

LC 26 – CORROSION HUMIDE DES MÉTAUX

17 novembre 2015

Nicolas Auvray & Samuel Boury

Jack, non !.. Reste avec moi ! Nooon !
Pourquoi avoir oublié l'anode sacrificielle ? POURQUOI ?
ROSE, *Titanic* (JAMES CAMERON)

Niveau : CP

Commentaires du jury

Bibliographie

✦ JFLM

✦ Sarrazin et Verdaguer, **Oxydoréduction**

✦ Gréças, **Chimie PC PC***

→ Expériences (dans le 1 surtout, on a pas utilisé le 2 mais il y a acide oxydant/non oxydant dedans)

→ Expériences originales, tout est dedans

→ Le cours

Prérequis

- Oxydoréduction
- Diagrammes E-pH
- Courbes i(E)

Expériences

- ☞ Corrosion uniforme
- ☞ Plein de clous dans l'agar-agar
- ☞ Attaque de métaux par HCl
- ☞ Cinétique de l'attaque du magnésium
- ☞ Passivation du fer dans l'acide nitrique

Table des matières

1	Notions générales	2
1.1	Définitions	2
1.2	Facteurs de corrosion	2
1.3	Deux types de corrosion	2
2	Deux approches de la corrosion humide	3
2.1	Aspect thermodynamique	3
2.2	Aspect cinétique	4
3	Application à la protection des métaux	5
3.1	Isolement	5
3.2	Passivation	6
3.3	Courant imposé	6
3.4	Anode sacrificielle	6

Introduction

De nombreux métaux nous entourent au quotidien : fer, zinc, cuivre, aluminium, étain, plomb, argent, or, ...

Ces métaux, sous leur forme pure, ont souvent un aspect très caractéristique : la couleur du cuivre, le gris mat du fer ou brillant de l'aluminium, etc. Pourtant il nous apparaissent souvent différemment : toits et statues en cuivre sont "vertes" (couvertes d'un oxyde du cuivre, le vert de gris), le fer rouille, l'aluminium prend une teinte patinée ... ces métaux réagissent au contact de l'air humide. On parle de corrosion humide.

Ce phénomène intervient dans de nombreux domaines et n'apporte pas qu'un esthétisme supplémentaire comme pour le vert de gris sur le cuivre. Par exemple, si on fixe une pièce de zinc à l'arrière d'un bateau, après un an dans la Manche (eau salée), on obtient cette pièce de zinc complètement corrodée. C'est donc un problème pour les bateaux en métal, mais aussi pour les larges structures (ponts, tour Eiffel, ...) et les conteneurs (fûts pour déchets, ...). La corrosion présente donc des risques de sécurité et des risques sanitaires.

Le phénomène de corrosion est un problème d'ampleur industrielle, puisqu'il engendre des pertes de quelques centaines de milliards d'euros par an. Les estimations industrielles donnent qu'environ 1/4 de la production mondiale d'acier est détruite chaque année sous l'effet de la corrosion. Il existe même des agences nationales contre la corrosion en France, aux USA,...

L'objectif de cette leçon va donc être de comprendre le phénomène de corrosion humide des métaux, d'en voir les différents aspects, et de montrer comment s'en prévenir.

1 Notions générales

1.1 Définitions

La corrosion d'un métal est l'oxydation de cet élément à l'état d'ion métallique (réaction d'oxydoréduction).

On différencie deux types de corrosion :

- corrosion sèche : la corrosion a lieu dans une atmosphère sèche, par exemple avec O_2 ou Cl_2 (étude par exemple grâce aux diagrammes d'Ellingham)
- corrosion humide : en présence d'eau, y compris en atmosphère gazeuse humide (on suppose que les zones où a lieu la corrosion sont recouvertes au moins d'une pellicule d'eau).

1.2 Facteurs de corrosion

Plusieurs facteurs influencent la corrosion :

- Des facteurs extérieurs : air oxydant (O_2 , CO_2), vapeur d'eau atmosphérique (H_2O), pluie (H_2O , H^+), eau salée (H_2O , $NaCl$, ...), etc.
- Des facteurs liés au matériau : hétérogénéité des surfaces (défauts, rayures, contraintes résiduelles), de la composition (impuretés, alliage, contact avec d'autres métaux, soudure), de température, de concentration locale en espèces oxydantes (cf. aération différentielle, dilution différentielle), etc.

Si on a un facteur de chaque catégorie, on a corrosion.

