

# LC 27– CORROSION HUMIDE DES MÉTAUX

6 avril 2022

Oui

Nathan Berrit & Juliette Colombier

## Niveau : PSI

### Commentaires du jury

Élément imposé : mettre en oeuvre des protocoles illustrant les phénomènes de protection.

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

FIGURE 1 – Programme PSI

## Bibliographie

- ↗ *Corrosion humide*, F Legrand → Le cours de prepa
- ↗ *Des expériences redox*, Cachau → Manips
- ↗ *??*, JFLM → Manips
- ↗ *Oxydoréduction*, Sarrazin →

## Prérequis

- Diagramme E-pH
- Oxydoréduction
- Potentiel mixte
- Courbe IE

## Expériences



## Table des matières

<b>1</b>	<b>Approches thermodynamique et cinétique de la corrosion</b>	<b>3</b>
1.1	Définitions . . . . .	3
1.2	Approche thermodynamique . . . . .	3
1.3	Approche cinétique . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Corrosion uniforme</b>	<b>6</b>
2.1	Définition et facteurs . . . . .	6
2.2	Passivation . . . . .	6

<b>3</b>	<b>Corrosion différentielle</b>	<b>7</b>
3.1	Caractéristiques . . . . .	7
3.2	Aération différentielle . . . . .	8
3.3	Protection par anode sacrificielle . . . . .	10
3.4	Protection par courant imposé : chaud niveau temps . . . . .	10
<b>4</b>	<b>Remarques</b>	<b>11</b>

## Introduction

La corrosion a des enjeux considérables autant au point de vue sûreté des structures, puisqu'elle les fragilise manifestement, que d'un point de vue économique : la corrosion représente 3-4% du PIB des pays industrialisés. En France, on estime que la corrosion coûte 1 € par jour par personne et on le comprend facilement : chaque seconde 5 tonnes d'acier sont transformées en oxyde de fer. (source : NACE).

## 1 Approches thermodynamique et cinétique de la corrosion

### 1.1 Définitions

⚡ Legrand ou n'importe quel bouquin de prepa

Dans la nature, on trouve principalement des métaux à l'état oxydé. En effet, les métaux au degrés d'oxydation sont presque tous thermodynamiquement instables en présence de dioxygène, donc dans l'air. Cependant cette réaction est souvent très lente et ne pose pas problème (**corrosion sèche**). Elle devient par contre problématique dans l'eau, où l'oxydation est beaucoup plus rapide : c'est la **corrosion humide**.

**Définition de la corrosion (IUPAC)** : 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.

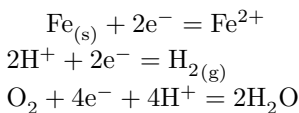
Ici, on va s'intéresser à la **corrosion humide** : oxydation d'une espèce métallique au contact de son environnement en présence d'une phase aqueuse. (on laisse donc de côté la corrosion sèche)

**Corrosion sèche :**

en milieu non aqueux, étude surtout thermodynamique passant par les diagrammes d'Ellingham

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

On écrit les demi réactions puis les réactions globales pour le fer.



#### Fer dans HCl

On prend du fer, du cuivre, du zinc, du plomb et de l'argent et on les plonge dans de l'acide : fer zinc argent on observe un dégagement gazeux le reste non. ⚡ Cachau p.187

*fin : 7min30*

↓ *Essayons d'expliquer pourquoi le cuivre ne réagit pas -> pdv thermo*

### 1.2 Approche thermodynamique

D'un point de vue thermo, un métal est oxydé par l'eau si son potentiel de Nerst est inférieur à celui de l'eau. Comme tout ça dépend du pH, on utilise un diagramme potentiel pH! Regardons ce que ça donne pour le fer (on prend une concentration de  $10^{-6}\text{M}$ ).

