

LC25 CORROSION HUMIDE DES MÉTAUX

15 juin 2020

MONNET Benjamin &

Niveau : MP

Commentaires du jury

| 9.2. 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, intensité de courant de corrosion, densité de 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 des protocoles illustrant les phénomènes de corrosion et de protection. |

Bibliographie

- *tout-en-un Chimie PSI/PSI**, Fosset
- *Des expériences de la famille redox*, Cachau
- *Sarrazin*, redox

- La base du cours
- Expérience du clou
- Expérience clou agar-agar

Prérequis

- Oxydoréduction
- Courbes i-E
- Diagrammes E-pH

Expériences



Table des matières

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | Notions générales | 2 |
| 1.1 | Définition | 2 |
| 1.2 | Stabilité dans l'eau : aspect thermodynamique | 2 |
| 1.3 | Aspect cinétique | 4 |
| 2 | Observations expérimentales | 4 |
| 2.1 | Corrosion uniforme | 4 |
| 2.2 | Corrosion différentielle | 5 |
| 3 | Protection | 6 |
| 3.1 | Recouvrement | 6 |
| 3.2 | Anode sacrificielle | 6 |
| 3.3 | Application d'un courant | 7 |

Introduction

LA corrosion humide des métaux est un phénomène courant qui coûte près de 2% du PIB mondial. Un exemple de la vie de tous les jours : le fer rouille. Nous allons donc définir ce qu'est la corrosion et voir comment s'en protéger.

1 Notions générales

1.1 Définition

IUPAC : An irreversible interfacial reaction of a material (metal, ceramic, polymer) with its environment which results in consumption of the material or in dissolution into the material of a component of the environment.

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.

La corrosion est l'oxydation **spontanée** d'un métal en son ion métallique.

On distingue alors 2 types de corrosion :

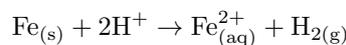
- **La corrosion sèche** : elle a lieu en contact avec l'atmosphère, par exemple avec O_2 ou CO_2
- **La corrosion humide** : c'est la corrosion qui advient en présence d'eau donc en milieu aqueux où lorsque l'atmosphère est humide

On ne s'intéressera dans cette leçon qu'à la corrosion humide des métaux. Prenons un exemple : la corrosion du fer.

Clou dans de l'acide chlorhydrique ↗ Cachau p187

<https://www.youtube.com/watch?v=31nvESQbbG8>

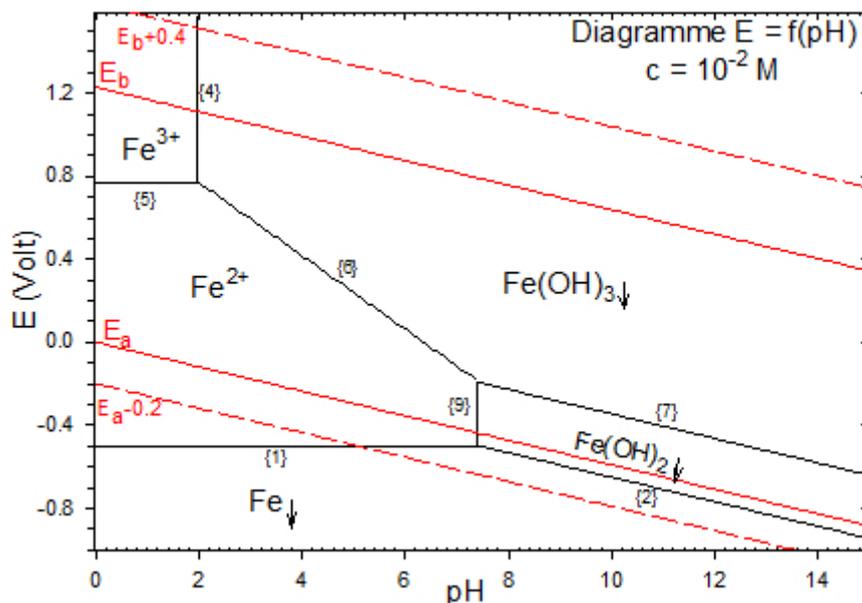
La réaction se produisant est :

