

LC27 : Corrosion humide des métaux

Alexandre Koessler

Niveau : PSI

Élément imposé

Mettre en œuvre des protocoles illustrant les phénomènes de protection

Prérequis

- diagramme E -pH
- oxydoréduction
- potentiel mixte
- courbe i - E

Expériences

- ☞ oxydations de différents métaux
- ☞ anodisation de l'aluminium
- ☞ corrosion différentielle sur les clous
- ☞ anode sacrificielle en zinc

Références

- [1] Jean-François Le Maréchal and Bénédicte Nowak-Leclercq. *La chimie expérimentale : CAPES et agrégation de sciences physiques. 1. Chimie générale*. Sciences sup Chimie. Dunod, Paris, 2004.
- [2] Jean Sarrazin and Michel Verdagner. *L'oxydoréduction : concepts et expériences..* Ellipses, Paris, 1991.
- [3] Cours d'Étienne Thibierge
- [4] Cours de Martin Vérot

Plan

1	La corrosion	3
1.1	Définition	3
1.2	Aspects thermodynamiques	4
1.3	Aspects cinétiques	6
2	Type de corrosions humides	8
2.1	Corrosion uniforme	8
2.2	Corrosion différentielle	8
2.3	Aération différentielle	10
3	Protections à la corrosion	11
3.1	Protection par passivation	11
3.2	Protection par anode sacrificielle	12
3.3	Optionnel : Protection par courant imposé	13
3.4	Bonus : Autres protections	13

Programme

2. Phénomènes de corrosion humide	
Transformations spontanées : notion de potentiel mixte.	Positionner qualitativement un potentiel mixte sur un tracé de courbes courant-potentiel.
Potentiel de corrosion, courant de corrosion. Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné.	Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion uniforme à l'aide de données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques. Citer des facteurs aggravants de la corrosion.
Corrosion différentielle par hétérogénéité du support ou du milieu. .	Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion différentielle faisant intervenir deux métaux à l'aide de courbes courant-potentiel.
Protection contre la corrosion : – revêtement ; – passivation ; – anode sacrificielle ; – protection électrochimique par courant imposé.	Exploiter des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement : – la qualité de la protection par un revêtement métallique ; – le fonctionnement d'une anode sacrificielle. Mettre en œuvre un protocole illustrant les phénomènes de corrosion et de protection.

Introduction

La corrosion on en voit souvent, notamment sur les bateaux. Dans l'industrie les pertes liées à la corrosion représentaient 1 à 2% du produit intérieur brut mondial.

Dans la vie courante on observe de la corrosion sur les métaux comme sur des clous, de la tôle, des statues, ou les coques des bateaux.

1 La corrosion

1.1 Définition

Définition

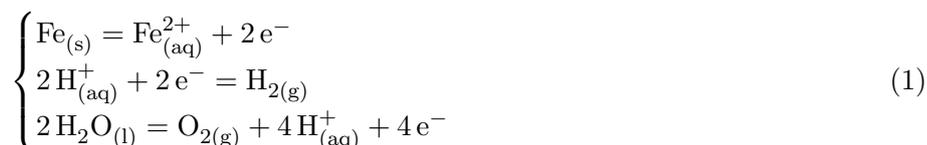
Corrosion (IUPAC Goldbook) :

La corrosion est une réaction irréversible se déroulant à l'interface entre un matériau et son environnement, dont résulte la disparition du matériau ou la dissolution d'un composant de l'environnement dans le matériau.

Souvent, c'est l'oxydation d'un métal en cations métalliques par réaction avec des espèces chimiques naturellement présentes dans l'environnement .

On différencie également **corrosion sèche** de **corrosion humide** : la corrosion humide met en jeu la présence d'eau. Soit le matériau oxydé est immergé, soit il est en contact avec une atmosphère humide. Dans le cas de la corrosion sèche, l'espèce oxydante n'est pas aqueuse : ça peut être O_2 (*c.f.* diagramme d'Ellingham). On ne considérera que la corrosion humide, et on s'intéresse ici au cas du fer, métal le plus utilisé aujourd'hui dans le monde (2.4 GTonnes produites en 2010).

Les oxydants à l'origine de la corrosion humide sont le dioxygène dissous dans l'eau et les protons : à priori le dioxygène est un meilleur oxydant et va souvent aggraver la corrosion, mais à vérifier au cas par cas. Les demi réactions intéressantes pour le fer sont :



Et la corrosion du fer en milieu acide s'écrit :



👤 Expérience

Oxydations de métaux - Yolo

On plonge du fer, cuivre et plomb dans une solution de HCl à 6M (ou moins c'est peut-être trop vner). On observe un dégagement gazeux sur le fer mais pas sur les autres.

Le dégagement gazeux observé est donc du dihydrogène.