Conventions de tracé concentration des espèces solubles fixées à  $10^{-6}\text{M}$  (Cette valeur est définie comme le "seuil de corrosion". On considère que les espèces ioniques sont détectables à partir de cette valeur)

On définit alors 3 domaines :

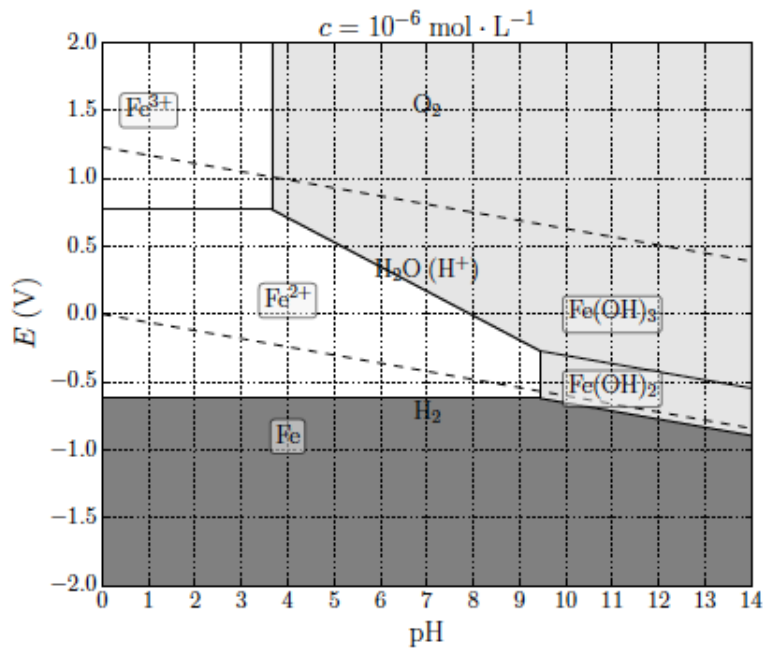


FIGURE 2 – Pris dans le poly de F. Legrand

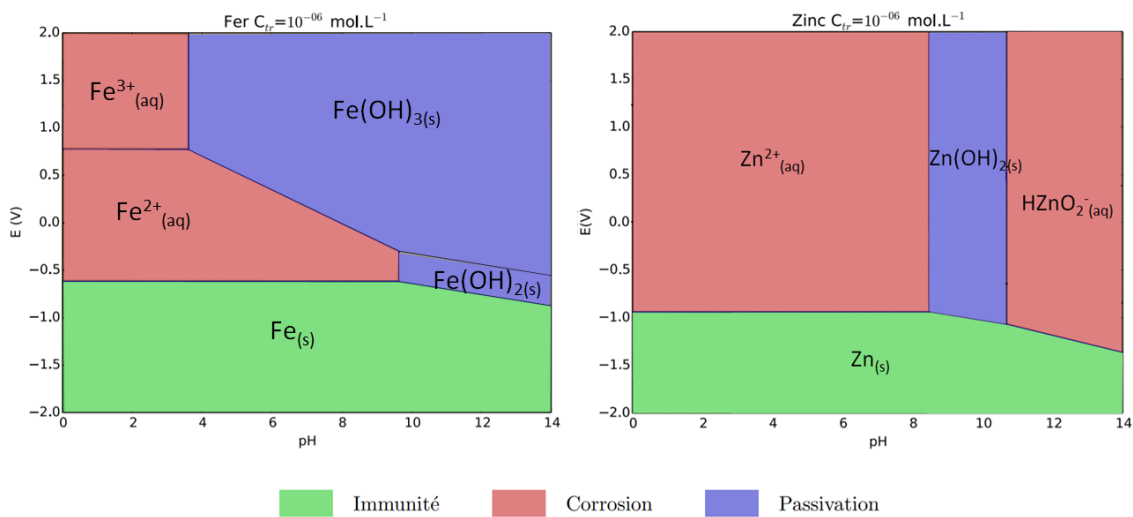


FIGURE 3 – Caption

- Domaine d'existence du métal solide : **immunité**
- Domaine de corrosion qu'on veut fuir : métal totalement oxydé
- Domaine de passivation où on forme des oxydes protecteurs (donc oxydation qu'en surface)

On voit donc qu'à priori les métaux sont tous oxydables au moins avec du dioxygène mais typiquement le cuivre n'a pas de domaine disjoints avec les protons ce qui explique notre observation. Ok mais pourquoi le plomb??