1.3 Deux types de corrosion

On distingue deux types de corrosion :

- la corrosion uniforme (métal de surface homogène, et mélange réactionnel homogène) où toute la surface du métal est attaquée de la même façon et il n'y a pas de circulation d'électrons au sein du métal. Exemple : tige de fer pur dans de l'eau acide et parfaitement agitée.



Corrosion uniforme



⊖ 1 min

On met de la paille de fer ou un clou en fer dans HCl : corrosion uniforme, le fer est attaqué partout de la même façon.

- la corrosion différentielle (qui suppose une hétérogénéité quelconque) lorsque deux zones du métal sont attaquées différemment et qu'il y a donc circulation d'électrons entre ces deux zones au sein du métal. Exemple : canalisation en fer enterrée à la jonction de deux zones différentes (sable aéré, argile peu aérée), le fer rouille dans l'argile.

La corrosion différentielle donne lieu à des micro-piles de corrosion, la zone de corrosion formant l'anode et le reste la cathode.

☕ Clous dans l'agar-agar

🔪 Sarrazin Verdaguer p.290

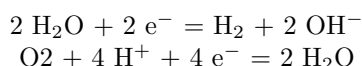
⌚ 5 min

- Montrer le clou seul dans l'agar-agar : on a corrosion, mais on isole différentes zones ; en bleu présence de Fe^{2+} , en rouge présence de OH^- révélé par la phénolphthaline. Différence entre les zones où le métal a été "travaillé" ;
- Montrer le clou écroui : la corrosion intervient dans les zones écrouies, c'est-à-dire là où il y a eu une contrainte. Pour éviter ce genre de corrosion, il faut homogénéiser le matériau (chauffage par exemple) après l'avoir travaillé.

2 Deux approches de la corrosion humide

2.1 Aspect thermodynamique

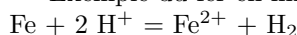
On parle de corrosion humide, c'est-à-dire lorsque le métal est au contact de l'eau. De façon générale, deux oxydants sont présents dans le milieu : H_2O et O_2 , pour lesquelles les demi-équations d'oxydoréduction en milieu aqueux sont :



Par conséquent, pour étudier la corrosion humide des métaux, on doit s'intéresser à la stabilité du métal dans l'eau. Comme il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, on étudie cette stabilité grâce aux diagrammes potentiel-pH.

Les réactions d'oxydoréduction sont souvent quantitatives, ce qui explique la gravité de la corrosion.

Exemple du fer en milieu acide : calcul de la constante de réaction.



On trouve $K = 4,6.10^{14}$

On a bien vu que la réaction était favorisée quand on a mis du fer dans l'acide en début de leçon.

On utilise beaucoup le fer en milieu aqueux, il est donc sujet à la corrosion. Très peu de canalisations sont faites en fer, souvent elles sont en cuivre ou en plomb. Pour le cuivre, on a une constante de réaction $K = 4,6.10^{-12}$ pour la formation de Cu^{2+} qui est donc thermodynamiquement impossible.

↓ Pour le plomb en revanche la constante de réaction est de $K = 2.10^5$, donc la corrosion du plomb est thermodynamiquement très favorable. Mais si on plonge une lame de plomb dans HCl il ne se passe rien ! On a blocage cinétique.

2.2 Aspect cinétique

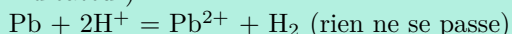
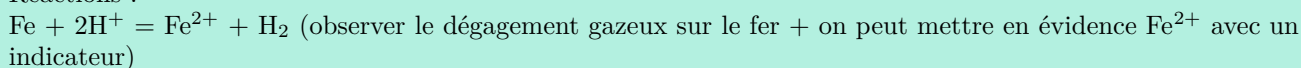
☕ Attaque de lames métalliques par HCl

🔪 Sarrazin Verdaguer p.287

⌚ 5 min

Montrer Pb dans HCl et Fe dans HCl + expliquer (thermodynamiquement possible mais blocage cinétique sur Pb). On a donc fait beaucoup de canalisations en plomb (mais il est en fait toxique).

Réactions :



La cinétique de la réaction est donc essentielle. La cinétique est liée à l'intensité du courant créé quand on fait de l'électrochimie.