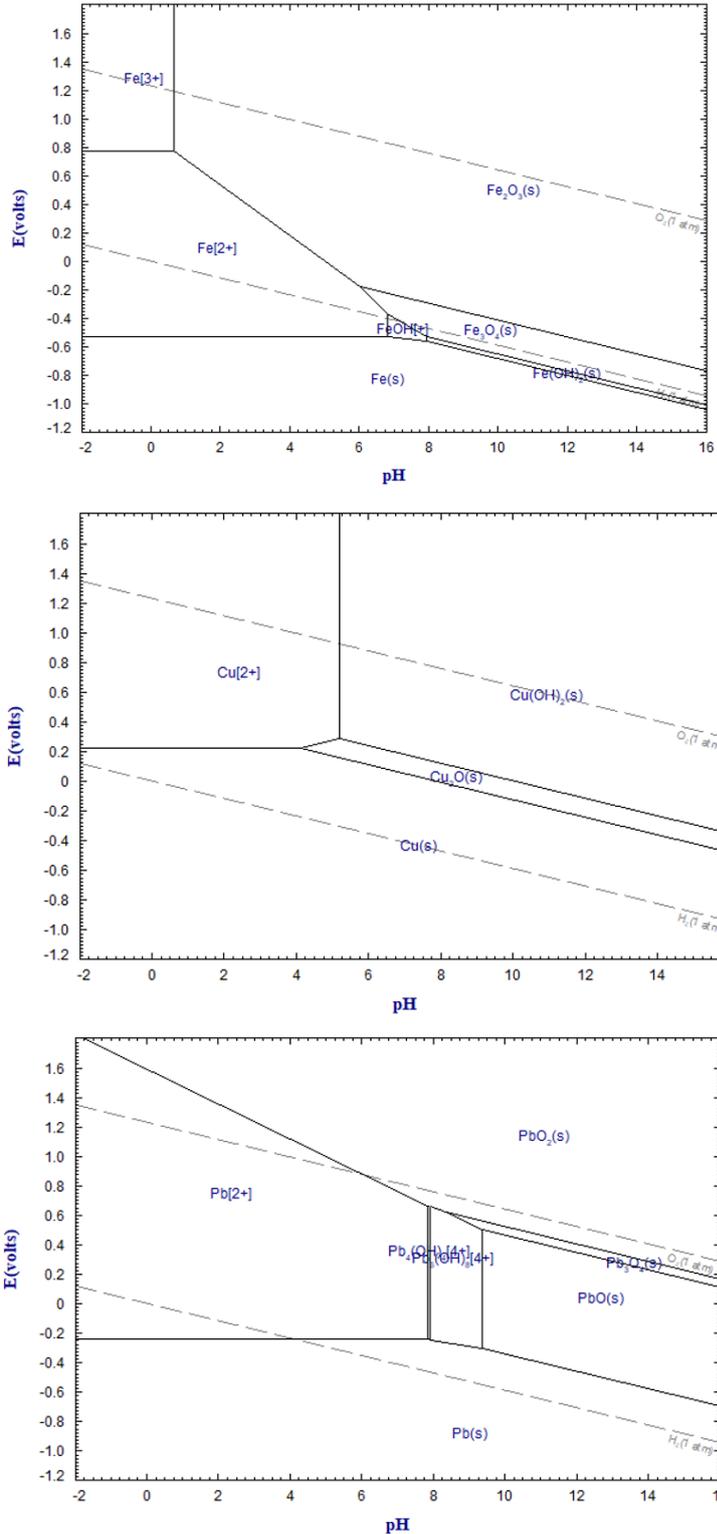
↓ Transition

Pourquoi on fait ces observations ? On va pouvoir en expliquer certaines avec les diagrammes E -pH.

1.2 Aspects thermodynamiques

D'un point de vue thermodynamique, un métal est oxydé par l'eau si son potentiel de Nernst est inférieur à celui de l'eau. Comme tout ça dépend du pH, on utilise un diagramme potentiel pH.

Regardons ce que ça donne pour les métaux de l'expérience :



On prend une concentration de trace de $10^{-6}M$. La convention est de prendre cette valeur car elle est définie comme le "seuil de corrosion". On considère que les espèces ioniques sont détectables à partir de cette valeur.