↓ Pourquoi on n'observe pas de corrosion sur le plomb alors la réaction est thermodynamiquement favorisée ?  
Regardons la cinétique...

fin : 11min40

### 1.3 Approche cinétique

On va s'intéresser aux courbes intensité potentiel car elles nous indiquent le courant qui est lié nombre de charges échangées, qui est directement lié à l'avancement de la réaction.

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 (les protons quoi) sur électrode du même métal.

#### Potentiel mixte (mis en prérequis)

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

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

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

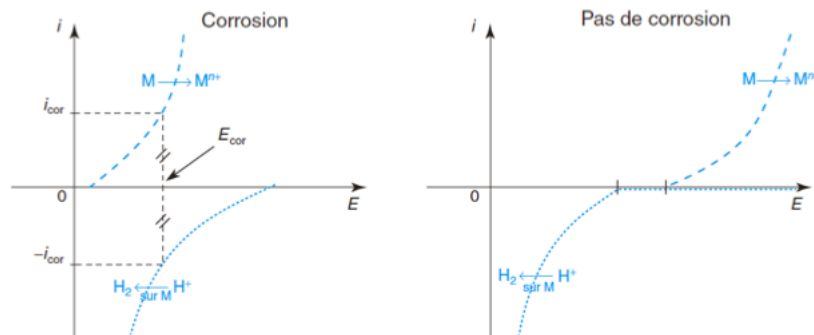


FIGURE 4 – Source : Nathan PT MP

Pour certains métaux comme le plomb, la surtension est trop importante et la réaction est donc trop lente pour avoir de grosses conséquences : c'est pour ça qu'on a longtemps fait des tuyaux en plomb avant de se rendre compte que c'était toxique. (ce serait du au fait que le plomb soit impur ? mais jsp trop ce que ça veut dire).

Pour d'autres métaux comme le fer, la corrosion est plutôt rapide. Regardons plus particulièrement le cas du fer : On voit que le courant de corrosion est faible pour la fer dans un milieu acide. Cependant, quand le milieu aqueux est

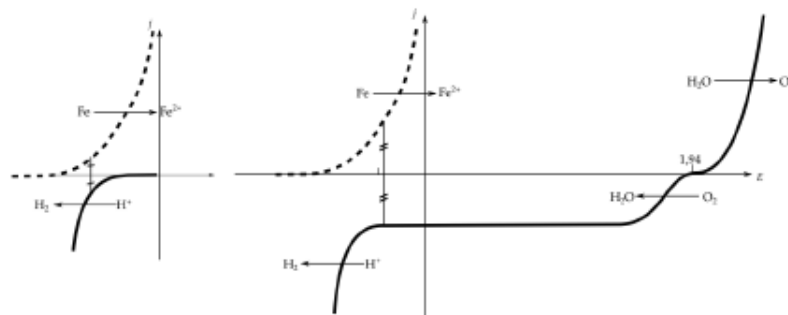


FIGURE 5 – source : Martin Vérot

oxygéné, le fer est oxydé par le dioxygène et pas par les protons à cause du palier de diffusion de  $O_2$ .

On sent que la corrosion va dépendre et des conditions extérieures et du matériau... Regardons plus en détail



fin : 17min30

## 2 Corrosion uniforme

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

### 2.1 Définition et facteurs

La **corrosion uniforme** est la corrosion d'un métal uniformément répartie sur sa surface : il n'y a pas de zone privilégiée d'oxydation. En pratique, cela implique homogénéité de la surface, de la composition du métal, de la température, de la solution corrosive... (on voit bien que c'est un modèle idéal)

Pour le fer, en milieu acide les ions  $\text{Fe}^{2+}$  partent en solution et en milieu basique, rouille ( $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ )

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



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

fin : 22min

### 2.2 Passivation

La première chose à laquelle on peut penser, c'est d'appliquer un revêtement à la surface du métal pour éviter les contacts problématiques : c'est ce qui est fait avec par exemple la tour Eiffel qui est repeinte tous les 7 ans. Le problème c'est que si le revêtement s'abime bah on a pas d'autre moyen que d'en remettre une couche, et en attendant on a corrosion.