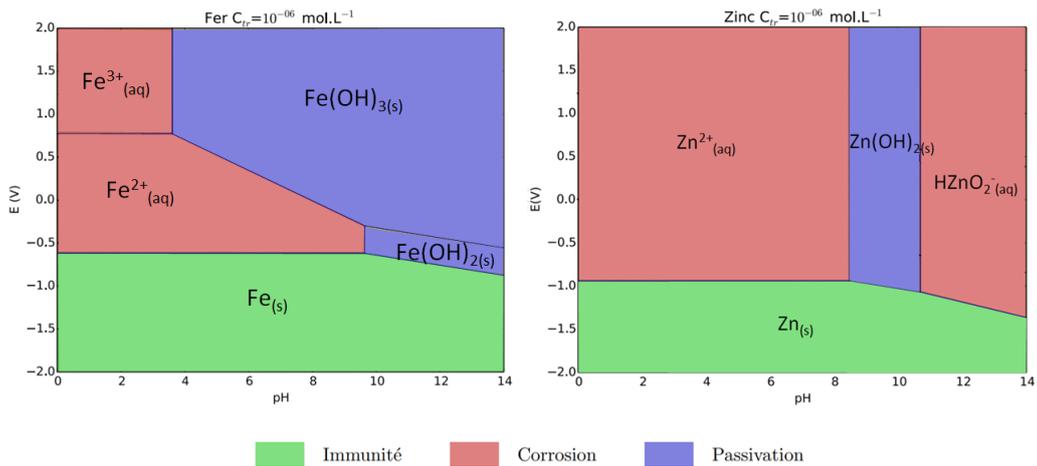
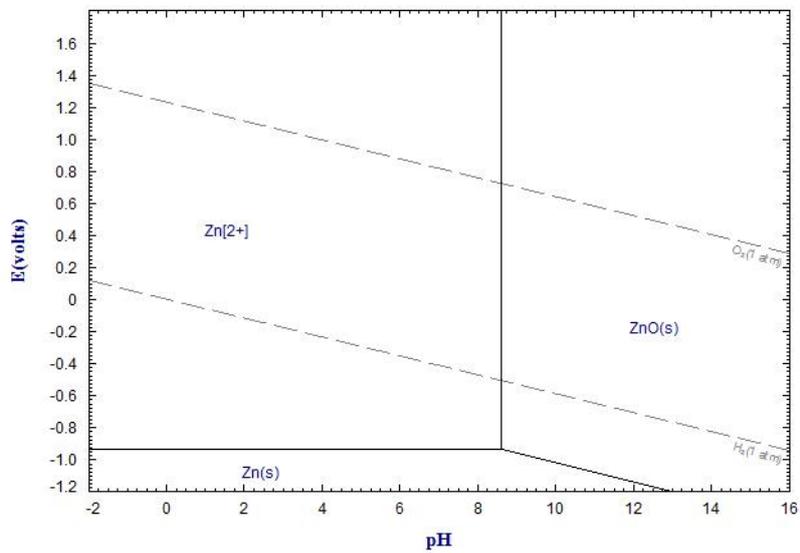
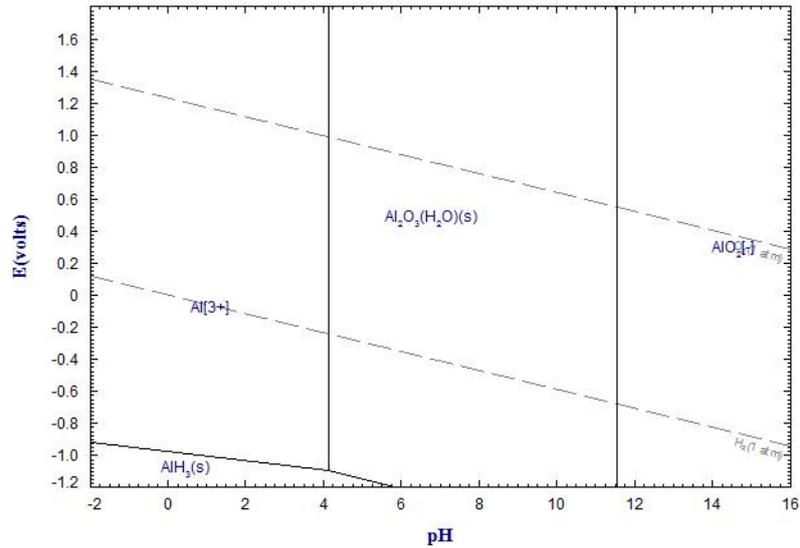


