

LC25 – Corrosion humide des métaux

1^{er} juin 2021

Clément Gidel & Pascal Wang

Placement de la leçon

2eme année de CPGE, à la fin du chapitre sur la cinétique des réactions rédox (après le chapitre de thermo rédox)
La corrosion homogène est déjà abordée au collège en cycle 4 avec l'action de l'acide sur les métaux. On y revient en spécialité en Terminale S dans la partie matériaux avec la protection. Pas mal de sujets de bac dessus.

Programme officiel (MP)

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 oeuvre des protocoles illustrant les phénomènes de corrosion et de protection.

Bibliographie

✚ Polybierge	→ cours
✚ <i>Des expériences Red-Ox</i> , Cachau-Herreillat	→ manips, à lire sans modération.
✚ <i>Oxydoréduction</i> , Sarrazin	→ manip
✚ <i>livre de cours PC, PSI, Dunod ou autre</i>	→
✚ <i>Chimie MP (blanc)</i> , Grécias	→ Cours complet
✚ <i>Métallurgie</i> , Dunod	→ Chapitre très complet sur la corrosion
✚ <i>HPrépa Chimie PC</i> , Durupthy	→ Intro
✚ <i>Chimie Tout-en-un MP</i> , Fosset	→ Autre approche du cours

Prérequis

- Oxydoréduction
- Diagramme E-pH
- Cinétique électrochimique (courbes iE)

Expériences

☛ surprise

Table des matières

1 Approche phénoménologique de la corrosion	4
1.1 La corrosion et ses effets	4
2 Corrosion homogène	7
2.1 Aspect thermodynamique	7
2.2 Passivation	8
2.3 Aspect cinétique	10

3	Corrosion différentielle	11
3.1	Hétérogénéité du support : jonction entre métaux	12
3.2	Hétérogénéité du milieu : aération différentielle	13
3.3	Protection	14

Préparation

Ressources : http://www.etienne-thibierge.fr/cours_electroch_2020/16_corrosion_poly-eleve.pdf, http://www.etienne-thibierge.fr/tp_2020/tp14_corrosion.pdf, http://pohon.free.fr/lecture_membre.php?file=ech_c1_courbes_intensite_potentiel, <https://www.f-legrand.fr/scidoc/srcdoc/sciphys/electrochim/corrosion/corrosion-pdf.pdf>

Préparation : savoir écrire les (demi)réactions sans les notes

Plan :

Manip :

Passage : faire beaucoup de schéma, en indiquant les réactions

Questions : comment tracer une courbe I/E, montage à trois électrodes, sel de Mohr, alliages classiques (acier : fer+carbone, bronze : cuivre+étain, laiton : cuivre+zinc, acier inox : acier + chrome), bronze et laiton sont des alliages de substitution (pas d'insertion), diagrammes d'Ellingham CO/CO₂/C, droites de Tafel

Plan : Clément

On garde le plan de Pascal mais le diapo de Laura est plus clair, mais les dernières diapos de Pascal sont cools : <http://perso.ens-lyon.fr/laura.guislain/>. Premières expériences qualitatives sur la corrosion du fer avec test caractéristique des ions FeII pour montrer comment se manifeste la corrosion. Dire qu'on va étudier un cas d'école : corrosion uniforme et un cas plus réel : corrosion différentielle.

Protection anodique de l'aluminium c'est vraiment pas mal, faut être un peu callé dessus par contre. On montre bien dans cette partie thermo qu'on a des comportements différents selon les métaux (cuivre, fer) et que même lorsqu'on passe à la passivation, le fer est poreux alors que l'alumine ne l'est pas ! **Message : La thermo montre déjà comment le fer est plus sujet à la corrosion. Cependant, ne pas passer trop de temps sur cette partie, la thermo étant tout de même un peu anecdotique.**

En manip en peu quanti, on fait la vitesse de corrosion du Zn, mais il faut être précautionneux. C'est bien de comparer la vitesse à un critère $v_{lim} = 1\text{ mm/an}$ pour dire si c'est une corrosion "facile" ou non et conclure sur la facilité de la corrosion du zinc **sachant qu'on peut faire une expérience en parallèle avec le fer pour montrer qu'on corrode plus facilement le fer !** On peut ici mettre le code Python de Francis pour la corrosion du Fer.

L'exemple de la jonction du radiateur/canalisation pour introduire la corrosion différentielle est pas mal. **La clé est de bien utiliser les diagrammes pour interpréter les phénomènes de corrosion.** On peut faire la micro pile de corrosion Cu/Fe dans l'agar-agar et l'anode sacrificielle. **La goutte d'Evans c'est de trop à mon avis, mais l'avoir en tête. Passer plus de temps sur la protection est à mon avis une meilleure idée.**

Données thermodynamiques

- Plomb : $E^0 = -0,13\text{ V}$, surtensions H^+/H_2 : -1 V
- Zinc : $E^0 = -0,7628\text{ V}$, surtensions H^+/H_2 : -0.8 V
- Fer : $E^0 = -0,44\text{ V}$, surtensions H^+/H_2 : -0.4 V
- Platine : $E^0 = 1,188\text{ V}$ supérieur à 0 de H^+/H_2 : platine inerte en solution.
- Argent : $E^0 = 1,98\text{ V}$ aussi inerte

Introduction

À la suite des diverses leçons que nous avons eues sur le thème de l'oxydoréduction et de l'électrochimie, on va s'intéresser aujourd'hui à un phénomène très courant qui va nécessiter l'utilisation de toutes nos connaissances pour être bien expliqué : celui de la corrosion, dont on peut observer les manifestations au quotidien.

La corrosion au quotidien Les 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. [Montrer une image de bateau et d'un objet rouillé.](#)

Exemples de corrosion Ce phénomène intervient dans de nombreux domaines et n'apporte pas qu'un esthétisme supplémentaire comme pour le vert de gris sur les statues en cuivre. C'est un problème pour les bateaux en métal, mais aussi pour les larges structures (ponts, tour Eiffel, ...) et les conteneurs (fûts pour déchets, ...). La corrosion fragilise les structures et présente donc des risques de sécurité et des risques sanitaires.

Importance économique de la corrosion La corrosion est un enjeu économique majeur : il est estimé qu'elle coûte entre 2 et 4 % du PIB mondial, ce qui correspond à la moitié des dépenses de santé. En France, le coût serait de 1 euro par habitant et par jour ! Autre ordre de grandeur édifiant, un tiers de la production mondiale de fer ne sert qu'à remplacer du fer corrodé. *5t d'acier qui disparaissent chaque seconde dans le monde*

Objectifs L'objectif de cette leçon va donc être de comprendre, entre autres, la corrosion de la coque d'un bateau : d'où vient le phénomène de corrosion humide des métaux ? Quels métaux subissent la corrosion ? Comment s'en prévenir ? [On peut choisir comme fil directeur et situation déclenchante la corrosion de la coque d'un bateau.](#)

↓ Avant d'interpréter la corrosion, on va la décrire.