On a aussi le procédé Parker dans l'industrie automobile : plonger le fer dans un bain chaud de phosphate de zinc, le fer est recouvert d'une pellicule de phosphate de fer étanche+passivation du zinc pour couche protectrice.

On peut aussi recouvrir de chrome mais c'est dangereux car plus noble que le fer : problème on verra pourquoi après.

#### Galvanisation

On peut aussi recouvrir par un métal comme par exemple le zinc (même principe que l'anode sacrificielle). Recouvrir du fer avec du zinc = galvanisation. Très utilisé puisque en France, 40 % de la production de zinc est consacrée à protéger l'acier de la corrosion.

#### Galvanisation 2

Nom tiré de Galvani (18e siècle) qui faisait des expériences sur l'électricité animale et qui a vu que ça changeait selon le métal utilisé - cf page wikipédia

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

Cependant pour l'aluminium ça marche bien ! Revenons à son cas : on a vu que l'oxydation de l'aluminium était très favorisée thermodynamiquement. On a aussi vu qu'on avait pas de blocage cinétique, en fait on a formation d'une couche d'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . On va regarder l'anodisation de l'aluminium.



Anodiser une pièce métallique, c'est mettre cette pièce à l'anode d'une électrolyse pour l'oxyder en surface.

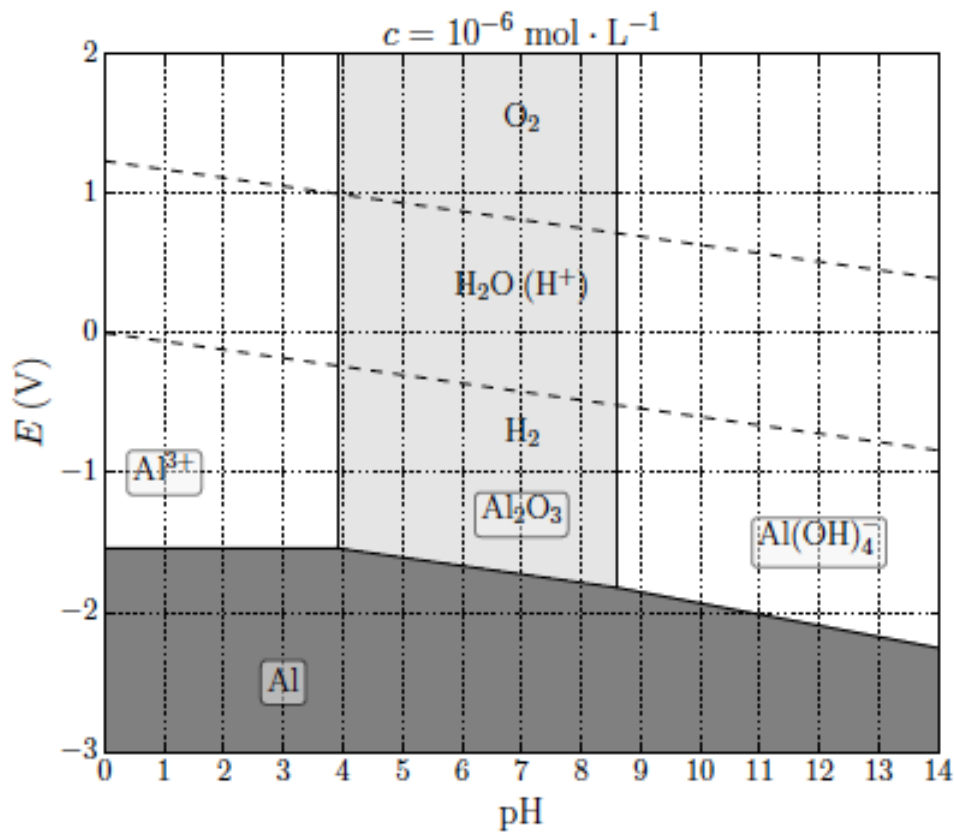


FIGURE 6 – Caption

### Anodisation de l'aluminium

🔗 JLFM p184

⊖ 5 min

Ce qui se passe :

- À l'anode :  $\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$  puis  $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_3$
- À la cathode :  $3\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = 3/2\text{H}_2 + 3\text{OH}^-$

Et pendant le traitement à l'alizarine :  $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{L}^- = \text{AlL}_3 + 3\text{OH}^-$  On a vu qu'il fallait se placer à pH pas trop loin de 7.

