

LC 25 – Corrosion humide des métaux

11 juin 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : CPGE MP

Bibliographie

↗ *LC 25 2020*, **Richard, Thibault et Bouden** → Les trois mousquetaires

Prérequis

- Réactions d'oxydoréduction
- Réactions acide-base
- Diagrammes $E - \text{pH}$
- diagrammes $i - E$

Expériences

- ☞ Blocage cinétique du plomb
- ☞ Clou dans l'agar-agar
- ☞ (quanti) anode sacrificielle

Table des matières

1 Généralités sur la corrosion humide des métaux	2
1.1 Définition	2
1.2 Aspect thermodynamique	2
1.3 Aspect cinétique : courbes $i - E$	4
2 Différents phénomènes de corrosion	5
2.1 Corrosion uniforme	5
2.2 Corrosion différentielle	6
2.3 Facteurs d'influence	7
3 Protection contre la corrosion	7
3.1 Méthodes actives	7
3.1.1 Anode sacrificielle	7
3.1.2 Protection cathodique par courant imposé	8
3.2 Méthodes passives	8
3.2.1 Revêtement	8
3.2.2 Passivation	8
4 Questions et commentaires	8
4.1 Questions	8
4.2 Commentaires	8

Introduction

On est familier avec le phénomène de corrosion des métaux. L'acier rouille au contact de l'air ou de l'eau comme la chaîne d'un vélo, la statue de la Liberté, la Tour Eiffel. La corrosion use les constructions humaines, et lutter contre est donc un enjeu majeur pour l'industrie. En 2013, 3,4% du PIB mondial étaient dédiés à la lutte contre la corrosion [Source](#)

1 Généralités sur la corrosion humide des métaux

1.1 Définition

Corrosion : définition de l'IUPAC

Une réaction irréversible se produisant à la surface d'un un matériau (métal, céramique) avec son environnement résultant en la consommation du matériau ou sa dissolution dans son environnement.

Dans ce cours, on va s'intéresser à la bite *corrosion humide des métaux*, c'est à dire la réaction d'oxydoréduction des métaux avec les couples de l'eau. Certains métaux s'oxydent mais pas tous (ex : l'or). On peut se donc se demander pourquoi. Et lorsqu'on s'intéresse à la réalité d'une réaction il faut se poser deux questions : est ce que la réaction est thermodynamiquement favorisée et est elle cinétiquement favorable ?

1.2 Aspect thermodynamique

Pour regarder l'aspect thermodynamique de ces réactions nous avons un outil que nous avons déjà utilisé : les diagrammes potentiel-pH.

On s'intéressera ici au cas du fer, métal le plus utilisé dans le monde (2,4 giga tonnes produites en 2010). On va donc regarder le diagramme E-pH du fer, donné [Figure 1](#).