Cette réaction est très importante car le fer est le métal le plus utilisé du monde avec 2.4 milliard de tonnes produites en 2010.

1.2 Stabilité dans l'eau : aspect thermodynamique

On cherche ici à déterminer la stabilité d'un fer donné dans de l'eau. Pour cela, on ne s'intéresse pour l'instant qu'à l'aspect thermodynamique. Un outil que l'on connaît pour étudier cela est les diagrammes E-pH. On rappelle que 2 espèces n'ayant pas une région en commun ne peuvent pas être stables en même temps.



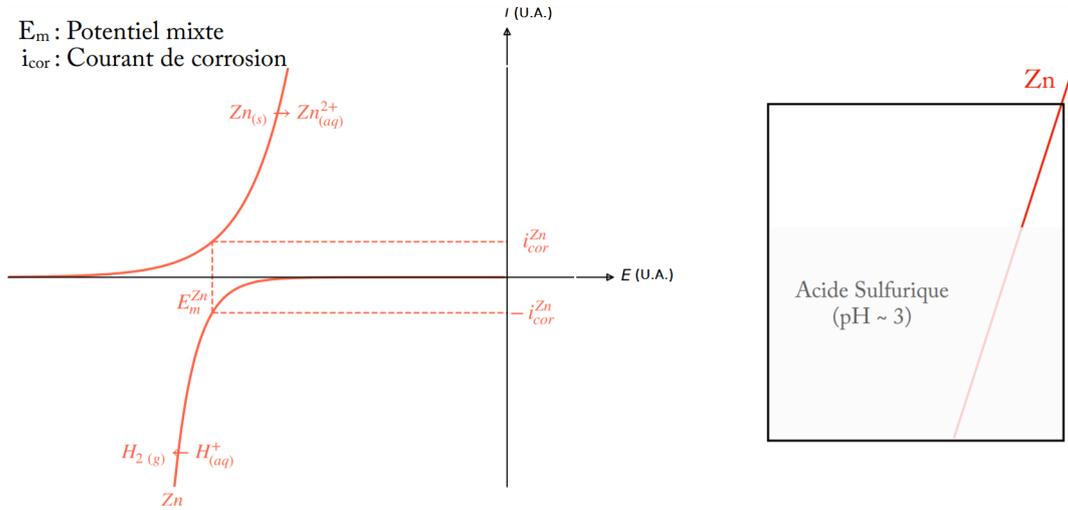


On distingue alors plusieurs zones :