#### Anodisation

Moi j'ai pas fait le traitement à l'alizarine et j'ai voulu peser pour montrer la formation d'une couche, mais après réflexion je pense que c'est mieux de faire le traitement à l'alizarine quitte à avoir un barreau d'aluminium prêt au cas où c'est chaud niveau temps.

⚡ Ok donc on a vu que ça pouvait être super problématique la corrosion, comment on s'en protège ?



fin : 31min

## 3 Corrosion différentielle

### 3.1 Caractéristiques



## clous dans l'agar-agar

☞ Poly de TP

⊖ 2 min

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

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

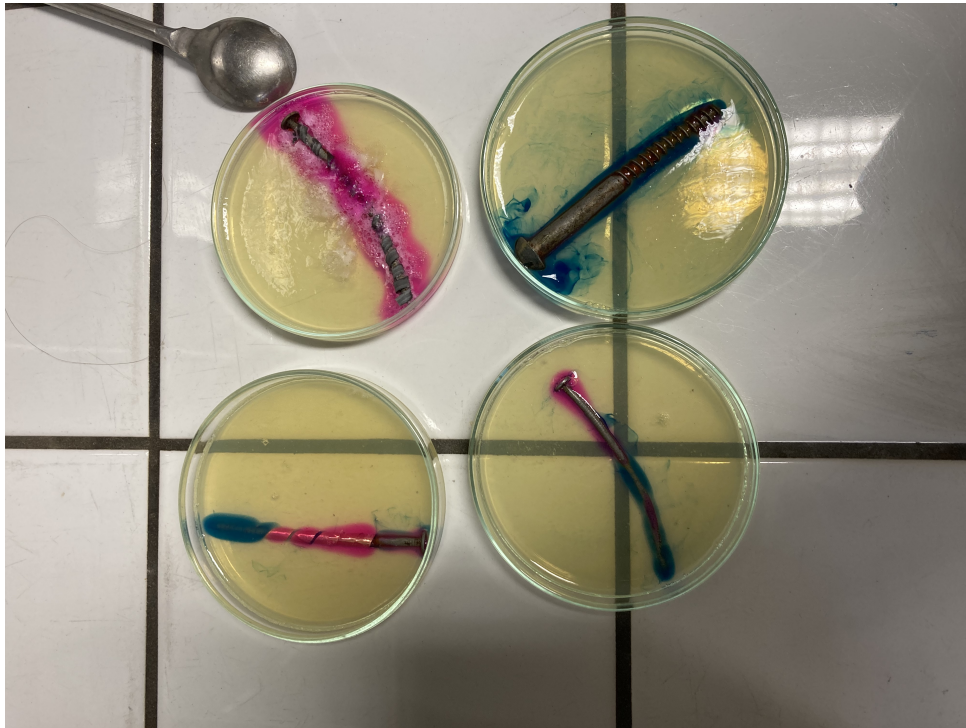


FIGURE 7 – Caption

La corrosion différentielle est une corrosion inhomogène. Elle est due à une hétérogénéité des conditions d'oxydation. Par exemple, une surface lisse sera moins oxydée qu'une surface rugueuse ; lorsque la pièce métallique est immergée partiellement, l'oxydation est plus importante dans certaines zones à cause de l'hétérogénéité de la concentrations en  $O_2$  dissous dans l'eau (goutte d'Evans). On remarque que pour la corrosion différentielle, on a transport des électrons dans le métal alors que pour la corrosion homogène non puisque les deux demi équations se passent au même endroit.

Faire la discussion du clou pas tordu et du clou tordu.