On voit sur l'exemple du fer que sa corrosion peut amener soit à la formation d'ions ($\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$), soit à la formation d'oxydes solides ($\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$). On définit alors trois domaines à partir de son diagramme E -pH :

Définitions

Domaine d'immunité :

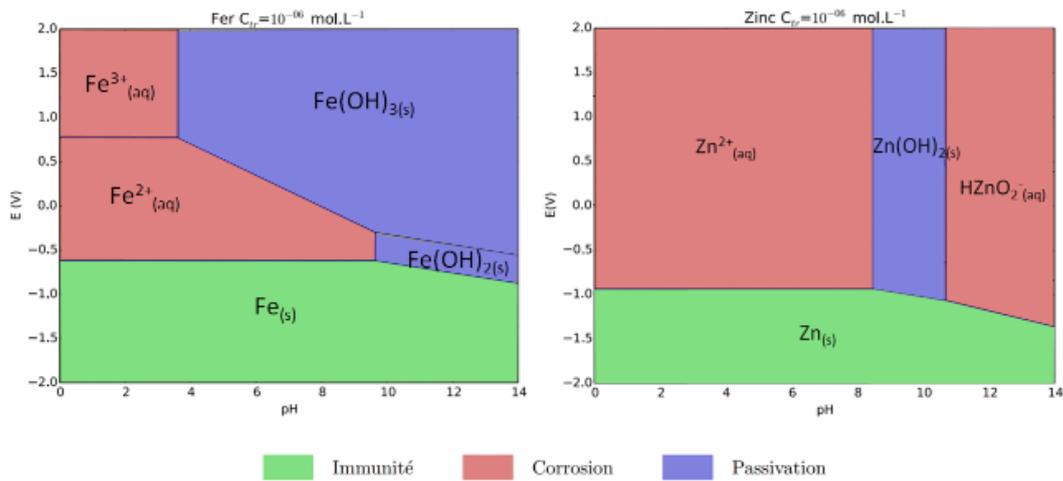
Domaine de stabilité thermodynamique du métal, la corrosion ne peut pas se produire.

Domaine de corrosion :

Domaine où le métal se trouve sous forme ionique, il y a eu oxydation du métal en une espèce soluble en milieu aqueux.

Domaine de passivation :

Domaine où se trouvent les différentes phases condensées (oxydes et hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque extérieure.



Il y a aussi le zinc, ici on s'en fout. Pour le fer, c'est peut-être mieux de dessiner le diagramme au tableau et de rajouter les domaines au fur et à mesure qu'on les définit.

Remarque

En général quand nous sommes confronté à de la rouille pour le fer, ce n'est pas du Fe^{2+} mais il y a formation d'oxyde de fer tel que $\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ qui forment ensuite du $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$.

Il est à noter que dans la plupart des cas (sauf dans des condition de laboratoire), de l'oxygène est dissous dans l'eau, donc il est important de le prendre en compte. En effet seul les métaux nobles (comme l'or ou le platine) résiste à la corrosion vis à vis de l'oxydant oxygène.

Retour sur l'interprétation de l'expérience :

- On observe bien que la corrosion du fer en milieu acide est thermodynamiquement favorable car les zones de prédominance du fer et de l'eau sont disjointes. (en fait ça devrait être le cas pour tout pH). On peut aussi calculer la constante de cette réaction à partir des potentiels standard, on a $K = 7.8 \times 10^{14}$ (c.f. leçon de Sylvio).
- On observe aussi bien qu'il n'y pas corrosion du cuivre car les zones de prédominance se superposent. La corrosion du cuivre est thermodynamiquement défavorable.
- On voit qu'il y a problème pour le plomb, sa corrosion en milieu acide est favorable thermodynamiquement mais il n'y a pas de dégagement gazeux.

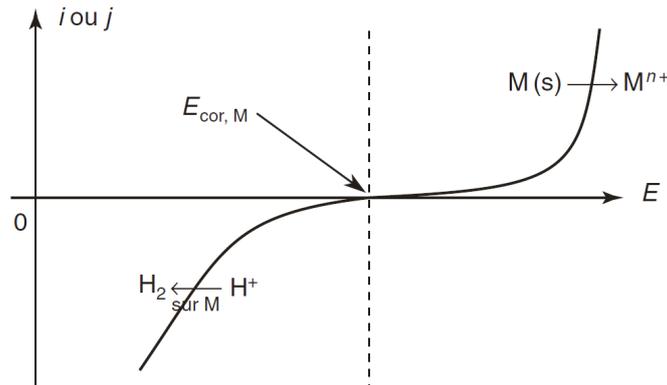
↓ Transition

En fait on a besoin de voir la cinétique en même temps.