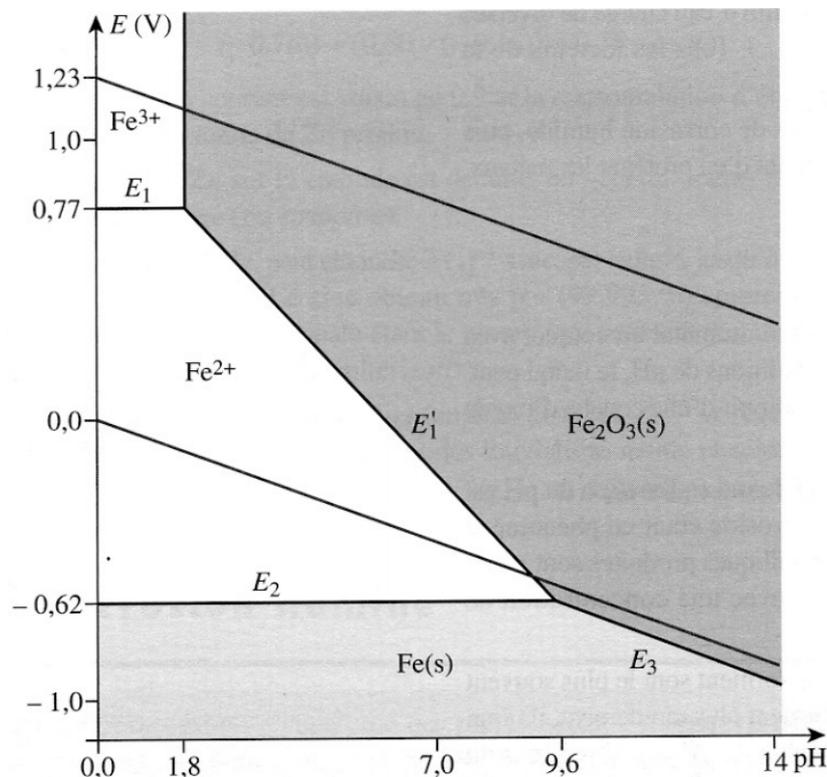


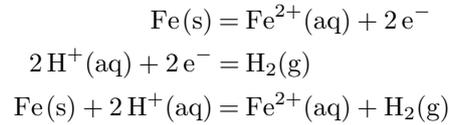
Fig. 1 : Diagramme potentiel-pH du fer. $C_{\text{tra}} = [\text{Fe}_2^+] + [\text{Fe}_3^+] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$

Le fer s'oxyde naturellement dans l'eau, en effet lorsque l'on superpose le diagramme du fer et celui de l'eau, on constate que le fer solide n'est pas stable au contact de l'eau et du dioxygène (domaines disjoints) : ce sont les oxydants responsables de la corrosion humide des métaux. Il existe des métaux comme le cuivre et l'or qui sont stables dans l'eau.

On distingue trois domaines sur ce diagramme :

- le domaine *d'immunité* : le métal y est stable sous sa forme solide.
- le domaine de *corrosion* : le métal y est oxydé sous forme d'ions solubles.
- le domaine où le métal est oxydé sous forme d'un oxyde (ou hydroxyde) solide : si cette couche est étanche et protectrice on appelle ce domaine le domaine de *passivation* car le métal y est protégé de la corrosion. Malheureusement dans le cas du fer, la rouille est poreuse et le fer n'est donc pas protégé dans ce domaine là, qu'on peut donc rattacher au domaine de corrosion.

Dans la zone de bas pH (< 7.0), on peut regarder les réactions se produisant au niveau du fer :



On peut aussi regarder le diagramme du zinc ([Figure 2](#))