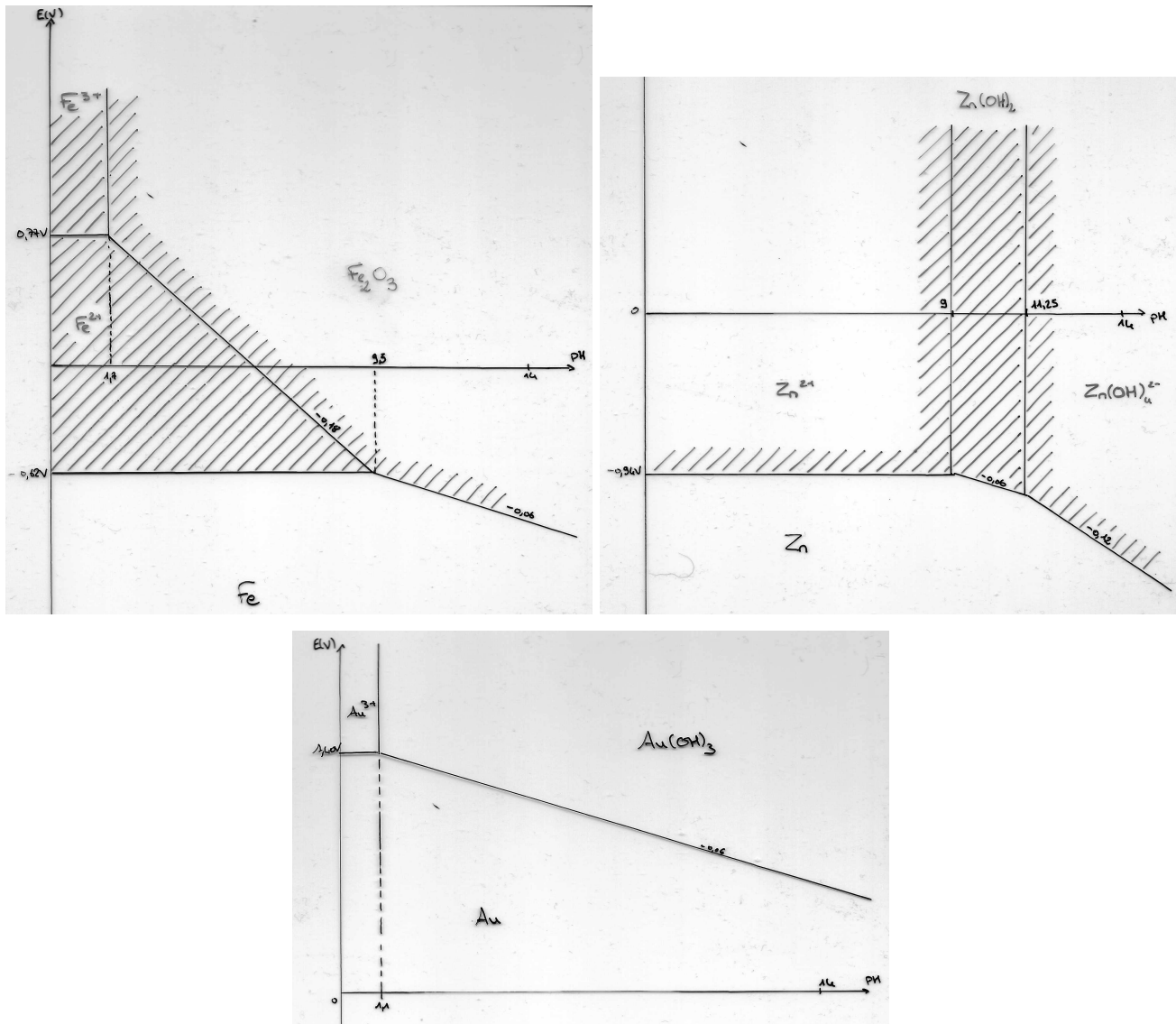


FIGURE 1 – Diagrammes E-pH du fer, du zinc et de l'or. Trois zones existent : immunité, corrosion, passivation. Tous les métaux ne se corrodent pas, comme le montre l'exemple de l'or.

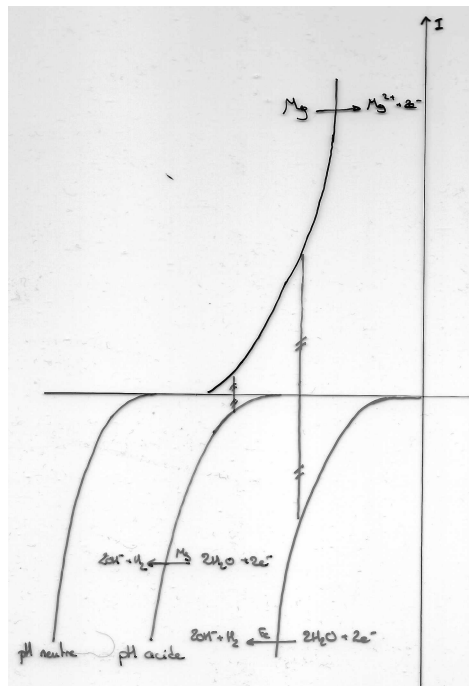
Le courant créé est $i = -nFAv$. (Attention : v est la vitesse normalisée par la surface des électrodes, cf. le cours de Grüber.) Les courbes $i(E)$ permettent donc d'étudier la cinétique.