1.3 Aspects cinétiques

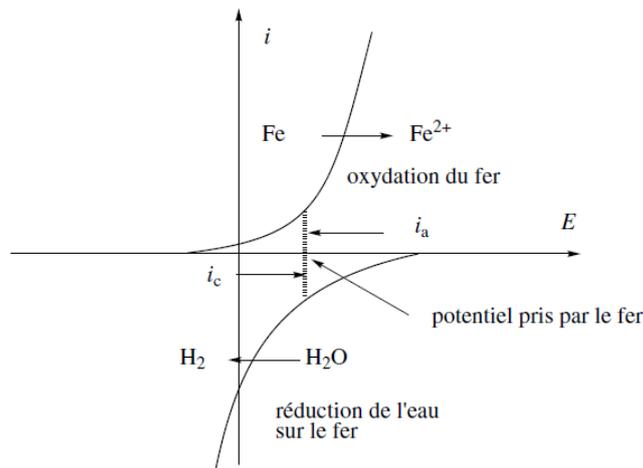
Pour la cinétique, on va utiliser des courbes intensité potentiels. Elles nous indiquent la vitesse de réaction car le courant est lié au nombre de charges échangées et donc à l'avancement de la réaction.

Tout d'abord, un métal, placé dans un électrolyte (ici l'eau) constitue une électrode. Le potentiel de cette électrode à courant nul est appelé potentiel de corrosion ou potentiel mixte.



Cependant, bien que le courant total soit nul, il y a sur le métal des zones d'oxydation et de réduction. On peut alors tracer sur un diagramme les parties anodique et cathodique seules. On a alors le potentiel de corrosion qui correspond au potentiel où les courants anodiques et cathodiques sont égaux.

Pour le fer, on observe que la cinétique est en accord avec la thermodynamique. En effet, on remarque que la courbe d'oxydation du fer est à gauche de celle de réduction de l'eau sur le fer. Ainsi, il va y avoir corrosion.



En vrai pas ouf ce schéma parce que normalement la réduction se fait avec H+ et il n'y a pas les valeurs des potentiels.

On remarque que le fer prend alors un potentiel mixte appelé ici **potentiel de corrosion**.

Définition

Rappel : Potentiel mixte :

Lors d'une réaction chimique ayant lieu « localement » par transfert direct d'électrons, deux conditions doivent être vérifiées :

- la charge électrique ne peut s'accumuler, donc les électrons sont "produits et consommés à la même vitesse", ce qui impose l'égalité au signe près des courants anodique et cathodique.
- le potentiel est égal pour les deux couples : on parle alors de potentiel mixte ou potentiel de corrosion dans ce contexte.

Les courants anodique et cathodique étant égaux, ils sont confondus et appelés ici **courant de corrosion**.

Définition

Potentiel de corrosion :

Potentiel mixte de l'électrode constituée du métal et de son milieu corrosif pour lequel $i_a = -i_c = i_{\text{corr}}$ avec i_{corr} le courant de corrosion (c'est un cas particulier de potentiel mixte).

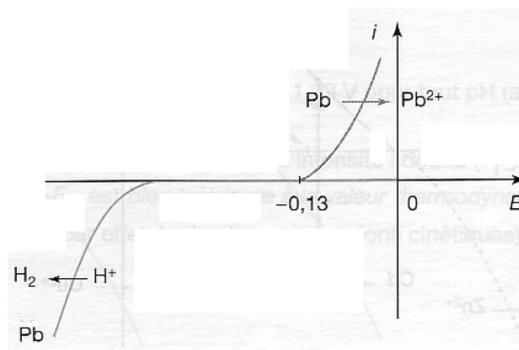
Remarque

On peut aussi définir la vitesse surfacique de corrosion :

$$v_{s,\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}}}{N \mathcal{F} A} \tag{3}$$

Avec N le nombre d'électrons échangés, \mathcal{F} constante de Faraday et A la surface. Les vitesses de corrosions sont de l'ordre du μm au mm par an.

Expliquons maintenant le cas du plomb :



Avec le plomb, on a un blocage cinétique. Bien que les potentiels thermodynamiques des deux couples permettent la réaction, le couple Pb/Pb^{2+} est lent ce qui donne l'allure précédente. La seule solution qui assure l'unicité du potentiel est $i_{\text{corr}} = 0$ donc $v_{\text{corr}} = 0$, le plomb ne peut pas être corrodé.

⚠ Attention

À chaque fois que l'on trace les courbes $i-E$ pour une interprétation cinétique de la corrosion, il faut bien tracer la courbe de la réduction de l'eau sur le métal considéré, *i.e.* en faisant attention aux surtensions.

↓ Transition

On sent que la corrosion va dépendre de conditions extérieures et du matériau.

2 Type de corrosions humides

On distingue deux types de corrosion qui peuvent être influencée par de nombreux facteurs : la corrosion uniforme et la corrosion différentielle.

2.1 Corrosion uniforme

La corrosion uniforme est la corrosion d'un métal uniformément répartie sur sa surface : il n'y a pas de zone privilégiée d'oxydation. En pratique, cela implique homogénéité de la surface, de la composition du métal, de la température, de la solution corrosive... (on voit bien que c'est un modèle idéal) Pour le fer, en milieu acide les ions Fe^{2+} partent en solution et en milieu basique, on a formation de rouille $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$

Un des facteurs influant de manière problématique sur la corrosion est la présence d'ions : par exemple dans l'eau de mer, la présence de NaCl accélère la corrosion parce que conductivité importante (+ influence cinétique de Cl^-). D'autres facteurs comme la teneur en dioxygène, la pluie,... et toute inhomogénéité du matériau.