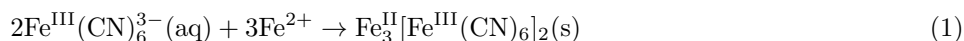
1 Approche phénoménologique de la corrosion

1.1 La corrosion et ses effets

Corrosion uniforme dans l'acide chlorhydrique

⚡ Cachau p166

Expérience avec le fer Vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=oet1ecBKAKM> On plonge des grains de fer dans l'acide chlorhydrique. Cette fois, on observe des bulles donc un dégagement gazeux. Puis pour une exploitation <https://www.youtube.com/watch?v=93itg9z5phY> On peut garder le test de H_2 pour après, en sautant à la filtration. On peut vérifier la présence ou non d'ions Fe^{2+} à l'aide de ferricyanure de potassium $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ (nom IUPAC : hexacyanoferrate (III) de potassium) On observe la formation d'un précipité bleu, le bleu de Turnbull, selon :



Si le bleu tourne au vert, c'est que le fer a été oxydé en Fe^{3+} , qui forme avec le ferricyanure de potassium le vert de Berlin. Le ferrocyanure de potassium est l'hexacyanoferrate (II) de potassium, $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$. Dans la vidéo, on utilise plutôt de la soude qui forme le précipité $Fe(OH)_2$ vert. Pour information, $Fe(OH)_3$ a une couleur rouille.

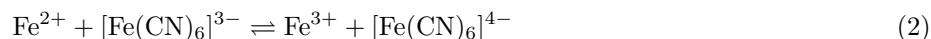
Bilan des observations On fait un schéma propre au tableau des réactifs introduits et des observations. On a observé un dégagement gazeux. De plus, on a mis en évidence Fe^{2+} par formation du précipité vert $Fe(OH)_2$. Le fer a donc été oxydé de Fe vers Fe^{2+} .

Bonus : acide chlorhydrique ou acide nitrique ? On n'utilise pas de l'acide nitrique car NO_3^- est un oxydant puissant, qui fait passer de Fe^{2+} à Fe^{3+} . Le monoxyde d'azote NO est produit. Au contact du dioxygène O_2 de l'air, il s'oxyde en dioxyde d'azote NO_2 , gaz roux, est produit.

Compléments : tests caractéristiques de Fe^{2+} et Fe^{3+} ⚡ Cachau p164. Pour caractériser Fe^{2+} , on peut utiliser HO- pour former un hydroxyde blanc, S₂- pour former un précipité noir, $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ qui donne un

précipité blanc qui bleuit par oxydation avec O₂ et donne le bleu de Prusse. Pour caractériser Fe³⁺, on peut utiliser HO⁻ qui donne un précipité "rouille" floconneux, K₄[Fe^{II}(CN)₆] qui donne le bleu de Prusse et K₃[Fe^{III}(CN)₆] qui donne le vert de Berlin.

Complément : bleu de Prusse ou bleu de Turnbull ? La spectroscopie Mossbauer (rayons gamma sur noyaux atomiques) a montré que ces composés, sont les mêmes, une fois cristallisés, après un transfert d'électron très rapide, l'ion hexa-aquafer(II) réduisant l'hexacyanoferrate(III) à l'état d'hexacyanoferrate(II).



Obsolète : vitesse de corrosion homogène du zinc et du plomb

On trempe maintenant les lames, avec les gants, en lançant le chronomètre, pour la partie cinétique.

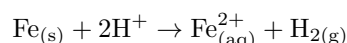


On constate que le fer a été oxydé. Qui a été réduit ?

Interprétation de l'expérience Le fer a été oxydé. Nécessairement, un autre espèce a été réduite. Le gaz dégagé est le dihydrogène donc un bon candidat de réducteur est l'eau. 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 : H₂O et O₂, pour lesquelles les demi-équations d'oxydoréduction en milieu aqueux sont :



La réaction d'oxydoréduction est



Cette réaction est très importante, le fer étant de loin le métal le plus utilisé dans le monde (2.4 milliards de tonnes produites en 2010). *une étude purement thermodynamique indiquerait même que le fer devrait s'oxyder en Fe³⁺ plutôt que Fe²⁺, mais il s'avère que cette dernière réaction est cinétiquement bloquée.*

Bonus : la rouille La rouille regroupe un ensemble d'oxydes et d'hydroxydes. Une partie est issue de la succession de réactions suivantes :



La rouille des alliages de fer n'est pas réellement de la corrosion mais un signe de corrosion puisque l'oxyde de fer (III) α-Fe₂O₃ est en réalité issu d'une réaction spontanée de l'hydroxyde de fer (III) en oxyde de fer (III).

Définition : corrosion IUPAC Goldbook. La corrosion est une réaction irréversible se déroulant à l'interface entre 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. *Exclusively physical or mechanical processes such as melting or evaporation, abrasion or mechanical fracture are not included in the term corrosion.*

Immunité du cuivre

Expérience Vidéo : https://www.youtube.com/watch?v=3ny04EC_bgY On plonge de la poudre de cuivre dans HCl, on n'observe pas de dégagement gazeux, même avec le test à l'alumette, ni de formation de précipité Cu(OH)₂ qui indiquerait la présence de Cu²⁺. Le cuivre ne subit pas de corrosion.

Cadre de l'étude : corrosion humide On se place à température ambiante, en milieu aqueux ou en atmosphère gazeuse en présence d'humidité, c'est pourquoi on va étudier la corrosion humide, les ions sont en phase aqueuse. En pratique, cela concerne tous les métaux à l'air libre car on peut montrer qu'ils sont fréquemment recouverts d'une fine pellicule d'eau (des causes notables étant la rosée matinale ou la brume normande!). *Il existe la corrosion sèche, qui a lieu dans une atmosphère sèche, par exemple avec O_2 ou Cl_2 , qu'on étudie avec des diagrammes d'Ellingham.*

Bonus : basification du milieu Le milieu naturel est approximativement neutre : contrairement à une réaction en solution, une équation bilan de corrosion ne fait jamais apparaître ni H^+ ni HO^- parmi les réactifs. Il est fréquent que HO^- apparaisse parmi les produits : la corrosion a pour effet de rendre le milieu basique.

Bonus : corrosion sèche et diagrammes d'Ellingham ↗ fiche électrochimie.

Bonus : Métallurgie du fer Le grillage du minerai permet d'obtenir un oxyde de fer débarrassé des impuretés qu'on y trouve généralement (soufre, phosphore et eau). On obtient par exemple Fe_2O_3 . On obtient le fer métallique par oxydation du monoxyde de carbone (générale ne métallurgie)



Soit pour le fer :



Cette réaction se produit vers $1200\text{ }^\circ C$. On utilise souvent un diagramme de stabilité Fe-CO de coordonnées $(p(CO), T)$.

Bonus : Facteurs de corrosion

Plusieurs facteurs influencent la corrosion.

Facteurs extérieurs

- La teneur en gaz oxydants comme O_2 , CO_2 .
- La vapeur d'eau atmosphérique H_2O
- La pluie (H_2O , H^+),
- L'eau de mer (H_2O , $NaCl$, ...)

Facteurs liés au matériau

- hétérogénéité de composition : soudure, alliage, impuretés ;
- hétérogénéité de surface : défauts, rayures
- hétérogénéité du milieu en contact.

La corrosion est un phénomène de surface. L'état de surface est important : défauts, rayures, contraintes résiduelles. La composition : impuretés, alliage, contact avec d'autres métaux, soudure. La température, la concentration locale en espèces oxydantes (cf. aération différentielle, dilution différentielle), etc.

Bonus : rôle de la salinité, des ions Cl^- , corrosion par piqûre, corrosion caverneuse Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité.

