consommable, l'eau ou les chlorures sont oxydés.

Q-2) $Q = 40 \times 5 \times 8766 = 1{,}75 \times 10^6\,\text{A}\cdot\text{h}$: $700\,\text{kg}$ d'aluminium ou $2{,}2\,\text{t}$ de zinc.

Q-3) Les anodes sacrificielles ne demandent ni alimentation ni réglage, mais se consomment et alourdissent la coque. Le courant imposé s'ajuste aux conditions (vitesse, salinité, état de la peinture) et dure longtemps, mais exige une source d'énergie et une surveillance : un excès de courant dégage du dihydrogène qui fragilise l'acier et décolle la peinture.

EXERCICE 8 Corrosion du zinc

★★☆☆☆

Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0{,}76\,\text{V}$; $\text{p}K_s(\text{Zn(OH)}_2) = 16{,}4$; $c_{\text{tra}} = 10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; Zn(OH)_2 se redissout en Zn(OH)_4^{2-} au-dessus de $\text{pH} \approx 11$ à cette concentration.

Q-1) Calculer la frontière Zn^{2+}/Zn et le pH de précipitation de Zn(OH)_2. Dessiner l'allure du diagramme et y repérer immunité, corrosion (deux zones) et passivation.

Q-2) Le zinc est-il thermodynamiquement stable dans l'eau ? Pourquoi une gouttière en zinc dure-t-elle néanmoins des décennies ?

Q-3) Pourquoi ne faut-il pas utiliser d'acier galvanisé au contact de solutions très basiques ?

Correction

Q-1) $E = -0{,}76 + 0{,}03\log 10^{-6} = -0{,}94\,\text{V}$; $[\text{HO}^-]^2 = 10^{-16{,}4}/10^{-6}$, $\text{p}OH = 5{,}2$, $\text{pH} = 8{,}8$. Immunité sous $-0{,}94$ V (puis frontière décroissante en milieu basique) ; corrosion en Zn^{2+} pour $\text{pH} < 8{,}8$ et en Zn(OH)_4^{2-} pour $\text{pH} > 11$; passivation entre les deux (le zinc est amphotère).

Q-2) Son domaine d'immunité est sous celui de l'eau : il n'est pas stable. Mais le surpotentiel de H^+/H_2 sur zinc est très élevé et, à l'air, il se recouvre d'une couche de carbonate basique de zinc compacte (passivation) : la corrosion est très lente.

Q-3) En milieu très basique (béton frais, lessives), le zinc est dans un domaine de corrosion : le revêtement se dissout en Zn(OH)_4^{2-} avec dégagement de dihydrogène.

VII Classiques des concours

EXERCICE 9 Corrosion du fer en milieu aéré et protection par le zinc

★★★☆☆

Une plaque de fer est immergée dans une eau aérée de $\text{pH} = 7$. On admet : Fe^{2+}/Fe rapide sur fer ; Zn^{2+}/Zn rapide sur zinc ; la réduction de O_2 présente un surpotentiel seuil de $-0{,}4\,\text{V}$ sur fer et sur zinc, et un palier de diffusion de $20\,\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; $[O_2]$ correspond à $p_{O_2} = 0{,}21\,\text{bar}$; concentration des ions métalliques : $10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Q-1) Calculer les potentiels d'équilibre des couples Fe^{2+}/Fe, Zn^{2+}/Zn et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ = 1{,}23\,\text{V}$).

Q-2) Tracer l'allure des courbes courant-potentiel utiles pour la plaque de fer seule ; positionner E_{corr} et évaluer la vitesse de corrosion en mm par an.

Q-3) On relie la plaque à un bloc de zinc. Placer le nouveau potentiel mixte et justifier que le fer est protégé. Quelle est la vitesse de consommation du zinc si la surface totale de fer est de $1\,\text{m}^2$ (le dioxygène étant réduit sur le fer) ?