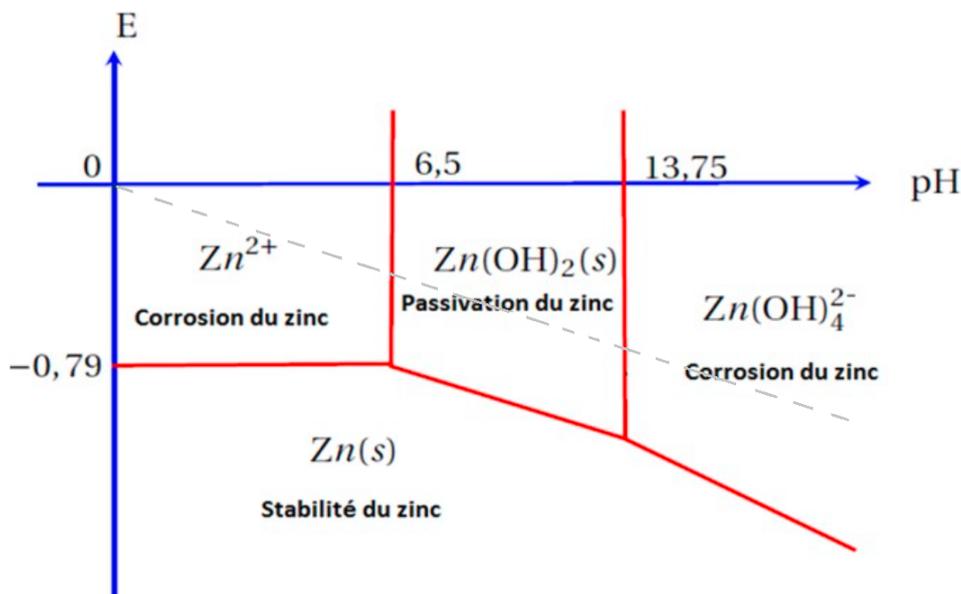


Fig. 2 : Diagramme E-pH du zinc

On remarque notamment la présence d'une zone de *passivation* à pH intermédiaire et d'une zone de corrosion à pH grand.

Comme on l'a dit précédemment le cuivre est stable dans l'eau ([Figure 3](#)). Ainsi son domaine d'immunité n'est pas disjoint de celui de l'eau. Par contre il est disjoint de celui du dioxygène, ainsi il pourrait être oxydé par ce dernier.

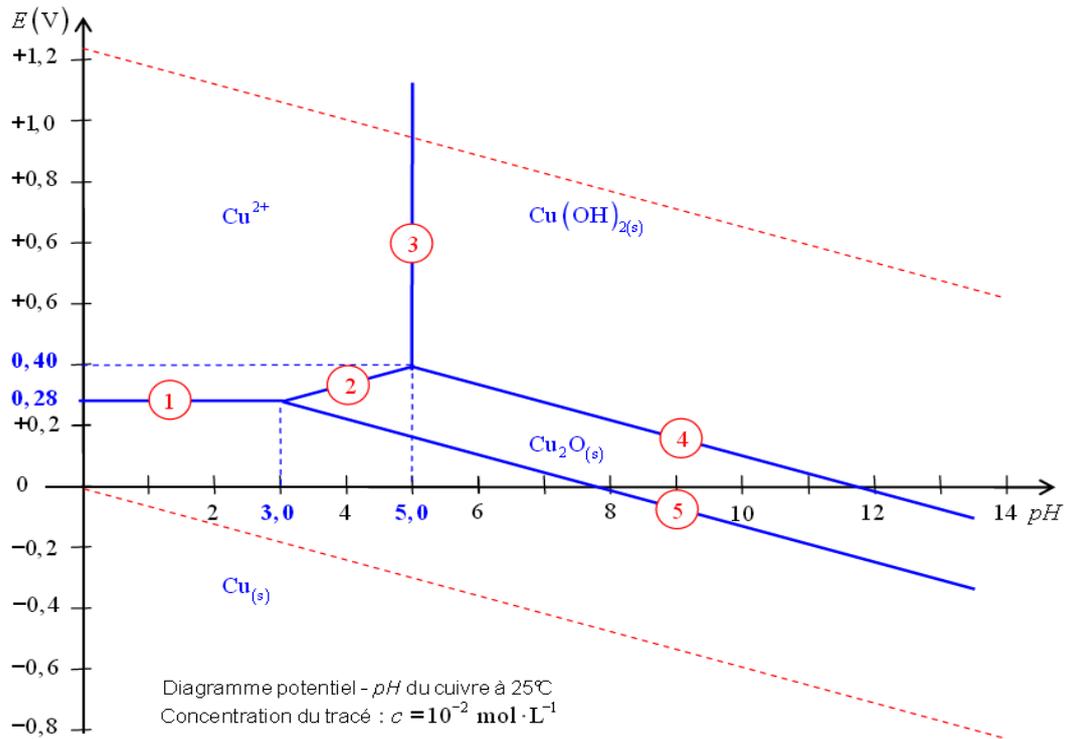


Fig. 3 : Diagramme potentiel-pH du cuivre

☛ Mise en évidence d'un blocage cinétique pour le plomb

On met une plaque de fer et une plaque de plomb dans deux béchers différents contenant de l'eau et de l'acide chlorhydrique (sous hotte!). On observe un dégagement gazeux pour le fer, pas pour le plomb (montrer les deux diagrammes). Pourquoi n'y a-t-il donc pas de dégagement gazeux pour le plomb, vu que la réaction est thermodynamiquement favorisée?