Expérience

Influence de la salinité - Yolo

Laisser une plaque de fer dans de l'eau salée et dans de l'eau distillée et montrer la rouille. Mais alors il faut lancer la manip dès le début de la préparation.

Différents types de facteurs qui peuvent aggraver la corrosion (les relier aux diagrammes E -pH) :

- air oxydant (O_2 , CO_2)
- vapeur d'eau
- pluie (acide à cause de la pollution)
- contact avec eau de mer et salinité (conductivité augmente)

2.2 Corrosion différentielle

Le phénomène de corrosion différentielle a lieu dès lors qu'on est en présence d'inhomogénéité. Celles-ci peuvent être de deux natures :

- Un milieu corrosif inhomogène qui peut par exemple venir d'un gradient de concentration en espèce oxydante ou encore d'un gradient de température.
- Une pièce métallique inhomogène, soit par l'existence de zones fragilisées par contraintes mécaniques soit tout simplement par le contact de différents métaux. Dans ce second cas, on parle de corrosion galvanique.

Dans le cas d'une corrosion différentielle on a donc à la fois des zones cathodiques (réduction) et des zones anodiques (oxydation) sur la même pièce de métal. On peut illustrer ce phénomène avec la manip des clous.

Expérience

Corrosion différentielle sur des clous - Poly de TP

On met de l'eau salée avec de l'agar agar et deux indicateurs colorés : la phénolphtaléine (se colore en rose en milieu basique) et le ferricyanure de potassium (bleu en présence de Fe^{2+}). On met :

- un clou seul
- un clou seul tordu
- un clou entouré de cuivre
- un clou entouré de magnésium

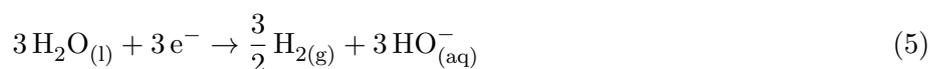


À voir si on fait la manip avec les autres métaux parce que ça s'interprète pas trop comme de la corrosion différentielle.

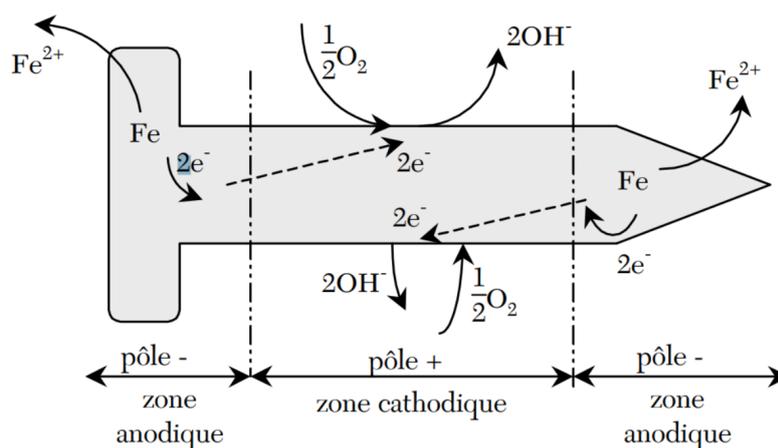
Dans les zones bleues se produit la réaction d'oxydation du fer :



Dans les zones rose se produit la réaction de réduction de l'eau



On observe sur le clou tordu des zones cathodiques et anodiques.



On remarque que pour la corrosion différentielle, on a transport des électrons dans le métal alors que pour la corrosion homogène non puisque les deux demi équations se passent au même endroit.

↓ Transition

Il y a une autre situation pour laquelle le phénomène de corrosion différentielle est présent mais spatialement moins bien défini.