Correction

Q-1) Fe^{2+}/Fe : $-0{,}44-0{,}18=-0{,}62\,\mathrm{V}$; Zn^{2+}/Zn : $-0{,}76-0{,}18=-0{,}94\,\mathrm{V}$; O_2/H_2O : $1{,}23-0{,}06\times 7+0{,}015\log 0{,}21=0{,}80\,\mathrm{V}$.

Q-2) La réduction de O_2 démarre vers $0{,}40\,\mathrm{V}$ et atteint vite son palier ; l'oxydation du fer démarre dès $-0{,}62\,\mathrm{V}$. E_{corr} se situe sur le palier de O_2, un peu au-dessus de $-0{,}62\,\mathrm{V}$, et $j_{corr}=20\,\mu\mathrm{A}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$, soit $v=0{,}23\,\mathrm{mm}$ par an.

Q-3) Le courant cathodique (palier de O_2 sur fer, $0{,}20\,\mathrm{A}$ pour $1\,\mathrm{m}^2$) est fourni par l'oxydation du zinc, qui démarre dès $-0{,}94\,\mathrm{V}$: le potentiel mixte s'établit vers $-0{,}9\,\mathrm{V}$, sous la frontière d'immunité du fer ($-0{,}62\,\mathrm{V}$) ; le fer ne s'oxyde plus. Zinc consommé : $\frac{0{,}20\times 3{,}16\cdot 10^7}{2F}\times 65{,}4=2{,}1\,\mathrm{kg}$ par an.

EXERCICE 10 — Acier inoxydable et protection anodique

★★★☆☆

La courbe anodique d'un acier au chrome dans l'acide sulfurique molaire, tracée avec un montage à trois électrodes, présente : un pic d'activité de densité $j_{crit}=10\,\mathrm{mA}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$ au potentiel $E_p=-0{,}20\,\mathrm{V}$; un palier passif de densité $j_p=1\,\mu\mathrm{A}\cdot\mathrm{cm}^{-2}$ de $0\,\mathrm{V}$ à $1{,}0\,\mathrm{V}$; une remontée transpassive au-delà.

Q-1) Décrire le montage et dessiner l'allure de la courbe. Qu'appelle-t-on potentiel de passivation ?

Q-2) Comparer les vitesses de corrosion (en mm par an, $M\approx 55\,\mathrm{g}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$, $n=2$, $\rho=7{,}9\,\mathrm{g}\cdot\mathrm{cm}^{-3}$) au maximum d'activité et sur le palier passif.

Q-3) On protège une cuve par protection anodique. Quel potentiel imposer ? Quel est le risque si le potentiostat tombe en panne ? En présence d'ions chlorure, des piqûres apparaissent : interpréter.

Correction

Q-1) Électrode de travail (acier), référence (calomel), contre-électrode (platine), potentiostat. La courbe croît depuis le potentiel d'équilibre, passe par un maximum en E_p (potentiel de passivation, ou de Flade), chute de quatre ordres de grandeur, reste sur un palier puis remonte.

Q-2) $v=\frac{jM}{nF\rho}$: au pic, $j=100\,\mathrm{A}\cdot\mathrm{m}^{-2}$, $v\approx 110\,\mathrm{mm}$ par an ; sur le palier, $j=0{,}01\,\mathrm{A}\cdot\mathrm{m}^{-2}$, $v\approx 0{,}01\,\mathrm{mm}$ par an : la passivation réduit la vitesse d'un facteur 10^4.

Q-3) On impose un potentiel au milieu du palier, vers $0{,}5\,\mathrm{V}$, avec un très faible courant. En cas de panne, le potentiel peut revenir dans la zone active et l'attaque devient très rapide (il faut un système de secours). Les ions chlorure percent localement le film passif : les petites zones mises à nu sont des anodes associées à la grande cathode passive, d'où une corrosion par piqûres profonde et rapide.