↓ Si ce n'est pas la thermodynamique, ça doit donc être la cinétique, on va donc s'y intéresser.

1.3 Aspect cinétique : courbes $i - E$

La réponse cinétique du système s'étudie à l'aide des courbes *intensité-potentiel*. Il y est représenté les courbes liant les courants (donc les vitesses) auxquelles se produisent les réactions en fonction du potentiel. Leur lecture nous permet de savoir si il y aura corrosion ou pas (Figure 4).

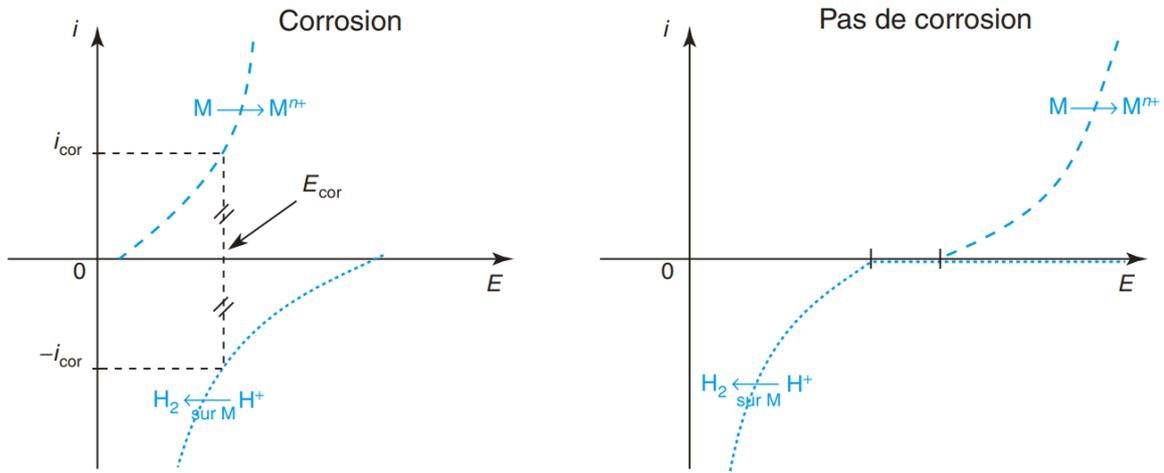


Fig. 4 : Courbes intensité-potential dans le cas ou il y a corrosion ou non.

Le cas du fer est donc à gauche et celui du plomb à droite. La différence entre les deux est une grande surtension du couple H^+ / H_2 sur une électrode de plomb. Le couple lié au métal est généralement rapide (les surtensions étant liées au transfert de charge) mais un blocage cinétique est possible à cause d'une surtension importante du couple H^+ / H_2 sur le métal.

Lorsqu'il existe un courant anodique non nul, on l'appellera *courant de corrosion* dans le cadre de ce cours et on le notera i_{cor} et le potentiel associé est appelé *potentiel de corrosion*, noté E_{cor} .