2.3 Aération différentielle

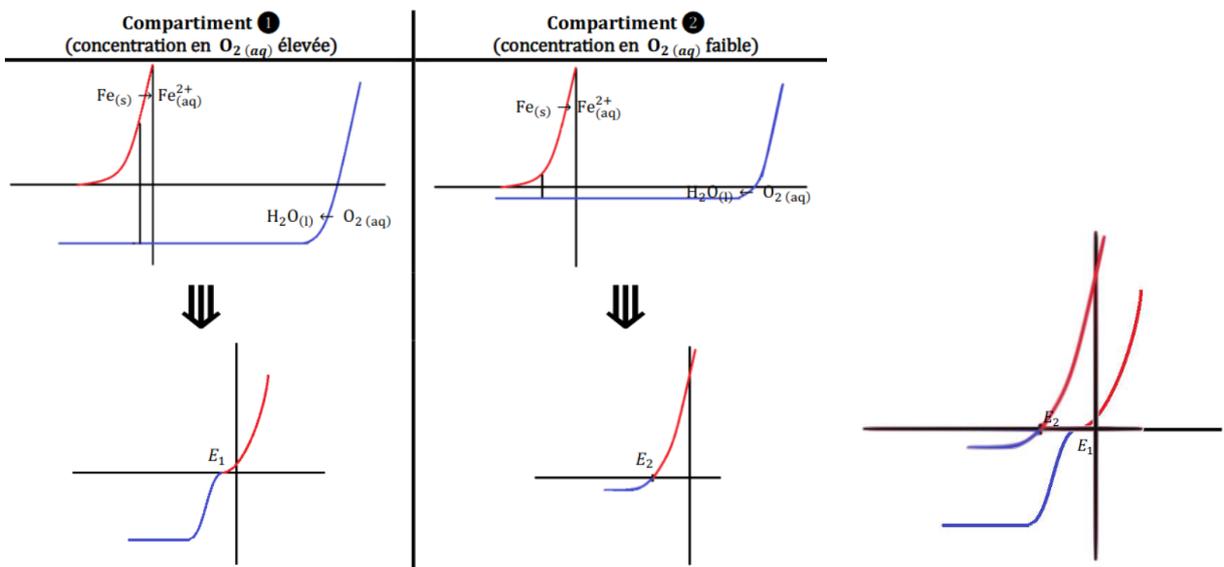
On parle d'aération différentielle lorsque le milieu aqueux corrosif possède une teneur en dioxygène dissous inhomogène. On rentre donc bien dans la définition de corrosion différentielle car le dioxygène étant une espèce oxydante, cela correspond à la situation d'un gradient de concentration en espèce oxydante. Dans ce cas, on observe préférentiellement la corrosion du métal au niveau des zones à faible teneur en dioxygène.

☕ Expérience

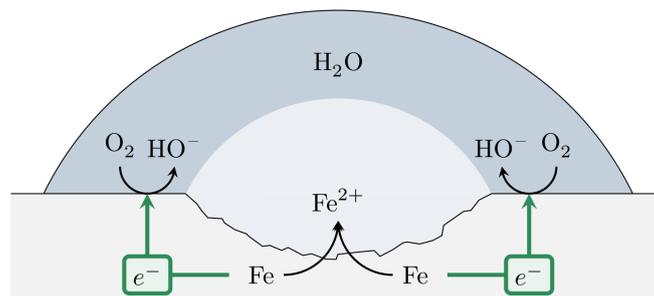
Goutte d'Evans - Poly de TP

On met une goutte de la solution préparée pour les clous sur une tôle de fer et on voit les colorations : bleu au centre et rose sur les bords.

Pour cela, on peut voir le système comme l'association de deux demi-piles :



Comme on le voit sur les courbes, la zone riche en dioxygène possède un potentiel d'équilibre plus grand que la zone pauvre en dioxygène puisque la hauteur du palier de diffusion dépend directement de la concentration en espèce. Les deux zones étant reliées physiquement, elles vont donc interagir comme deux demi-piles. On aura donc bien oxydation au niveau de la zone pauvre en dioxygène. On peut donc interpréter la goutte d'Evans :



Dans le cas de la coque d'un bateau, la zone pauvre en dioxygène se trouve à la base de la coque bien évidemment et c'est donc par là que le métal va s'oxyder.

↓ Transition

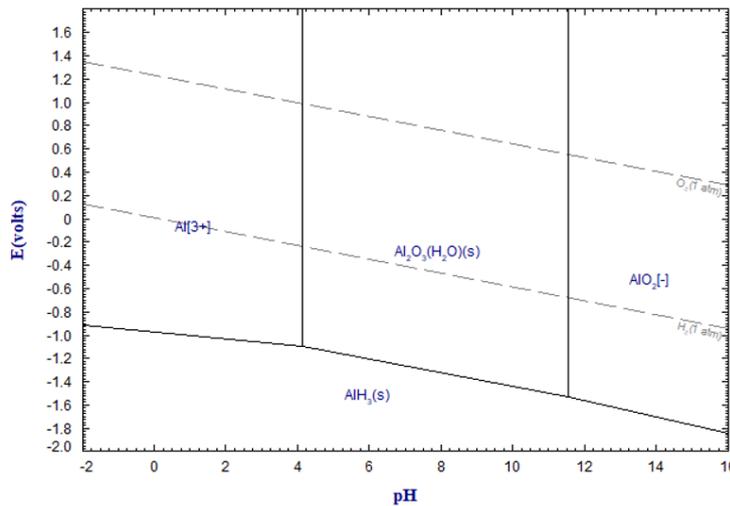
Comment on fait pour protéger tout ça ?