☕ Magnésium et courbe $i(E)$

📖 Cours de Grüber

⌚ 10 min

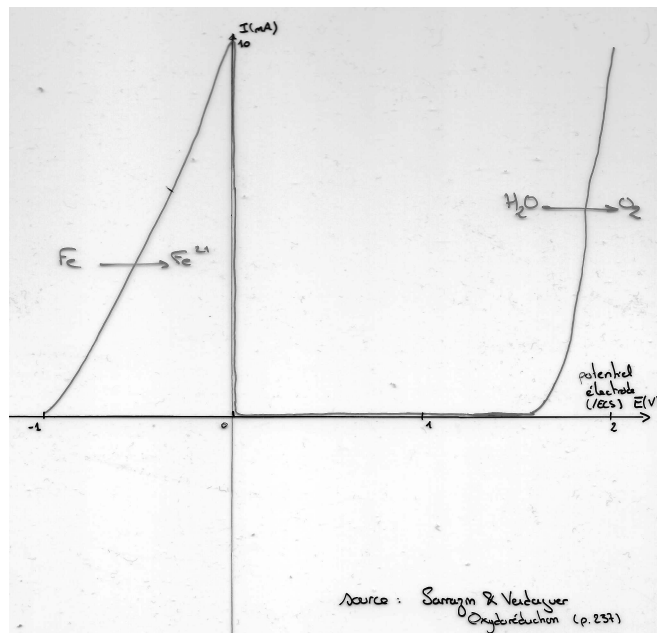
- Calcul de la constante de réaction pour Mg avec $H_2O \rightarrow$ favorable à la formation de produits.
Réaction : $Mg + 2 H_2O = Mg^{2+} + H_2 + 2 OH^-$
 $K = 10^{52}$
- On place un bout de ruban de magnésium dans l'eau, rien ne se passe : comme pour le plomb, on a un blocage cinétique. On peut relier ça à la surtension sur la courbe $i(E)$
- On place un bout de ruban de magnésium dans l'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$: on observe un début de dégagement gazeux. Le potentiel électrique est déplacé, on peut commencer à avoir un peu de courant et donc un peu de corrosion
- On peut relier le magnésium à une cathode en fer et y observer un dégagement gazeux abondant. La surtension cathodique est plus faible sur le fer. On peut mesurer le courant à l'ampèremètre et remonter à la vitesse de corrosion. On peut aussi peser le ruban avant et après pour évaluer cette vitesse.

FIGURE 2 – Courbe $i(E)$ pour le magnésium

Malgré une thermodynamique favorable, on peut avoir une cinétique extrêmement lente qui va empêcher la corrosion humide des métaux. De façon générale la corrosion est un phénomène lent.



Tentative de tracé de $i(E)$ pour le fer : on se heurte à la passivation du métal (voir figure 3)

FIGURE 3 – Courbe $i(E)$ du fer lors de sa passivation.

3 Application à la protection des métaux

3.1 Isolement

Une première méthode consiste à isoler le métal du milieu oxydant, donc empêcher le contact avec l'eau et l'air. Plusieurs techniques d'isolement :

- En recouvrant d'une peinture (par ex. les bateaux qu'on repeint fréquemment, la Tour Eiffel repeinte tous les 7 ans)
- *Parkerisation* dans l'industrie automobile : on plonge le fer dans un bain chaud de phosphate de zinc, le fer est recouvert d'une pellicule de phosphate de fer étanche
- Chromage : on recouvre les pièces en acier de chrome (en fait d'un oxyde de chrome) qui n'est pas corrodé (cinétique lente + zone de passivation pour des pH supérieurs à 4-5). Mais cette technique a été abandonnée : la moindre rayure laissait apparaître le fer qui se corrodait alors, jouant le rôle d'anode sacrificielle pour le chrome.

3.2 Passivation

De nombreux métaux sont protégés par passivation. L'aluminium (oxyde d'alumine, aspect patiné) ou le cuivre (vert de gris) le font très bien : l'oxyde formé par passivation recouvre d'une fine pellicule le métal, l'isolant de l'air. On va donc s'intéresser à cette méthode et montrer son efficacité.