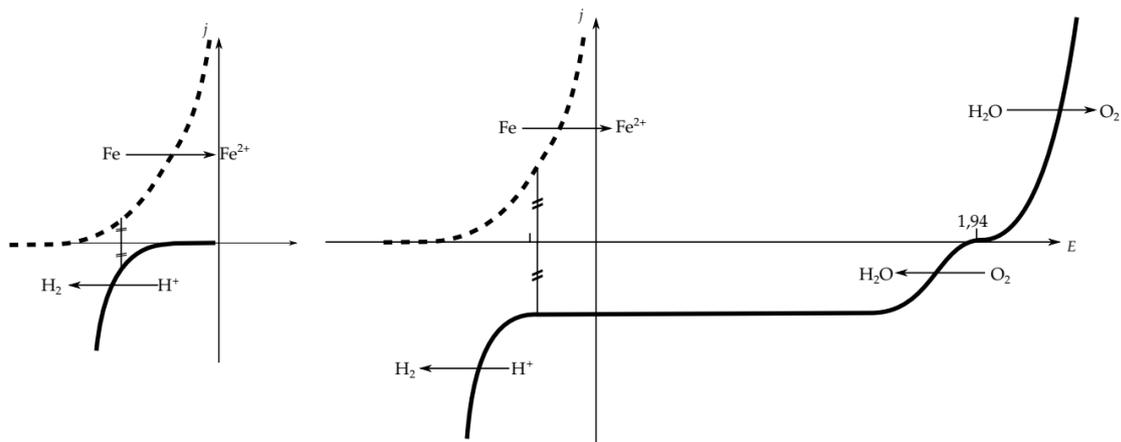


Fig. 5 : Courbes i-E du fer. Tiré du cours de M. Vérot.

La Figure 5 montre que dans le cas du fer le courant de corrosion est faible pour un milieu acide non oxygéné par rapport au cas oxygéné. Si le milieu est neutre est oxygéné c'est le dioxygène qui va oxyder le fer. On remarque la présence d'un palier de diffusion qui dépend de la concentration en dioxygène dans le milieu aqueux, ce palier de diffusion limite le courant de corrosion. En milieu neutre non aéré, il y a immunité.

2 Différents phénomènes de corrosion

2.1 Corrosion uniforme

Commençons tout d'abord par le cas le plus simple : un seul métal dans un milieu homogène. On parle de *corrosion uniforme* lorsque toute la surface du métal est oxydée uniformément.

Dans le cas de la corrosion du fer, en milieu acide les ions Fe^{2+} partent en solution et le métal se dégrade. En milieu basique l'oxyde $Fe_2O_3(s)$ se forme sur le fer métallique mais il est friable et poreux ainsi l'oxydation du fer se poursuit.

En pratique il est utile de pouvoir remonter à la vitesse de corrosion. Comme nous l'avons vu dans le cours précédent sur les courbes intensité-potential, la vitesse de corrosion est liée au courant de corrosion. On peut exprimer la *vitesse*

de corrosion surfacique (nombre de moles de métal oxydées par unité de surface et de temps) :

$$v_{\text{cor}} = \frac{i_{\text{cor}}}{AnF} \quad (2.1)$$

où n est le nombre d'électrons échangés, A l'aire de la surface du métal, F la constante de faraday. L'évolution de l'épaisseur corrodée e s'exprime alors :

$$e = \frac{M}{\rho} v_{\text{cor}} \Delta t = \frac{Mi_{\text{cor}} \Delta t}{\rho nFA} \quad (2.2)$$



Que se passe-t-il si le milieu n'est pas homogène ou si il y a plusieurs métaux en contact ?

2.2 Corrosion différentielle

La corrosion différentielle a lieu lorsqu'il y a hétérogénéité du support ou du milieu. On s'intéresse à ce qu'il se passe en présence de plusieurs métaux, c'est la *corrosion galvanique* lorsque l'on met deux métaux différents en contact.

🔪 Clous dans l'agar-agar

On observe que le clou seul ou le clou en contact avec du cuivre s'oxydent. Par contre le clou ne s'oxyde pas en contact avec du zinc.