Dans un interstice, la convection du liquide est fortement freinée et l'oxygène s'épuise localement très rapidement : quelques secondes suffisent pour créer une "pile d'aération différentielle" entre le petit interstice désaéré et le reste de la surface aérée. La dissolution du métal M se poursuivant, on a un excès dans la crevasse, d'ions M^{n+} qui ne peut être compensé que par l'électromigration des ions Cl^- (plus nombreux en milieu chloruré et se déplaçant plus rapidement que les ions OH^- , dus à la force ionique). Les chlorures métalliques pour la plupart s'hydrolysent : c'est en particulier le cas pour les éléments constitutifs des aciers inoxydables et des alliages d'aluminium. L'acidité dans la crevasse augmente (pH 1 - 3) ainsi que la teneur en ions Cl^- (jusqu'à plusieurs fois la teneur moyenne de la solution). La réaction de dissolution dans la crevasse est alors favorisée et la réaction de réduction de l'oxygène se localise sur les surfaces proches de la crevasse. Le processus "autocatalytique" s'accélère rapidement, même s'il lui a fallu plusieurs jours ou plusieurs semaines pour s'établir et se développer.

La corrosion par piqure se passe pareil, à plus petite échelle à la surface, Cl- et l'aération différentielle jouant le même rôle. Alors que la corrosion caverneuse se passe dans des anfractuosités à plus grande échelle.

Bonus : 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 plus faible).

On distingue deux types de corrosion :

Corrosion uniforme La corrosion est dite uniforme lorsque toute la surface du métal est attaquée de la même façon. La corrosion uniforme nécessite donc que le métal ait une surface parfaitement homogène et que l'environnement à son contact soit lui aussi parfaitement homogène. la corrosion uniforme joue en pratique un rôle minoritaire, mais elle permet de comprendre les fondamentaux de la chimie du phénomène.

Corrosion différentielle On appelle corrosion différentielle l'oxydation non uniforme d'un métal. La corrosion différentielle se fait par un transfert d'électrons à l'échelle macroscopique au sein du métal. La corrosion différentielle implique une hétérogénéité quelconque : de surface, de composition etc. Les zones du métal sont attaquées différemment et 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 aéré), le fer rouille dans l'argile.

2 Corrosion homogène

Corrosion uniforme La corrosion est dite uniforme lorsque toute la surface du métal est attaquée de la même façon. La corrosion uniforme nécessite donc que le métal ait une surface parfaitement homogène et que l'environnement à son contact soit lui aussi parfaitement homogène. la corrosion uniforme joue en pratique un rôle minoritaire, mais elle permet de comprendre les fondamentaux de la chimie du phénomène.

Certains métaux sont très sensibles à la corrosion, à commencer par le fer, alors que d'autres le sont moins, par exemple le zinc, voire pas du tout, comme l'or ou le platine. une partie de l'explication réside dans la thermodynamique.

2.1 Aspect thermodynamique

Stabilité et diagramme E-pH Pour regarder si la réaction d'oxydation du métal est favorisée, on doit s'intéresser à la stabilité thermodynamique du métal dans l'eau. L'outil fondamental pour la stabilité thermodynamique est le diagramme potentiel-pH. On superpose le diagramme de l'eau avec le diagramme E-pH du métal. *On considère toujours la stabilité du métal en présence d'eau et pas la stabilité de l'eau en présence de métal car celle-ci est toujours renouvelée par l'environnement.*

Convention de tracé On appelle diagramme de corrosion d'un élément chimique son diagramme potentiel-pH tracé dans les conditions de corrosion : faibles concentrations (souvent 10^{-6} mol/L) et prise en compte des espèces de plus longue durée de vie (souvent oxydes déshydratés plutôt qu'hydroxydes). Les diagrammes E-ph sont donnés avec une concentration de tracé de 10^{-6} mol/L et égalité des concentrations atomiques aux frontières. Ces diagrammes sont sûrement incomplets, notamment celui du plomb, qui peut être sous forme complexée dans la gamme de pH >10. [Montrer le diagramme du fer.](#)

Domaines d'immunité, corrosion, passivation On peut alors distinguer trois domaines dans le diagramme E-pH d'un métal, [en s'appuyant sur le diagramme du fer](#) :

- domaine d'immunité : domaine de stabilité thermodynamique du métal sous forme solide dans l'eau. Dans cette zone, il n'est pas oxydé.
- domaine de corrosion : zone où l'élément est stable sous forme de cations solubles. Le métal est attaqué par l'eau. Son nom pourrait laisser penser qu'il n'y a pas de corrosion hors de cette zone.
- domaine de passivation : zone où l'élément est stable sous forme d'oxyde non métallique. Selon l'IUPAC, la passivation est une corrosion, mais ici une couche solide, dite passive, se forme à la surface de notre structure.

Application : le fer Le diagramme E-pH du fer donne que la forme solide métallique est instable dans l'eau. On explique le constat expérimental lorsqu'on a mis du fer dans l'acide en début de leçon. De plus, le pouvoir oxydant de l'eau est plus élevé en milieu acide, d'où l'utilisation de HCl pour la démonstration. On utilise beaucoup le fer en milieu aqueux, il est donc sujet à la corrosion. Iron is the most widely used of all the metals, accounting for over 90% of worldwide metal production. Its low cost and high strength often make it the material of choice material to withstand stress or transmit forces, such as the construction of machinery and machine tools, rails, automobiles, ship hulls, concrete reinforcing bars, and the load-carrying framework of buildings. Since pure iron is quite soft, it is most commonly combined with alloying elements to make steel. *Très peu de canalisations sont faites en fer, souvent elles sont en cuivre ou en plomb.*

Application : cuivre Le cuivre métallique a un domaine commun à l'eau pour tout pH. On montre le diagramme. Cela justifie l'emploi du cuivre en plomberie. Il a remplacé le plomb car il est moins toxique.

Application : le plomb En regardant le diagramme E-pH du plomb, on voit que le plomb métallique a un domaine commun à l'eau en milieu non acide : il est stable vis-à-vis de la corrosion. Le plomb était employé dans tout le monde romain en raison de sa relative résistance à la corrosion en milieu non acide dans l'air et le sol. Vidéo bonus : <https://www.youtube.com/watch?v=v0iRvHk8908> on voit des petites bulles de H₂, mais c'est parce que la concentration 6M est élevée.

Bonus : argent, métaux nobles Ag est stable, ce qui explique son prix/utilisation ! Un métal est dit noble s'il résiste naturellement à la corrosion par l'eau et le dioxygène. la noblesse d'un métal est due à la valeur élevée du potentiel standard du couple cation/métal, souvent renforcé par un blocage cinétique de la réaction d'oxydation. En pratique, seuls huit métaux sont traditionnellement considérés comme nobles : l'or (Au), l'argent (Ag), le rhodium (Rh), l'osmium (Os), le palladium (Pd), le ruthénium (Ru), l'iridium (Ir) et le platine (Pt). **ODG:** platine $E_{Pt^{2+}/Pt}^{\circ} = 1.2V$, or $E_{Au^{2+}/Au}^{\circ} = 1.52V$

↓ Pourquoi distinguer domaine de passivation et de corrosion ?

2.2 Passivation

Diagramme E-pH de l'aluminium Le diagramme E-pH de l'aluminium prédit que l'aluminium est oxydé par l'eau.

Passivation de l'aluminium

Présentation Vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=Laa0RZ0ofCY> La réaction met une trentaine de secondes à démarrer.

Interprétation L'aluminium est oxydé en oxyde d'aluminium au contact du dioxygène O₂ de l'atmosphère. L'oxyde d'aluminium se forme à la surface du papier aluminium et peut le protéger. Cependant, en milieu acide, une fois que l'oxyde est dissous, la réaction de corrosion peut démarrer.