Passivation du fer dans l'acide nitrique

🔧 JFLM 1 p.220

⌚ 5 min

Le fer, attaqué par l'acide nitrique à $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis passivé par celui à $16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, n'est ensuite plus attaqué par la première solution.

Problème : la dé-passivation est très facile (il suffit d'une rayure, ou d'une zone non passivée, pour relancer la corrosion et détruire la couche de passivation).

Autre expérience : dé-passiver à l'aide d'une jonction électrique avec une autre électrode (platine).

3.3 Courant imposé

Lorsque l'isolement du métal avec le milieu oxydant n'est pas possible ou que la passivation ne suffit pas (pour le fer par exemple), on a recours pour des structures de grandes tailles à une protection par courant imposé : l'idée est alors d'imposer à l'aide d'un générateur continu un potentiel au métal à protéger afin d'en empêcher l'oxydation. On le fait par exemple pour protéger certaines canalisations enterrées.

L'agar-agar contre-attaque

🔧 Samuel Boury

⌚ 30 sec

On a préparé au préalable des clous en fer dans l'agar-agar, mais en imposant une différence de potentiel entre eux (avec une pile de 1,5V). Un clou a été oxydé mais l'autre a été protégé en étant le siège de la réduction de l'eau.

Cette méthode est extrêmement coûteuse en énergie mais permet une protection efficace des métaux. En pratique, ce système est généralement couplé à l'utilisation d'anodes sacrificielles, auxquelles on va s'intéresser à présent.

3.4 Anode sacrificielle

Une méthode très courante pour protéger des métaux est d'utiliser la corrosion différentielle (en fait galvanique) et d'introduire une hétérogénéité dans le matériau en lui greffant une anode sacrificielle (collée ou placée par piqure), i.e. une pièce d'un métal plus réducteur qui va être oxydé en priorité et qui est souvent moins cher que le métal en question.

Le retour de l'agar-agar

🔧 Sarrazin-Verdaguer p.290

⌚ 1 min

Cette fois-ci, on a entouré le clou de fer d'un filament d'un autre métal.

- Avec du cuivre la corrosion du fer a toujours lieu, en fait elle n'est pas stoppée et elle est même favorisée (on parle de corrosion galvanique). On ne peut pas protéger le fer avec du cuivre, mais on pourrait protéger le cuivre avec du fer.
- Avec le zinc, le fer n'est plus attaqué mais le zinc l'est. Le couple Zn^{2+}/Zn a le potentiel standard le plus faible donc c'est lui qui est attaqué en priorité. On peut donc protéger le fer avec du zinc.

C'est cette méthode qui est utilisée pour protéger la coque et autres parties métalliques de bateaux : des anodes sacrificielles (généralement en zinc pour les coques en fer) sont disposées sur les surfaces exposées et régulièrement remplacées, comme celle présentée au début de cette leçon dont le rôle est de protéger l'hélice du bateau de la corrosion.

Conclusion

La corrosion humide est un phénomène omniprésent dès que l'on parle de métaux puisqu'il s'agit de l'usure naturelle des métaux, la plupart n'étant pas stables thermodynamiquement dans l'eau. Deux aspects sont importants quelle que soit la corrosion étudiée : thermodynamique d'une part, cinétique d'autre part. Les deux aspects doivent être réunis pour avoir corrosion (qui reste généralement un phénomène lent).

On sait cependant protéger les métaux : revêtement, passivation, courant imposé, anode sacrificielle. Ces méthodes sont employées afin de contrer le phénomène de corrosion mais ont elles aussi un coût important. Compte tenu de l'omniprésence de ce phénomène, de son coût, et de ses conséquences, la compréhension de la corrosion et le développement de techniques pour l'empêcher est un enjeu majeur de l'industrie aujourd'hui encore.

Annexe - Quelques valeurs de potentiel standard d'oxydoréduction

C'est cadeau ! La plupart sont donnés à la fin du Verdaguer :)

$E(\text{Au}^+/\text{Au})$	+1,83V
$E(\text{Au}^{3+}/\text{Au})$	+1,52V
$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$	+1,23V
$E(\text{Ag}^+/\text{Ag})$	+0,80V
$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$	+0,77V
$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$	+0,34V
$E(\text{H}^+/\text{H}_2)$	0,00V
$E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$	-0,16V
$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$	-0,44V
$E(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr})$	-0,74V
$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$	-0,76V
$E(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr})$	-0,86V
$E(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$	-2,37V

Gribouillez ici pendant et surtout après la leçon !