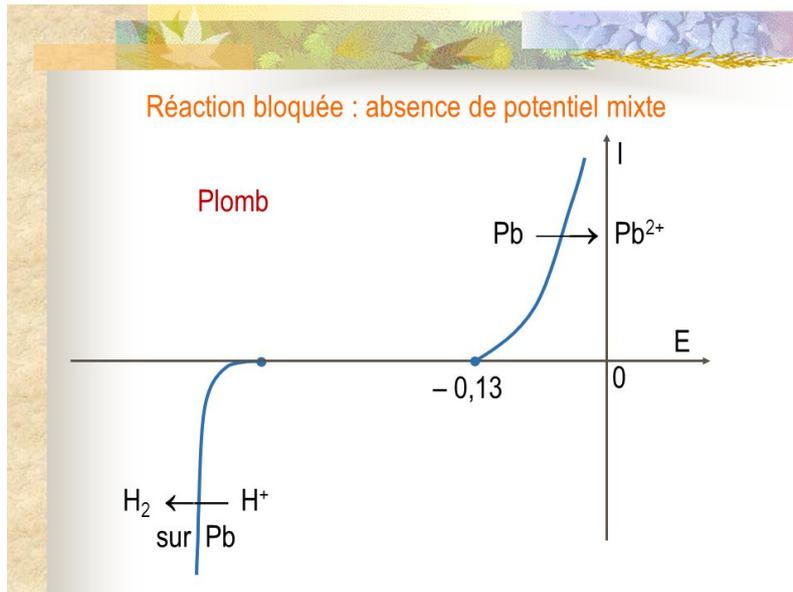
- **Zone d'immunité** qui est la zone dans laquelle le métal est sous sa forme solide pur. Si elle est commune avec le domaine de l'eau, alors le métal est stable.
- **Zone de corrosion** qui est la zone dans laquelle le métal est sous forme ionique solvatée par l'eau : c'est la zone qu'on veut éviter
- **Zone de passivation** qui correspond aux zones dans lesquelles le métal est sous forme d'oxyde métallique solide.

⚡ Pour le plomb, il devrait se passer quelque chose mais rien ne se passe... Il ne faut pas oublier l'aspect cinétique

1.3 Aspect cinétique



Prenons par exemple le cas du fer. On voit alors qu'on a corrosion et on peut définir le **potentiel de corrosion** et le **courant de corrosion**.



Dans le cas du plomb, la surtension est trop grande, et la réaction n'a pas lieu : il n'y a donc pas de corrosion, contrairement à ce que prédit la thermodynamique.

⚡ Analysons maintenant les paramètres influençant la corrosion

2 Observations expérimentales

2.1 Corrosion uniforme

La corrosion uniforme correspond au cas où **toute la surface du métal est attaquée de la même manière**. C'est le cas d'une tige de fer pur.



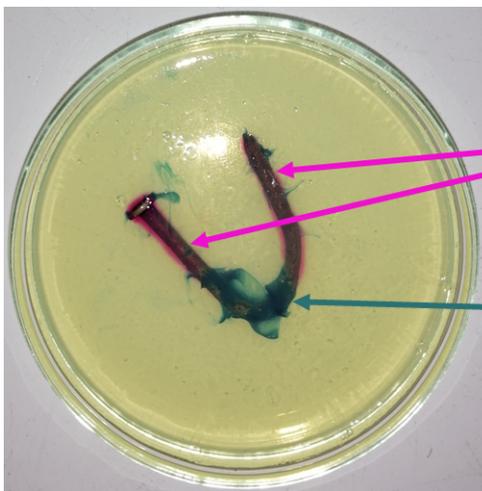
hop là

Pour cela il faut :

- l'hétérogénéité de la surface
- l'hétérogénéité de la composition du métal
- l'hétérogénéité de la température
- l'hétérogénéité de la solution corrosive

Comme on peut l'imaginer, de telles conditions sont rarement réunis et la corrosion est rarement uniforme...
mais comment est-elle modifiée ?

2.2 Corrosion différentielle

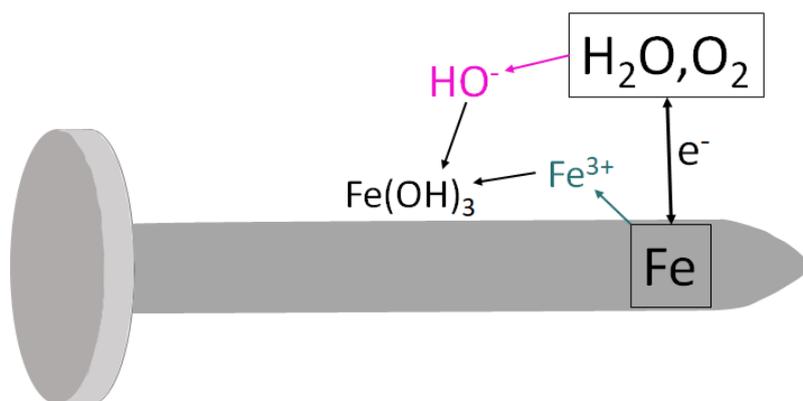


Phénolphtaléine rose (milieu basique)