Principe de la passivation Lorsque l'on se trouve dans la région dite de passivation du diagramme E-pH, un phénomène très intéressant a lieu : le métal à la surface est transformé en un oxyde solide. Cet oxyde est appelé passivant car il peut protéger le cœur du matériau. Cependant, pour qu'il puisse en effet le protéger, il faut que la couche d'oxyde créée soit isolante, non poreuse/imperméable, adhérente ! Dans le cas contraire, on va avoir un courant qui peut traverser la couche d'oxyde et continuer la corrosion à l'intérieur du métal. *De même, il faut faire attention aux propriétés du milieu. Les ions chlorure ont également un effet très important !*

Mise en pratique Pour les métaux qui vérifient les bonnes propriétés de passivation, on peut forcer la création de la couche d'oxyde "une bonne fois pour toutes" avec un générateur. Il suffit de l'amener à un potentiel suffisamment élevé dans des conditions contrôlées pour s'en rendre compte.

Protection anodique de l'aluminium et mise en évidence par coloration

⚡ JFLM 1 p184 et Cachau v81, p182/234.

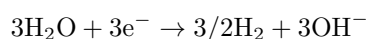
Protocole On suit le protocole de Cachau avec une cathode en graphite On rince à l'ammoniac, volatile, pour éliminer les traces d'acide.

Présentation Anodiser une pièce métallique, c'est mettre cette pièce à l'anode d'une électrolyse pour l'oxyder en surface. Cela présente un intérêt industriel pour l'aluminium car la couche d'oxyde formée peut subir un traitement chimique, comme par exemple une coloration. Dans l'expérience suivante, une lame d'aluminium est anodisée puis colorée en surface. L'aluminium se recouvre naturellement d'une couche d'oxyde à l'air libre. On la décape en suivant le début du protocole. On montre que cette plaque est attaquée par un milieu acide, et qu'on va chercher à la protéger. Puis on lance l'électrolyse de création de la couche d'alumine, en direct. Les équations chimiques mises en jeu sont [On prépare un schéma.](#) :

- pendant l'électrolyse :
à l'anode (+)

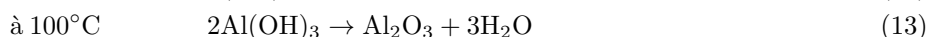
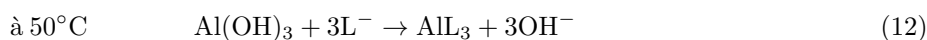


à la cathode (-)



Qualitativement, à la cathode, l'électrolyse donne lieu à la formation d'ion Al^{3+} . A pH légèrement sous 7, ces ions précipitent sous forme d'hydroxyde d'aluminium ; ce film de précipité reste fixe au support d'aluminium. La croissance se fait de l'extérieur vers l'intérieur. Les ions HO^- consommés pour la formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sont globalement restitués à la cathode où l'électrolyse de l'eau fournit H_2 qui ne sert à rien dans ce processus et HO^- .

- après l'électrolyse, à la surface de l'aluminium :



$\text{Al}(\text{OH})_3$ poreux formé pendant l'électrolyse et au sein duquel s'est infiltré le colorant. *En fait, l'acide sulfurique joue le rôle d'électrolyte et permet de garder un bon pH lors que l'électrolyse pour observer la formation de Al_2O_3 et pas de $\text{Al}(\text{OH})_3$.* Cette opération est effectuée vers 50°C afin d'activer la diffusion du colorant dans le film de $\text{Al}(\text{OH})_3$. À ce stade, le film qui recouvre l'aluminium est coloré mais fragile [Faire un schéma d'une couche poreuse de \$\text{Al}\(\text{OH}\)_3\$ sur Al](#). Il est durcit en déshydratant $\text{Al}(\text{OH})_3$ et en le transformant en alumine Al_2O_3 . Cette étape est réalisée à l'ébullition en quelques minutes. Les molécules de colorant se retrouvent emprisonnées et l'aluminium est recouvert par un film « épais » **ODG**: 5 à $25\ \mu\text{m}$. C'est environ de 100 à 1 000 fois plus épais que l'alumine naturellement présente l'aluminium. La pièce d'aluminium est ainsi moins facile à rayer lors de ses utilisations ultérieures (menuiserie d'aluminium pour l'essentiel). Sur la plaque non anodisée : on remarque que le colorant se fixe mal, voire pas du tout, sur la plaque.

Test à l'attaque acide ⚡ Cachau. Ensuite, on montre une plaque qui a été électrolysée et dont la couche d'alumine a été mise en évidence par l'éosine en préparation, et on montre que cette plaque n'est pas attaquée dans le milieu acide : on a bien réussi à la protéger.

Application : aluminium, cuivre, zinc L'aluminium est protégé par son oxyde d'alumine qui a un aspect patiné. Le cuivre forme un oxyde vert de gris. L'oxyde formé par passivation recouvre d'une fine pellicule le métal, l'isolant de l'air. L'équation de corrosion du zinc est



Le milieu devient donc basique au voisinage du zinc, et un deuxième phénomène chimique intervient : la précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Si l'environnement est tel qu'on se trouve dans son domaine de stabilité, le zinc est alors passivé et la réaction s'arrête. *Il y a aussi un blocage cinétique.* Un mécanisme analogue a lieu lors de la corrosion du fer, mais l'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ne permet pas une passivation efficace.

Cas du fer La domaine d'immunité n'est pas accessible en présence d'eau, donc le fer est toujours sensible à la corrosion. Il y a un domaine de passivation, mais malheureusement l'oxyde de fer $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, la rouille, n'adhère

pas au fer et est poreux. Il ne protège pas le métal sous jacent et la rouille gagne le coeur du métal.

Inconvénients

- L'oxyde doit vérifier certaines propriétés : isolant, bien couvrant (pas de trous), imperméable, adhérente
- Il faut que l'environnement du matériau n'attaque pas trop la couche

(Non)application-transition : le plomb On raisonne sur un diagramme E-pH. La corrosion du plomb est thermodynamiquement favorisée et il n'y a pas passivation. Mais on a vu que si on plonge une lame de plomb dans HCl il ne se passe rien ! On a blocage cinétique. On a donc fait beaucoup de canalisations en plomb (mais il est en fait toxique).

↓ *La thermodynamique ne peut expliquer seule la différence de résistance à la corrosion du plomb et du fer : il faut aller chercher l'explication du côté de la cinétique.*

2.3 Aspect cinétique

Vitesse de corrosion homogène du zinc et du plomb

Préparation Sélectionner une lame de zinc avec un bel aspect et une belle épaisseur, la nettoyer au besoin. Tracer un trait pour repérer l'immersion future. On la pèse précisément. On la plonge en début de leçon dans une solution HCl à 0.01 mol/L. (c'est suffisant ?) Les gants sont optionnels mais cela évite plus de graisser la plaque.

Plomb Alternative vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=v0iRvHk8908> L'oxydation du plomb est lente comparée à celle du fer.

Présentation Au bout d'au moins 5 minutes, on stoppe le chronomètre et on sort la plaque de zinc. Bien rincer la lame à l'eau distillée des deux coté pour éviter un dépôt de sel sur la lame lors du séchage. Essuyer la lame avec du papier. Bien sécher la lame avec un sèche cheveux avant de la repeser. On mesure alors $v_{corr} = S\Delta m/(\rho\Delta t)$, avec les incertitudes.

Lien cinétique/courant ➤ Nathan MP, PT. Le propre des réactions d'oxydoréduction est le transfert d'électrons. D'un point de vue macroscopique, une réaction peut se traduire par un courant électrique. Le courant I , positif à l'anode par convention, est proportionnel à la vitesse de réaction v de l'oxydation $M(s) = M^{n+}(aq) + ne^-$, en mol/s.

$$I_{corrosion} = nFv \quad (15)$$

On en déduit la vitesse de corrosion en épaisseur en m/s.

$$v_{corr}^* = \frac{Mv}{S\rho} = \frac{I_{corr}M_{métal}}{nSF\rho_{métal}} \quad (16)$$

ODG: Si $v < 1\mu\text{m/an}$, c'est un métal noble. Si $v > 1\text{mm/an}$, la corrosion est considérée marquée. Comme on l'a vu dans le cours sur les courbes intensité-potentiel, la cinétique de la réaction peut être entièrement en connaissant les courbes i-E associées aux divers système présents dans le milieu, c'est-à-dire les couples présents et les électrodes sur lesquelles les réactions ont lieu ! On a donc grâce à la lecture des diagrammes I-E le courant de corrosion qu'on peut directement relier à la masse de métal corrodé.