3 Protections à la corrosion

3.1 Protection par passivation

On peut recouvrir le métal par un de ses oxydes et alors on parle de passivation (*c.f.* le début de la leçon). Ça ne marche pas toujours : par exemple les oxydes de fer ne sont pas étanches et donc elles ne protègent pas suffisamment le métal.

Cependant pour l'aluminium ça marche bien ! On voit sur son diagramme E -pH que l'oxydation de l'aluminium est très favorisé thermodynamiquement. Il n'y pas aussi de blocage cinétique.



On va regarder l'anodisation de l'aluminium. Anodiser une pièce métallique, c'est mettre cette pièce à l'anode d'une électrolyse pour l'oxyder en surface. On a alors formation d'une couche d'oxyde Al_2O_3 .

👨‍🔬 Expérience

Anodisation de l'aluminium - [1]-p.184 ou [2]-p.298

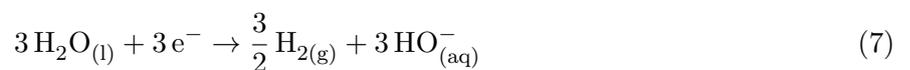
Éventuellement calcul de rendement sinon juste voir qu'une fois passivé plus de dégagement gazeux. Laisser au moins 2h pour le rendement et bien sécher avant et après à l'étuve.

Les réactions qui se passent sont alors les suivantes :

- à l'anode :



- à la cathode :



Remarque

$Al(OH)_3$ et Al_2O_3 sont les mêmes espèces chimiques, ce sont de l'aluminium au degré d'oxydation +III. On utilise le premier ici pour équilibrer plus facilement les équations de réactions en milieu aqueux.

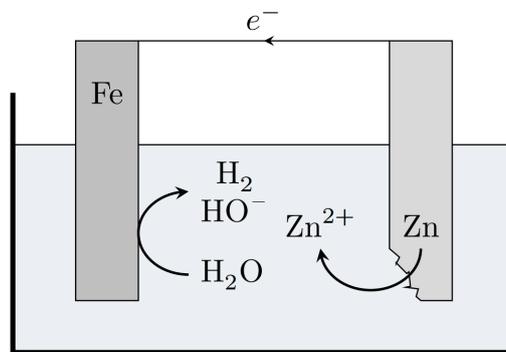
3.2 Protection par anode sacrificielle

Le principe est d'utiliser un métal au potentiel inférieur au potentiel du métal que l'on veut protéger. On va s'intéresser au cas du zinc accolé au fer.

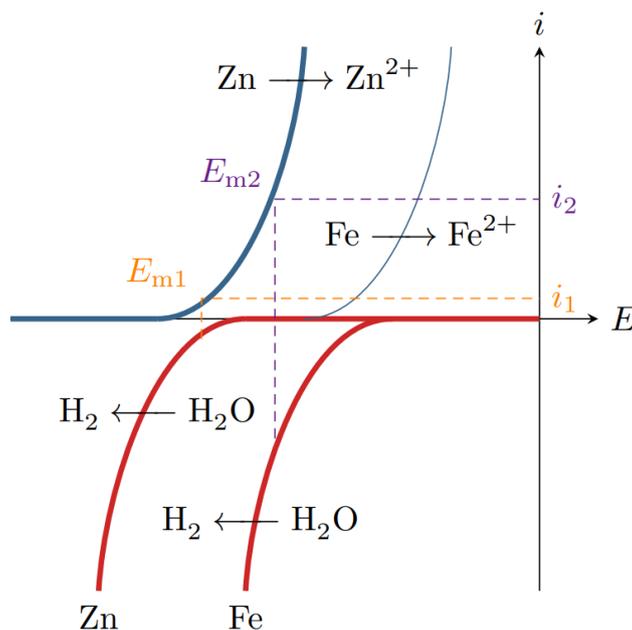
Expérience

Anode sacrificielle - [2]-p.287

En gros on met du zinc dans HCl concentré, on voit des bulles. Puis on ajoute du fer et on joint les deux plaques avec un fil et on voit des bulles sur la plaque de fer !



Comme les deux métaux sont directement en contact électrique l'un avec l'autre, les électrons peuvent facilement se déplacer de l'un à l'autre. L'oxydation et la réduction n'ont pas forcément lieu au même endroit du système. 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. Pour comprendre, il faut superposer les courbes $i-E$.