Dans le cours d'oxydoréduction on a vu que la réaction se fait entre l'espèce la plus oxydante et l'espèce la plus réductrice. Si on considère deux métaux en contact dans la même solution, le plus réducteur va s'oxyder et l'eau va se réduire sur le métal pour lequel elle est la plus oxydante. Donc le métal le plus réducteur joue le rôle d'anode (Zn) l'autre de cathode (Fe) comme le montre [Figure 6](#) :

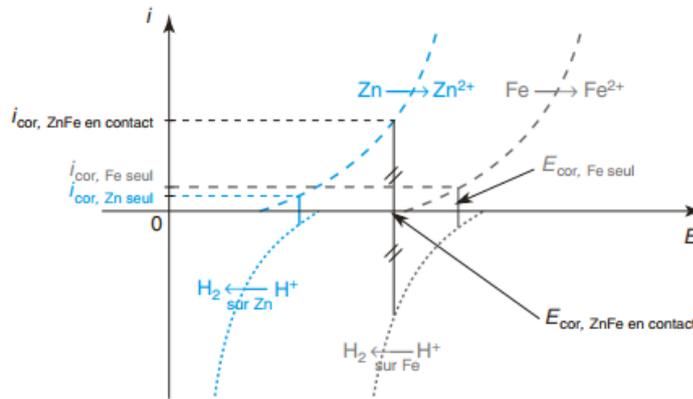


Fig. 6 : Corrosion galvanique, Nathan MP PT, page 305

Les réactions se produisent à des endroits séparés. Lors de la mise en contact réelle des métaux il y a court-circuit, la pièce métallique est parcourue par un courant global nul.

🔪 Clous dans l'agar-agar 2.0

On peut comprendre la couleur rose autour du cuivre entourant le clou, c'est le lieu de la réduction de l'eau. Dans le cas du fer en contact avec du magnésium, on remarque sur le diagramme $i - E$ que c'est le magnésium le plus réducteur : lors de la réaction, seul le magnésium est oxydé en Mg_2^+ ce qui laisse le fer intact.

On peut cependant remarquer la présence d'ions Fe_2^+ (de couleur bleue) dans la zone la plus éloignée du magnésium. On pourrait vérifier la présence des ions Mg_2^+ avec du Noir Ériochrome T qui donnerait une coloration rouge en complexant les ions Mg_2^+ .

Corrosion uniforme	Corrosion différentielle
Surface parfaitement homogène du métal Mélange réactionnel homogène	Hétérogénéité du milieu ou a la surface du métal
Toute la surface est attaquée de la même manière L'oxydation et la réduction ont lieu sur la même surface Pas de courant à l'intérieur du métal	Attaque différente selon la zone Un courant électrique circule dans le ou les métaux

Tab. 1 : Résumé des deux types de corrosion

2.3 Facteurs d'influence

Pour avoir corrosion il faut deux couples, celui d'un métal et un couple de l'eau. Il faut aussi un conducteur électronique (le métal) et un conducteur électrolytique (la solution aqueuse).

La *nature du milieu* influence la corrosion : la corrosion de la coque des bateaux est aggravée par la présence de sel Na^+ , Cl^- . En effet les ions en solution améliorent la conductivité de la solution et augmentent la cinétique de la réaction.

Un autre facteur pouvant accélérer la corrosion est la *pluie*. L'eau de pluie, à cause du CO_2 dissout peut acidifier le milieu, ce qui favorise thermodynamiquement la formation d'ions métalliques

La nature de l'oxydant, étudiée en [subsection 1.2](#).

Le métal lui-même est facteur d'influence, par sa nature et par sa *surface*. On l'a vu avec la vitesse de corrosion. C'est fondamental pour la corrosion galvanique, plus le métal jouant le rôle d'anode (Zn) a une petite surface, plus il va être corrodé.

↓ *La corrosion est un problème car elle conduit à la destruction des objets que l'on fabrique, on doit donc mettre en œuvre des techniques pour protéger les métaux de la corrosion.*

3 Protection contre la corrosion

On distingue les méthodes actives, qui diminuent la vitesse de corrosion du métal (le courant anodique) et les méthodes passives qui empêchent tout contact chimique ou électrique entre le métal et le milieu corrosif.