Potentiel de corrosion, courant de corrosion Ici, on est dans un cas où une seule électrode est présente : les courbes qui interviennent sont donc l'oxydation du métal et la réduction de l'eau sur électrode du même métal. Lors d'une réaction chimique ayant lieu « localement » par transfert direct d'électrons, c'est-à-dire sans déplacement de charge macroscopique à l'échelle du matériau (piles et électrolyses sont donc exclues), 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 en un point donné ne peut (évidemment !) prendre qu'une unique valeur, donc il est égal pour les deux couples : on parle alors de potentiel mixte ou potentiel de corrosion dans ce contexte.

- s'il n'existe pas de potentiel mixte, alors la réaction est impossible même si elle serait thermodynamiquement possible : il y a un blocage cinétique (à cause de surtensions par exemple).
- s'il existe un potentiel mixte donnant des courants non nuls (courant de corrosion), alors la réaction a lieu ;

On montre les deux allures (Nathan p305, mais c'est mieux de le faire en live), en appliquant sur le zinc pur et sur le fer, en mettant des ordres de grandeur de surtension trouvées dans Sarrazin, ou sinon on montre le cas de Zn pur et Zn impur.

Dans ce cas, le potentiel à l'équilibre pour l'électrode est donné par le potentiel à courant nul. On trouve ce potentiel en assurant la neutralité des métaux : le courant cathodique doit être égal au courant anodique. Il s'agit d'un potentiel mixte, appelé potentiel de corrosion. Pour trouver la vitesse de réaction, il faut alors lire les courants anodiques et cathodiques associés à ce potentiel. La valeur obtenue est le courant de corrosion. *Le potentiel de Flade est le potentiel pour lequel la vitesse de corrosion est maximale. Lors de la corrosion, on ne mesure pas de courant mais il y a bien une réaction électrochimique. Le courant de corrosion peut être lu avec les droites de Tafel (ordonnée de l'intersection).*

Bonus : droites de Tafel et courant de corrosion Tracé de $\ln |I|$ en fonction de η . De chaque côté de l'origine, une des exponentielles domine l'autre. Il faut passer à la valeur absolue dans la branche de réduction (i négatif) pour obtenir une équation de droite. Modélisation par deux droites (dessin). Le rapport des pentes donne le coefficient de transfert α et l'ordonnée à l'origine donne le courant d'échange I_0 (le courant de corrosion) qui donne k° (du préfacteur des exponentielles). Attention, pour tracer les droites, ne pas prendre des points appartenant au palier de diffusion.

Blocage cinétique sur une courbe I/E surtension. La surtension cathodique de la réduction de l'eau sur le zinc dépend de la pureté du métal. Pour une surtension de -1V obtenu pour un zinc parfaitement pur, on a un blocage cinétique, on n'a pas corrosion. Si le zinc est, cette fois-ci, impure alors la surtension est abaissée. **On donne une courbe quantitative avec des valeurs de surtension.**

Bonus : passivation sur l'allure des courbes intensité-potentiel, potentiel de Flade Dans le domaine actif du matériau métallique, le courant s'accroît lorsque le potentiel augmente, puis à partir d'un potentiel dit critique, appelé potentiel de Flade, on observe une chute drastique du courant de dissolution, généralement de plusieurs ordres de grandeur. Ce phénomène manifeste l'apparition du film passif, généralement causée par la formation d'un oxyde protecteur non poreux.

3 Corrosion différentielle

Corrosion différentielle On appelle corrosion différentielle l'oxydation non uniforme d'un métal. On parle de corrosion différentielle dès lors que le milieu corrosif est inhomogène (par exemple à cause d'un gradient de concentration en espèces oxydantes) ou que la pièce métallique elle-même est inhomogène (par exemple à cause d'un contact entre deux métaux comme précédemment, ou à cause de contraintes autres, comme l'usinage de la pièce par exemple). Les zones du métal sont attaquées différemment et 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 aéré), le fer rouille dans l'argile.

Clous dans l'agar-agar

☛ Cachau p166, Sarrazin Verdaguer p.290

Présentation Pour le clou seul dans l'agar-agar : on observe la corrosion, mais on isole différentes zones ; en bleu présence de Fe^{2+} , en rose présence de OH^- révélé par la phénolphthaleine. On observe des différences entre les zones où le métal a été "travaillé". L'expérience permet de montrer que le clou en fer est siège d'une oxydation et d'une réduction : il y a formation d'une pile au sein du matériau.

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

Pour le clou écroui, la corrosion intervient dans les zones écrouies, c'est-à-dire là où il y a une contrainte résiduelle liée à la fabrication : martelage, sciage. Pour les supprimer, il faut recuire la pièce. *L'écrouissage d'un métal est le durcissement d'un métal sous l'effet de sa déformation plastique.* Pour éviter ce genre de corrosion, il faut homogénéiser le matériau (chauffage par exemple) après l'avoir travaillé.

3.1 Hétérogénéité du support : jonction entre métaux

On fait l'expérience qualitative de E. Thibierge puis on fait Cu/Zn du Cachau et on interprète avec les diagrammes de C. Cabart.

Hétérogénéité du support On se place dans le cas limite où le milieu est uniforme, mais le support présente une hétérogénéité. C'est par exemple le cas au niveau d'une jonction entre deux métaux différents, mais les mêmes phénomènes peuvent apparaître au sein d'un alliage ou en présence d'impuretés.

Corrosion galvanique Le phénomène de corrosion galvanique a lieu quand plusieurs métaux sont mis en commun pour former une électrode commune. *du physicien et 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*

Application : corrosion des tuyaux de chauffage Dans une installation de chauffage domestique, il est bien connu que la corrosion se manifeste au niveau des jonctions entre les tuyaux de chauffage et les radiateurs.

Modélisation On s'appuie sur le schéma de Thibierge On modélise le contact radiateur-tuyau par la mise en contact de fer, pour modéliser le radiateur, et de cuivre, pour modéliser le tuyau, en présence d'eau. Les deux métaux étant en contact, ils sont au même potentiel : on peut les modéliser par deux électrodes reliées par un fil. Par analogie de schématisation, au pont salin près, on dit parfois qu'ils forment une micro-pile de corrosion.

Réalisation d'une micro-pile de corrosion

⚡ Cachau p170, Sarrazin p. 287, Thibierge.

Tentative : Cu/Fe On tente lame de fer + lame de cuivre dans HCl. Non reliés puis reliés : on essaie de voir que la corrosion est plus marquée. On interprète avec les schémas. Si cela ne fonctionne pas, on fait l'expérience de Cachau p171.

Interprétation microscopique C'est le fer qui est oxydé mais la réduction de l'eau se fait au niveau du zinc : il y a un déplacement des électrons au sein de la jonction. On en déduit le mécanisme du schéma de la diapositive annexe, en remplaçant Fe par Zn et Cu par Fe.

Anode sacrificielle Cu/Zn

⚡ Cachau p170, Sarrazin-Verdaguer p.290

Zinc/fer Quand on les relie par un fil électrique, le fer est plus attaqué. *Attention, Sarrazin se trompe, c'est la corrosion du fer qui est stoppée en présence de Zn, pas l'inverse* 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.