→ Mise en évidence de la formation d'ions hydroxydes $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$

Couleur verte

→ Mise en évidence de la formation d'ions $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$



Clous dans l'agar-agar

☞ Sarrazin p.290

⊖

On interprète les différentes attaques

3 Protection

3.1 Recouvrement

Une première manière de protéger un métal de la corrosion est de le recouvrir d'une autre substance qui le protégera alors de l'eau. Plusieurs techniques d'isolement :

- Peinture (bateau, ou tour Eiffel repeinte tous les 7 ans)
- Parkerisation dans l'industrie automobile : on plonge le fer dans un bain chaud de phosphate de zinc et le fer en est alors recouvert d'une fine couche
- Chromage : on recouvre les pièces d'acier avec un oxyde de chrome (cinétique lente + passivation à des pH supérieurs à 4.5). Technique abandonné car à la moindre rayure, la situation devenait bien pire (voir anode sacrificielle)

Un autre type de recouvrement est possible : la passivation. On recouvre un métal par un oxyde de ce même métal qui va pouvoir le protéger !

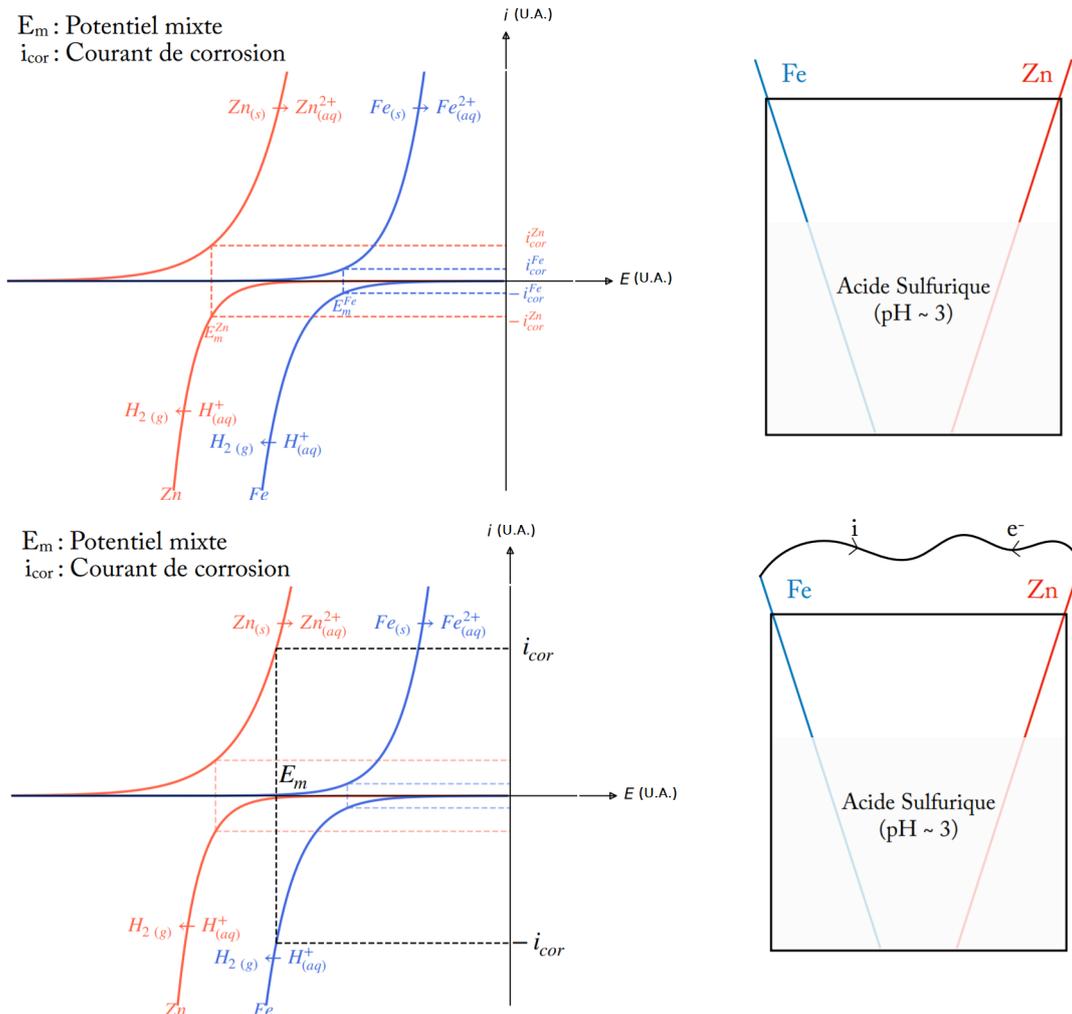


Passivation de l'aluminium

☞ JFLM1 p.184 ⊖

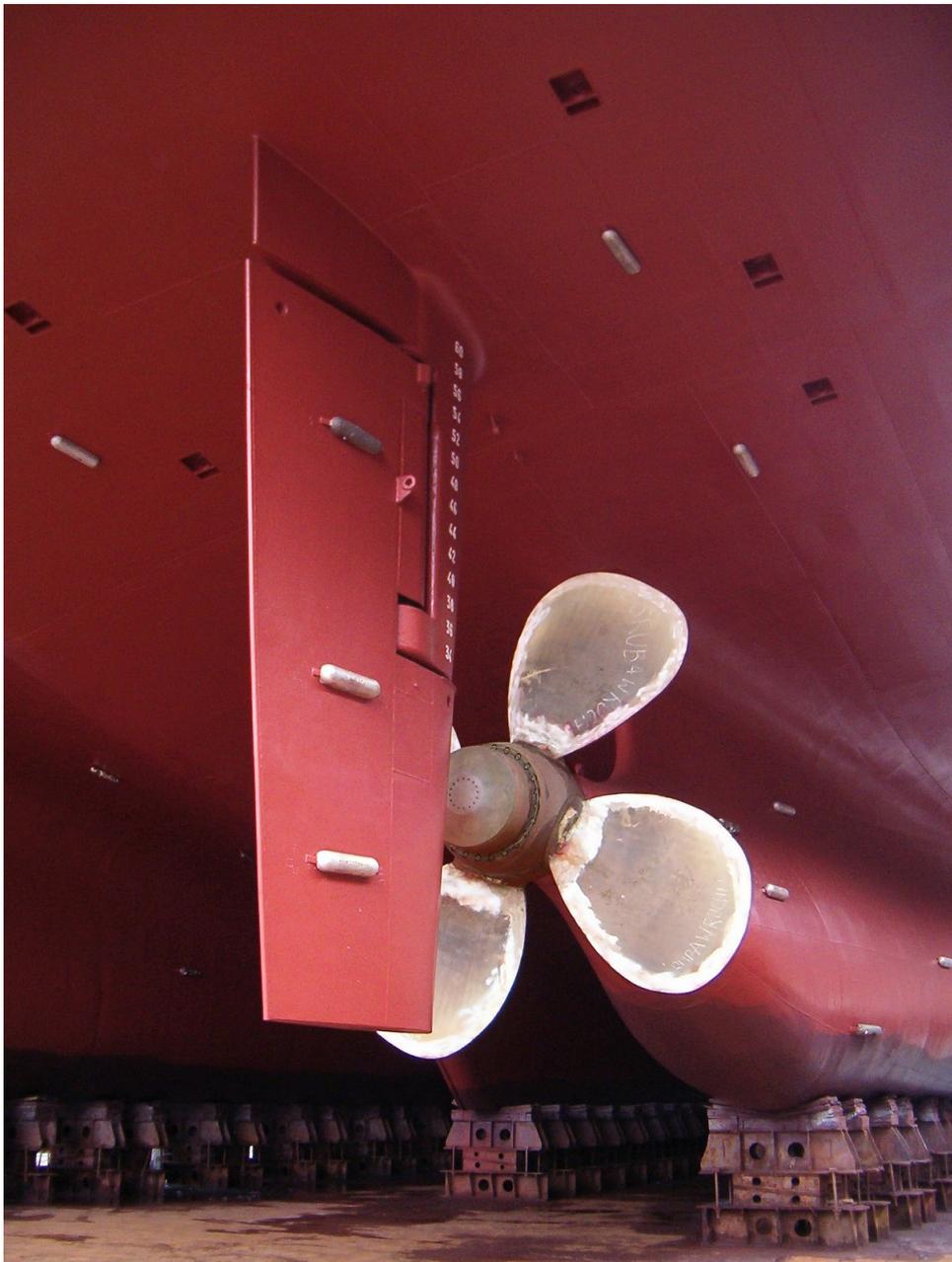