3.1 Méthodes actives

3.1.1 Anode sacrificielle

On exploite la corrosion galvanique en mettant en contact le métal à protéger (Fe) avec un métal plus réducteur. Le fer joue alors le rôle de cathode, à sa surface les protons H^+ sont réduits, tandis que le zinc constitue l'anode. Ainsi la corrosion du Zinc est accélérée, il est sacrifié.

☛ Protection par anode sacrificielle

☞ Corinne

⊖ 3 min

on met les deux électrodes de fer et de zinc dans le milieu corrosif et on observe la différence de potentiel entre les deux électrodes et une électrode de référence. On met les deux électrodes en contact en les reliant par un fil. On observe que les deux électrodes ont le même potentiel et notamment que le potentiel du fer diminue et passe dans sa zone d'immunité : il est protégé.

La manip est quantitative par la mesure des potentiels.

En pratique, cela signifie que les protections de zinc devront être changées régulièrement. Mais à quelle fréquence ? On prend un courant de corrosion $i_{\text{corr}} \sim 1 \text{ mA}$. On réutilise l'Equation 2.2 :

$$\Delta t = \frac{e\rho nFA}{Mi_{\text{corr}}}. \quad (3.1)$$

On considère que l'on doit changer la plaque de zinc lorsque son épaisseur a diminué de moitié, soit 0.5 mm. Pour l'application numérique, $n = 2$, $M_{\text{Zn}} = 65 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho = 7.14 \text{ g cm}^{-3}$ et $A = 16.5 \text{ cm}$, ainsi :

$$\Delta t \sim 10^5 \text{ s} \sim 58 \text{ h}. \quad (3.2)$$

C'est un défaut de ce type de protection.

3.1.2 Protection cathodique par courant imposé

On applique un potentiel sur le métal à protéger de manière à se placer dans le domaine d'immunité du métal. Le métal est relié au pôle – du générateur et l'eau sera réduite à son contact. On place une électrode supplémentaire subissant une oxydation au pôle +. C'est utilisé pour les pipelines mais c'est un procédé coûteux.

3.2 Méthodes passives

3.2.1 Revêtement

On sépare le métal du milieu oxydant en recouvrant la surface par une substance protectrice. Cette substance peut être inerte comme la peinture ou le vernis. En cas de dégradation de la protection, il y a quand même de la corrosion.

On peut également recouvrir d'une substance réactive, on recouvre le métal à protéger par un autre métal.

Si le métal de revêtement est moins réducteur que celui à protéger (de l'or, du cuivre sur du fer par exemple), alors un trou dans la couche conduit à une corrosion différentielle très localisée et très forte (la surface du fer qui s'oxyde est petite par rapport à celle du cuivre qui joue le rôle de cathode)

Si le métal de revêtement est plus réducteur (du zinc sur du fer par exemple), même en cas de trou, le fer ne sera pas corrodé (cf corrosion galvanique, le rapport de surface est favorable, le zinc ne sera pas trop consommé). Ainsi il arrive de recouvrir des surfaces avec du zinc par galvanisation (tremper du fer dans du zinc liquide) ou électrozingage (dépôt électrolytique de zinc).

3.2.2 Passivation

Quand on recouvre le métal d'un oxyde on parle de *passivation*. On l'a vu pas tous les oxydes sont étanches, ceux du fer par exemple ne le sont pas au contraire de ceux de l'aluminium ou du zinc, ce qui permet de protéger les toits de Paris. Les oxydes sont sensibles aux variations de pH ainsi l'alumine Al_2O_3 n'est pas stable en milieu trop acide ou trop basique.

Conclusion

La corrosion est un phénomène spontané de dégradation d'un métal par oxydation par de l'eau ou du dioxygène. C'est une problématique qui demande de prendre en compte des aspects thermodynamiques et cinétique. La corrosion est influencée par la surface du métal et par le milieu. Pour lutter contre la corrosion on a accès à différentes techniques toutes coûteuses. Aujourd'hui, 40% de la production française de Zinc sert à protéger des métaux de la corrosion.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

-

4.2 Commentaires

-