↓ Dans le cas du contact entre deux métaux, le caractère différentiel de la corrosion ne peut s'expliquer qu'avec les courbes intensité-potentiel.

Mise en contact des métaux : interprétation I/E Si les métaux ne sont pas en contact, on a la situation séparée de deux corrosions simultanées. Par contre, dès que l'on met en contact, il faut que les potentiels des deux électrodes soient égaux. On montre les courbes I/E correspondantes. La condition est $i_A(\text{Zn}) + i_A(\text{Fe}) + i_C(\text{Zn}) + i_C(\text{Fe}) = 0$. Graphiquement, on voit que cela entraîne un arrêt de la corrosion pour l'une et une accélération massive pour le plus réducteur. Un courant circule alors dans le système. On comprend donc que le nouveau système correspond à un courant de corrosion bien plus important !

Protection par anode sacrificielle La première idée vient de la pile galvanique que l'on a étudié précédemment : en présence de zinc, la corrosion du fer est stoppée par exemple, tandis que celle du Zn est accélérée. Si ce que l'on cherche à protéger est le fer, on peut donc tout simplement le mettre au contact d'un peu de zinc pour empêcher sa corrosion. Pour protéger un métal donné, il suffit d'en trouver un plus réducteur. *Cela ne contredit pas le fait que le zinc est inerte en milieu acide pour des raisons cinétique. Il y a toujours surtension sur la réduction de H^+ en H_2 mais pendant la protection, la réduction se fait sur le fer.*

Application : coque des bateaux Cette méthode est très utilisée par exemple pour la protection contre la rouille des navires, et plus généralement de toute pièce métallique immergée en milieu marin. 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 directement vissées à la coque à protéger et régulièrement remplacées, comme celle présentée au début de cette leçon dont le rôle est de protéger l'hélice du bateau de la corrosion. [On montre des photos avant/après](#)

Bonus : non-passivation du zinc sacrificiel Comme l'eau est réduite au voisinage direct du fer plutôt que du zinc, la précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ne peut avoir lieu ... et de plus en milieu marin on est hors du domaine de passivation.

Inconvénients de la protection par anode sacrificielle

- Consommation d'un autre métal, sacrifié (d'où le nom), ce qui a un coût.
- Dégagement gazeux à la surface du métal à protéger, qui peut entraîner une fragilisation du réseau cristallin

↓ La corrosion galvanique était un premier cas de corrosion différentielle. On va essayer d'observer l'autre type, avec un milieu inhomogène.

3.2 Hétérogénéité du milieu : aération différentielle

Goutte d'Evans

♣ Sarrazin p. 291 ou Cachau p. 166

Soit on fait la version pièce du Cachau, soit on tente la version tube, dont le schéma est donné par C. Cabart.

Présentation On crée un milieu où l'oxydant sera le dioxygène dissous, avec un gradient entre une zone à l'air libre et une zone pas du tout à l'air libre. On montre une expérience dans laquelle on peut détecter la présence d'ions hydroxydes et Fe^{2+} dans un gel (de manière à avoir une migration des ions très lentes). On observe alors que la réduction du dioxygène a lieu essentiellement dans la zone très aérée, tandis que l'oxydation du fer est à l'autre bout !

Interprétation On peut interpréter un peu comme pour la pile galvanique ce phénomène, cette fois avec un phénomène de pile interne au métal. Il joue à la fois le rôle de cathode, d'anode, et de fil électrique : un courant circule dans la pièce métallique. La réduction de O_2 se fait préférentiellement dans le milieu riche en O_2 . *On le justifie thermodynamiquement en remarquant que lorsque la concentration en $\text{O}_2(\text{aq})$ augmente, le potentiel de Nernst $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ augmente : la zone riche en O_2 est la cathode.* L'oxydation du métal se fait donc sur la surface complémentaire : dans le milieu pauvre en O_2 . Les demi-réactions mises en jeu sont :



Une étude purement thermodynamique indiquerait même que le fer devrait s'oxyder en Fe^{3+} plutôt que Fe^{2+} , mais il s'avère que cette dernière réaction est cinétiquement bloquée.

Application aux coques de bateau Sur les coques de bateaux, la corrosion est marquée en bas de coque, appelée quille du bateau.

Application : systèmes de chauffage La corrosion se fait plutôt en bas dans les systèmes de chauffage car des dépôts (boues...) emportés par le circuit d'eau s'accumulent par gravité en bas. Ces zones sont alors moins riches en O_2 et vont constituer l'anode d'une pile différentielle.

Interprétation sur un diagramme I/E L'influence de la quantité de dioxygène dissous peut se lire sur un diagramme I-E. Le potentiel de ce couple sur l'électrode est $E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ et varie avec l'activité du dioxygène $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. En milieu aéré, la courbe I/E est translatée vers la droite, alors que le potentiel du couple de notre métal (par exemple le fer avec l'ion fer (II)) reste constant et fixé à $E(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+})$ quelque soit les conditions d'aération. Le courant est plus grand.

On vient donc de voir que la corrosion n'aurait pas forcément lieu à l'air libre, là où on peut le voir. Il ne sera donc pas forcément facile de savoir quand une pièce doit être remplacée. Le mieux est donc de trouver des méthodes de protection contre la corrosion de nos métaux !

3.3 Protection

Pour cette partie, la meilleure idée est un tableau que l'on remplit au fur et à mesure comparant les méthodes de protection. Le faire sur transparent au cas où on manque de temps peut être une bonne idée.

Protection Cette dernière partie s'intéresse aux différents moyens de protection d'un échantillon de fer contre la corrosion. Il n'existe pas de méthode universelle, chaque méthode convient plus ou moins à différents milieux corrosifs : un robot d'usinage n'évolue pas dans le même milieu qu'un navire porte-conteneur ou une conduite enterrée, et doit donc être protégé différemment.

Revêtement La protection la plus simple consiste à recouvrir le métal corrodable par un revêtement étanche à l'air et à l'eau. Les peintures anti-rouille ou les couches plastiques déposées sur les grillages entrent dans ce cadre. 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. Un revêtement métallique peut constituer une solution plus efficace, si le métal constituant le revêtement ne s'oxyde pas lui-même. Le milieu doit permettre au métal du revêtement d'atteindre son domaine d'immunité ou de passivation, ce qui restreint les usages.

Plusieurs techniques d'isolement :

- En recouvrant d'une peinture. Exemple : 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 FePO_4 étanche
- épitaxie : dépôt d'une mince couche de métal sur un support métallique. Ex : zingage, étamage (étain), nickelage.
- 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.
- Le graissage de l'acier permet d'empêcher le contact avec H_2O car la graisse est peu polaire

Pour les métaux qui ne sont pas passivables correctement (c'est le cas du fer par exemple !) On ajoute une couche isolante et bien couvrante "à la main", soit par une peinture (dite anti-corrosion) bien choisie, ou par trempage dans un autre métal ou un oxyde isolant fondu par exemple. *La protection par revêtement est moins efficace que le zingage car en cas de percée du revêtement, la corrosion se passe dans un cas et pas l'autre.*

Inconvénients de la protection par revêtement Cependant, en cas de rupture de revêtement, le phénomène d'aération différentielle (ou de corrosion différentielle pour un dépôt de métal noble) va augmenter l'oxydation en ce point. Il faut régulièrement changer de revêtement.