3.2 Anode sacrificielle

Pour bien comprendre le concept d'anode sacrificielle, il faut regarder les courbes i-E :



Pas dur à faire je pense

C'est ce qui est utilisé pour protéger les caques des bateaux (généralement des anodes en zinc pour les coques en fer).



3.3 Application d'un courant

Agar agar



On prépare des clous de fer dans l'agar-agar, mais en imposant une différence de potentiel entre eux avec une pile 1,5V. Un clou est oxydé mais pas l'autre.

Questions

Pourquoi une anode en plomb dans la manip d'électrodépôt ? Comment êtes-vous sûr que le seul l'eau est oxydée à l'anode et pas le plomb ?

Pile d'Evans : pourquoi ces réactions et pas d'autres, en particulier pourquoi on équilibre avec OH^- ? Comment on en déduit que la corrosion a lieu dans le milieu le plus dilué ?

Sur la protection, vous avez dit que le Zinc jouait le rôle d'anode sacrificielle mais aussi qu'il était inerte en solution acide pour des raisons cinétiques, contradiction ?

Diagramme E-pH : conventions de tracé, conventions usuelles quand on étudie la corrosion, domaine d'existence, de prédominance, comment on connaît les frontières verticales, horizontales ? Retrouver la valeur de la verticale sur le Zn. (Ils m'ont donné le pKs)