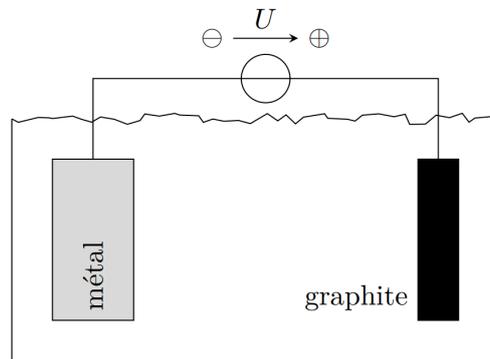
On représente donc les courbes intensité-potentiel séparément, et on ne tient compte que de celle qui donne le courant le plus élevé. $i_2 \gg i_1$ donc la réduction de l'eau a lieu sur le fer, le potentiel mixte et le courant

de corrosion réels sont E_2 et i_2 . La valeur prise par le potentiel mixte confirme d'une part que le fer n'est pas du tout oxydé (courant nul) et d'autre part que la réduction de l'eau ne se fait pas du tout sur le zinc (courant nul également).

En général pour protéger les coques de bateau on utilise à la fois des anodes sacrificielles et des protections par revêtement.

3.3 Optionnel : Protection par courant imposé

En appliquant une tension au métal à protéger, on l'amène dans une zone d'immunité. C'est une protection par courant imposé. Un contre-électrode joue le rôle d'anode. C'est utilisé pour les structures immergées et enterrées (les canalisations par exemple). Les canalisations sont à protéger des sources extérieures d'oxydation (eau dans la terre), mais aussi intérieures : les bactéries dans l'eau peuvent être à l'origine de taux d'oxygènes différents.



3.4 Bonus : Autres protections

Il existe aussi des protections par revêtement :

- **protection physique :**

La première idée qui vient à l'esprit, pour éviter la corrosion du fer est de l'isoler du milieu corrosif par une pellicule de peinture : on peut citer les peintures antirouille à base de minium (Pb_3O_4), Pb, O, ... Cette couche doit être très adhérente et recouvrir tout le métal : la protection dure aussi longtemps que la couche de peinture perdure. Cette technique simple permet de protéger les ouvrages métalliques (ponts, pylônes électriques, ferronneries, ...). De même, on dépose sur le fer un revêtement plastique permettant de réaliser des clôtures (grillage plastifié).

- **protection chimique :**

Le but est toujours d'isoler le fer de l'air humide oxydant, mais désormais la couche protectrice est créée par une réaction chimique : la pièce de fer est plongée dans un bain chaud de phosphate de zinc provoquant la formation d'une couche de phosphate de fer imperméable. Cette technique, dite de parkérisation, est utilisée dans l'industrie automobile. La durabilité de la protection tient à la qualité du revêtement : si celui-ci s'écaille, est entaillé ou éraflé, le métal se retrouve en contact avec le milieu atmosphérique et peut être attaqué.

- **protection métallique en surface par micropile :**

Recouvrir le métal par une couche isolante et neutre électrochimiquement parlant telle que la peinture permet de le protéger de l'oxydation. Cette protection est efficace, mais en cas de rupture de la protection, le phénomène d'aération différentielle vient alors accroître le phénomène en augmentant l'oxydation à ce point. Le revêtement en question peut également présenter une électroactivité, auquel cas si le métal qui constitue le revêtement est moins noble, la corrosion de la protection sera alors plus rapide (généralement du zinc) que la corrosion de la pièce en fer par effet d'anode sacrificielle. De plus, en cas de défaut du revêtement, c'est toujours le métal le moins noble qui sera attaqué. Ainsi, ce défaut ne viendra qu'augmenter la vitesse de corrosion de métal le moins noble tout en préservant la

pièce ferreuse. En particulier, le zingage est une méthode très utilisée. Il consiste à recouvrir la pièce de fer à protéger par une fine couche de zinc. Cette couche est déposée par galvanisation (la pièce est plongée dans un bain de zinc fondu) ou par électrozincage (dépôt par électrolyse). En cas d'éraflure du revêtement de zinc, on se retrouve dans une situation de type anode sacrificielle et le fer demeure protégé ... mais le revêtement risque de se dégrader rapidement.

Si le métal qui constitue le revêtement est plus noble, la corrosion de la protection sera alors plus lente, comme dans le cas du cuivre vis-à-vis du fer. En revanche, en cas de défaut du revêtement, c'est toujours le métal le moins noble qui sera attaqué donc le fer. Ce défaut viendra alors augmenter la corrosion du fer et entraînera donc l'attaque de la pièce métallique.

Conclusion

On a vu les divers aspects de la corrosion humide : des principes de base à comment s'en prémunir. C'est un phénomène naturel, c'est pourquoi il est omniprésent. Il contient à la fois des aspects thermodynamiques et cinétiques. Si on sait se prémunir de l'oxydation, on a vu qu'il n'était pas anodin de protéger les métaux contre la corrosion : le prix est élevé (près de 40 l'oxydation). Cela en fait donc un enjeu majeur de l'industrie actuelle.