Choix du métal Il faut choisir un métal plus réducteur, pour qu'en cas de rayure de la couche externe on aie une situation d'anode sacrificielle dans le bon sens. Sinon, si on utilise un métal moins réducteur comme Ni, c'est le fer qui devient l'anode et qui est oxydé.

Galvanisation et électrozingage 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 électrozingage (dépôt par électrolyse). Dans ces deux cas, le zinc est passivé sous forme de carbonate ZnCO_3 . 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.

Courant imposé Une première méthode consiste à relier l'échantillon à protéger au pôle - d'un générateur de tension, le pôle + étant relié à une anode inerte et peu coûteuse, par exemple en graphite. Le générateur impose le sens du courant : dans le circuit, les électrons se déplacent du pôle - vers le pôle + du générateur. Ainsi, les électrons arrivent sur la pièce de fer, et celle-ci ne peut qu'être le lieu d'une réduction ... et comme le fer est un réducteur il est protégé. Cette méthode est ainsi nommée protection par courant imposé. Pour que la méthode soit efficace, la tension du générateur doit être choisie telle que le potentiel de la pièce de fer se trouve dans son domaine d'immunité. Cette

méthode est utilisée pour protéger des systèmes de petite taille ou des structures qui ne peuvent pas être démontées facilement : plates-formes offshore, réservoirs d'eau, etc. Elle est très efficace, mais a l'inconvénient d'utiliser un générateur en continu et donc de consommer de l'énergie électrique. *La protection par courant imposé permet de protéger certaines pièces très sensibles ou d'accès difficile, comme des canalisations en contact avec un milieu corrosif. Elle consiste à faire circuler un courant cathodique en abaissant le potentiel de la pièce. Il se produit alors une réduction accélérée de l'eau et de l'oxygène sur la pièce, et pas ou très peu d'oxydation du métal. Cela revient à faire une électrolyse de l'eau en se servant de la pièce à protéger comme cathode.*

Potentiel imposé La raison pour laquelle la méthode par anode sacrificielle marche est tout simplement, comme on l'a vu tout à l'heure avec la courbe i/E associée au couple, d'amener l'électrode en métal à un potentiel suffisamment négatif pour qu'il soit le siège de la réaction de réduction. Pour cela, on peut donc tout simplement brancher un générateur qui impose ce potentiel à la pièce à protéger !

Inconvénients

- Consommation d'énergie via le générateur
- Nécessite d'avoir toujours le générateur, donc pas utilisable pour un objet de la vie courante
- Dégagement gazeux à la surface du métal à protéger, qui peut entraîner une fragilisation.

Protection par courant imposé

🔗 Cachau p174.

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.

Alliages : exemple de l'inox L'acier inoxydable, couramment appelé acier inox ou inox, est un acier (alliage à base fer) (comportant moins de 1,2 % de carbone) avec plus de 10,5 % de chrome, dont la propriété est d'être peu sensible à la corrosion et de ne pas se dégrader en rouille. Attention au terme « inox » car le chrome s'oxyde justement pour former une couche protectrice de Cr_2O_3 adhérente et compacte. C'est un alliage de substitution : le chrome remplace des atomes de fer mais aussi d'insertion : le carbone s'insère dans le réseau métallique.

D'autres éléments peuvent être ajoutés, notamment le nickel qui améliore les propriétés mécaniques en général et la ductilité en particulier, ou encore le molybdène ou le titane qui améliorent la stabilité de l'alliage pour des températures autres qu'ambiante, ou encore des éléments à haut point de fusion comme le vanadium et le tungstène accompagné en général d'une augmentation de la teneur en chrome, pour obtenir la résistance aux hautes températures au contact d'une flamme (aciers réfractaires).

Bonus : alliages classiques Acier : fer+carbone<2%, fonte : fer+carbone>2%, bronze : cuivre+étain, laiton : cuivre+zinc, acier inox : acier + chrome). Bronze et laiton sont des alliages de substitution (pas d'insertion). Les alliages d'insertion comprennent : Les carbures : le carbone s'insère dans le réseau métallique, les hydrures, les nitrures.

Conclusion

Aujourd'hui, on a compris comment la corrosion des métaux avait lieu en milieu aqueux à travers de nombreuses expériences. Notamment, on a pu voir l'influence de l'acidité du milieu (les pluies acides sont un vrai problème pour les infrastructures métalliques), mais ce n'est pas le seul paramètre : la présence de certains ions dans le système peut fortement augmenter la corrosion (... habiter près de la mer...). Grâce à l'ensemble des outils que nous avons développés dans les leçons précédentes, nous avons pu avoir une interprétation quantitative assez complète de ce phénomène. Enfin, nous avons vu un certain nombre de techniques de protection utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion, ce qui offre une première réponse aux problèmes économiques et environnementaux posés par la corrosion.

Ouverture : Toxicité des peintures et chimie verte

Compléments

"Le graissage de l'acier permet d'empêcher le contact avec H_2O car la graisse est peu polaire"

Connaître les alliages classiques (acier, bronze, laiton, acier inox)

- **Acier : alliage de fer** ; fer et de 0.02% à 2% en masse de carbone
- **Bronze :Alliage de cuivre** ; 54 % de cuivre, puis de l'étain, aluminium, plomb, béryllium, manganèse, tungstène
- **Laiton : cuivre et zinc**
- **Acier inox : fer, un peu de carbone (1%), 10,5 % de chrome**

La corrosion différentielle de la coque d'un bateau a lieu principalement à la quille qui joue le rôle d'anode (oxydation du Fer) et la cathode est au niveau de la ligne de flottaison (réduction de O₂)

Bonus : corrosion de la statue de la Liberté La surface de la statue (allure verte), en cuivre, a d'abord subit noircissement par formation d'oxyde de cuivre et de sulfure de cuivre, puis la patine verte formée est constituée de couches de sulfates de cuivre : la brochantite de formule $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ et l'anthlérite de formule $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$. Lors de la restructuration de la statue, Il a fallu reconstituer par endroits cette patine verte artificiellement. Les chimistes ont laissé la nature opérer sur des lames de cuivre exposées à l'atmosphère et aux éléments. Par application d'acétone et par lustrage de la surface des lames de cuivre, la patine a été extraite sous forme de flocons. Ces flocons ont été appliquées sur les zones endommagées de la statue, et ont été fixés de façon permanente après deux ou trois semaines d'exposition à l'air. L'association fer-cuivre constitue une pile de corrosion (pile en court-circuit) dont l'anode est constituée par l'armature en fer et la cathode est constituée par le cuivre. Le point crucial à retenir est que cette réaction provoque une dégradation profonde de l'armature en fer. Ce phénomène était bien connu de EIFFEL qui élaborait la structure, et des feuilles d'amiante ont été glissées entre les lames de cuivre afin de limiter la conduction électrique. Cette solution s'est révélée insuffisante au bout d'une centaine d'année! La solution apportée dans les années 1980 a consisté en un remplacement total de la structure en fer (alors dangereusement corrodée) par de l'acier inoxydable, plus résistant à la corrosion. Mais l'acier devient friable lorsqu'il est manipulé pour obtenir des formes précises. Il a donc fallu opérer à forte température pour rendre à l'acier sa flexibilité, ce qui a eu pour inconvénient d'annuler sa résistance à la corrosion! La résistance à la corrosion a pu être rendue par action d'acide nitrique sur la surface de l'acier, pour former une couche passivante. Une solution complémentaire a été de recouvrir de téflon (polymère organique fluoré de formule $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$ l'armature en acier.