Courbes i-E : justifier le tracé, potentiels standard, surtensions Platine inerte en solution, d'autres métaux aux mêmes propriétés ? potentiel mixte ?

Vous avez parlé d'alliage, définition ? Vous parlez de l'acier, alliage par substitution ou interstitiel ? En pratique les métaux ne sont pas disponibles à l'état pur, méthodes pour les obtenir en métallurgie ?

Vous avez dit que la corrosion est la formation d'ions par oxydation, pourquoi des ions et pas des hydroxydes ? Les ions posent plus problème car les ions peuvent partir, alors que les oxydes restent sur le métal.

Est-ce qu'il peut y avoir de la corrosion humide à l'air libre ? Oui, pluie ou condensation, on n'est pas obligé de plonger les métaux dans l'eau.

Est-ce qu'on parle de passivation pour le fer ? Oui selon la définition donnée (formation d'oxydes et pas de formation d'ions) mais oxydes poreux donc non passivante. Bien faire la différence entre la zone de passivation dans le diagramme et la passivation qui protège.

Clou dans l'agar-agar : d'où vient la coloration rose ?

Pile dans le cas de l'aération différentielle Le clou est à la fois l'anode et la cathode : zone riche en oxygène = cathode, zone pauvre en dioxygène = anode. C'est une pile en court-circuit.