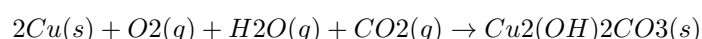
Test avec le ferrocyanure de potassium En présence de Fe(II) : Le bleu de Turnbull est un complexe de formule $\text{KFe+III } 3[\text{Fe+II}(\text{CN})_6]_2$ de couleur bleue obtenu par action d'ions Fe+III sur le ferrocyanure de potassium $\text{K}_4[\text{Fe+II}(\text{CN})_6]$.

Puis la couleur vire au vert : "vert de berlin" = ferricyanure de fer(III) par oxydation d'après  cachau

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>)

Pourquoi le dégagement de H₂ est un problème ? le dégagement d'hydrogène à la surface du métal se traduit par une fragilisation du réseau cristallin

D'où vient la couleur de la statue de la liberté ? Le vert-de-gris (hydroxycarbonate de cuivre) est un produit de corrosion du cuivre (en présence d'humidité et de CO₂. *Sous l'action conjuguée de l'humidité et du dioxyde de carbone, le cuivre s'oxyde à froid par l'air atmosphérique selon la réaction chimique :*



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 ?
- **Zinc** 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 en connaissant pKs

- **Courbes i-E** : justifier le tracé, potentiels standard, surtensions, définition couple lent/rapide? Détailler le montage à 3 électrodes? Rôle de chacune des électrodes? Pourquoi on ne fait pas passer le courant dans l'ECS? On utilise des densités de courant surfaciques parfois, qu'est-ce que c'est et pourquoi? Lien entre la vitesse d'oxydation et le courant? Vous pouvez me faire un intensité potentiel avec de l'eau qui contient du dioxygène? C'est quoi le nom de la limitation en dioxygène qui apparaît sur le diagramme? Vague de réduction avec palier de diffusion
- **hexacyanoferrate de potassium**? $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3\text{K}^+$, géométrie du complexe? octaédrique. Champ fort champ faible? Formule de Lewis de CN^- ? Triple liaison, deux doublets non liants, un - sur N. Pourquoi sur N? C'est quoi le bleu qui se forme quand y'a du Fe^{2+} ? C'est un précipité. Formule? Pourquoi l'hexacyanoferrate de potassium est coloré? > Transition d-d.
- Pourquoi FeCl_2/Fe a-t-il un potentiel plus faible que Fe^{2+}/Fe ? Comment le voir avec la formule de Nernst? Définition de potentiel mixte et potentiel de corrosion? Comment mesure-t-on un courant de corrosion?
- Avez-vous entendu parler des droites d'Evans?
- Sur le potentiel de Flade : Potentiel où $i=0$, c'est un potentiel mixte ou un potentiel d'équilibre?
- Que se passe-t-il quand $i < 0$ et $E < E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$? Et après 1.5V?
- Lien entre la courbe tracée et le diagramme E-pH? Quelles sont les réactions sur les différentes zones de la courbe?
- Sur l'**électrozingage** : Que se passe-t-il sur l'anode en plomb? Origine du dépôt marron? (Passivation du plomb!)
- Sur la **protection par revêtement plastique**? Qu'est-ce qu'un polymère? Exemple de polymère? (Polystyrène) Formule du polystyrène? Mode de synthèse? Etapes d'une synthèse radicalaire? Exemple d'initiateur de radicaux? (AIBN) C'est quoi l'AIBN?
- Sur la **corrosion différentielle** Justifier que s'il y a plus de O_2 , c'est la cathode. Il faut utiliser Nernst.
- **Métaux nobles** 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?
- **Métallurgie** En pratique les métaux ne sont pas disponibles à l'état pur, méthodes pour les obtenir en métallurgie? Hydrométallurgie du Zinc et l'aluminium. Mais pour le fer par exemple?
- Qu'est-ce que la corrosion non humide?
- Efficacité comparées des protections par peinture ou par dépôt de zinc?
- Quels sont les critères pour choisir un moyen de protection?
- Critère pour que la passivation soit efficace? La couche d'oxyde doit être imperméable et bien adhérer au métal.
- Comment évite-t-on le contact acier-cuivre sur les radiateurs ou les ballons d'eau chaude?
- Comment caractériser le pouvoir de corrosion d'une eau? Conductivité, pH, température.
- Pourquoi la corrosion est-elle accélérée en milieu marin? La conductivité seule ne suffit pas : l'eau naturellement douce des massifs granitiques est plus corrosive pour les tuyaux que l'eau calcaire alors qu'elle est moins conductrice.
- Qu'est-ce que l'inox?
- Questions sur l'aluminium : passivation, procédé d'anodisation (on fait croître la couche d'oxyde en imposant un potentiel)
- 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 f_a , comment mettre en évidence les ions Fe^{2+} ?
- Citer des métaux passivés de f_a , comment 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 à la jonction fer-cuivre du radiateur ?
- Comment est protégé le radiateur ?
- Dans la définition de la corrosion, vous avez oublié un terme, lequel ?
- 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 côté corrosif de l'eau ? (eau douce / eau de mer).
- Qu'est ce qu'un acier inoxydable ? (Inox)
- **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 à 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).

Commentaires

passage : Charlie

Plan :

prérequis : Oxydoréduction, diagramme E-pH, Courbes i-E. I) Généralités La rouille sur les chaînes de vélo, repeindre des bâtiments, représente 1% du PIB mondiale A) Définition. Réaction irréversible se produisant à l'interface entre un matériaux et son environnement, dont résulte la consommation du matériaux. La corrosion peut former des ions, on va s'intéresser à l'aspect thermodynamique. B) Thermodynamique. On projette le diagramme E-pH du fer superposé avec celui de l'eau. Le domaine où il y a du fer en ion est le domaine de corrosion. On fait pareil avec le diagramme du plomb. On fait une expérience avec une plaque de fers dans une solution d'acide chlorhydrique à 6 mol/L. On écrit les demi-équations, et on dit que l'oxydation est à l'anode et vice versa. C) Aspect cinétique. On parle du courant de corrosion, on montre donc la courbe i-E du fer et on explique le blocage cinétique. II) Différents phénomènes de corrosion On montre l'expérience des clous dans l'agar-agar dans du chlorure de sodium, avec des indicateurs colorés, cf TP où on explique la protection que peut jouer un métal. A) Corrosion en surface du métal. Toute la surface du métal est oxydée uniformément par la solution oxydante. On parle aussi de la vitesse de corrosion qui correspond au nombre de mole du métal oxydé par unité de surface et de temps $v = \frac{i_{corr}}{nFA}$. On peut calculer l'épaisseur e du métal oxydée, $e = \frac{M}{\rho} v_{corr} \Delta t$. B) Corrosion différentielle. On explique que c'est la corrosion entre deux métaux pour le cas d'une corrosion galvanique, et on donne un exemple. On fait l'expérience du montage à 3 électrode pour tracer la courbe i-E. III) Protection contre la corrosion. Le but est de protéger le métal avec un complexe ou un précipité. On protège du fer en le couvrant de zinc (anode sacrificielle). On peut estimer le temps qu'il faut pour corroder le zinc avant de le remplacer.

Remarques/commentaires :

- Il faut présenter la corrosion comme un système de pile, et donc parler des métaux comme un système électrolytique, et de l'air/eau comme un système électrolytique.
- Attention à ne pas confondre corrosion et passivation !
-

Questions :

- Pourquoi on associe la notion de surtension à la cinétique et pas à la thermodynamique ?
- Quand tu introduit les diagrammes E-pH tu écris sur la slide E-pH et à l'oral tu parles de diagramme de Pourbet, pourquoi ce choix pédagogique ?
- Qu'est-ce qui oxyde le cuivre ? Pourquoi la statue de la liberté change de couleur ?
- Qu'est-ce que vous voudriez que les élèves retiennent ?
-