Goutte d'eau sur du fer : quel type de corrosion ? Corrosion différentielle (goutte d'Evans).

Autre méthode de protection ? Par revêtement ou dépôt métallique (de métaux plus réducteurs)

Cas où le contact entre deux métaux pose des problèmes de corrosion ? Contact cuivre-acier (tuyauterie, radiateur, statue de la liberté).

Proportion d'acier produit pour compenser la corrosion ?

Qu'est-ce que l'inox ? C'est un alliage de chrome et d'acier. Le chrome est passivé ce qui protège l'alliage (contrairement à de l'acier recouvert d'un revêtement de chrome).

Tests caractéristiques de Fe^{2+} ? test à la soude et test à l'o-phen

Corrosion pire avec eau douce ou eau dure ? Une eau douce est plus sujette à provoquer des corrosions qu'une eau dure (i.e riche en Ca^{2+} et Mg^{2+}) car l'eau dure favorise la formation de couche protectrice de calcaire CaCO_3 sur les canalisations. Par contre, une eau douce est évidemment moins corrosive qu'une eau de mer (moins d'ions, intensité de corrosion + faible).

Vraiment pas de corrosion pour l'inox ? L'inox est un alliage d'acier et de chrome (+ de 10%). Attention au terme « inox » car le chrome s'oxyde justement pour former une couche protectrice de Cr_2O_3 adhérente et compacte.

D'où vient le terme galvanique ? du médecin Luigi Galvani (fin du 18ème siècle) connu pour ses expériences sur les grenouilles et sa controverse avec Volta sur l'origine de l'électricité (très intéressant au niveau épistémologique, pour plus d'infos : <http://www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/zoom/galvanivolta/index.php>)

Autre types de corrosion que corrosion humide ?

Sur la protection, vous avez dit que le Zinc jouait le rôle d'anode sacrificielle mais aussi qu'il était inerte en solution acide pour des raisons cinétiques, contradiction ?

Diagramme E-pH : conventions de tracé, conventions usuelles quand on étudie la corrosion, domaine d'existence, de prédominance.

Courbes i-E : justifier le tracé, potentiels standard, surtensions

Platine inerte en solution, d'autres métaux aux mêmes propriétés ?

Vous avez parlé d'alliage, définition ?

Vous parlez de l'acier, alliage par substitution ou interstitiel ?

En pratique les métaux ne sont pas disponibles à l'état pur, méthodes pour les obtenir en métallurgie ?

L'anode sacrificielle est-elle la seule façon de protéger le fer ? Entre un changement d'anode et un changement de revêtement, qu'est ce qui se fait le plus fréquemment ?

Pourquoi le dépôt de zinc est-il plus efficace que la peinture ?

Dans l'aération différentielle, qu'est ce qui s'oxyde ?

Pourquoi l'aération différentielle se fait dans la zone la moins aérée ? ça paraît paradoxal ?

Quelle est la réaction lors de la mise en évidence avec le ferricyanure de potassium ?

Autre façon de mettre en évidence les ions Fe^{2+} ?

Citer des métaux passivés de façon autonome qu'on n'a pas besoin de protéger. Quelles sont les conditions pour que la passivation soit efficace ? Quelle condition pour que la couche d'oxyde soit efficace ?

Redéfinir le potentiel de corrosion ? Quel est le nom général ?

Pourquoi les courants anodiques et cathodiques sont de signe opposé ?

La corrosion humide a-t-elle lieu que dans l'eau ?

La surtension du zinc impur est-elle toujours de -0,5V ?

Comment éviter la rouille a la jonction fer-cuivre du radiateur ? Comment est protéger le radiateur ?

Autre type de protection ? Galvanisation ? Anodisation ?

Peut-on montrer la jonction entre deux métaux autre que dans l'agar-agar ?

D'où vient le terme galvanique ?

Comment mesurer le coté corrosif de l'eau ? (eau douce / eau de mer).

Remarques

-