*fin : 34 min*

## 3.2 Aération différentielle



Goutte d'Evans du TP : on met une goutte de la solution préparée pour les clous sur une tôle de fer et on voit les colorations : bleu au centre et rose sur les bords.



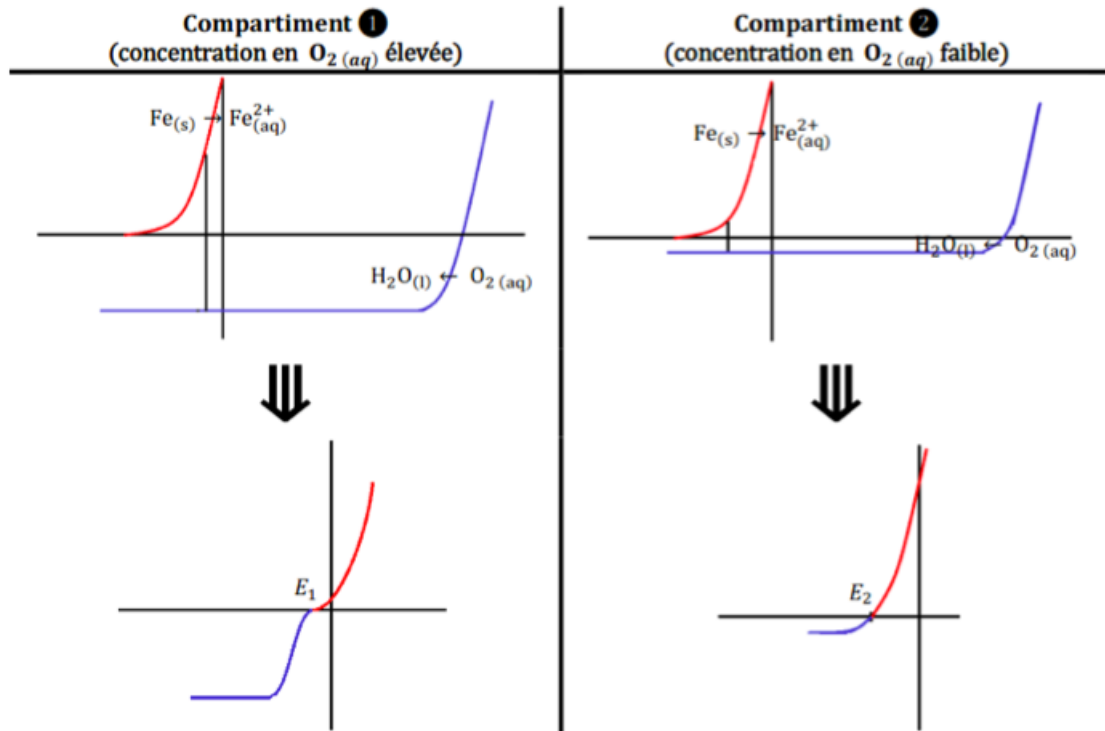


Figure 37 : Courbe  $i - E$  dans chacun des compartiments séparés.

FIGURE 8 – Caption

On voit que la corrosion est plus forte dans les zones les moins riches en dioxygène : c'est plutôt contre-intuitif. Et ça pose un gros problème pour les bateaux : on se rend bien compte que la concentration en dioxygène est plus forte sur les bords de la coque que au fond. Bon pour expliquer cela on va se servir des piles, en considérant deux compartiments donc deux demi-piles.

On voit sur les courbes que le potentiel d'équilibre en forte présence de dioxygène est plus grand que celui avec une concentration faible. Ainsi, comme les deux zones sont reliées on a une "pile" et donc oxydation de la zone la plus faible en dioxygène :

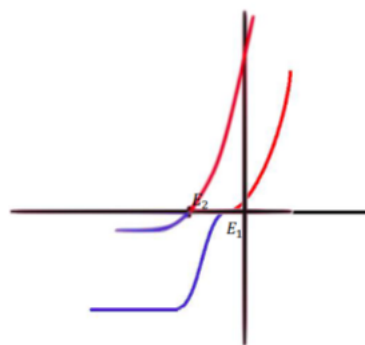


FIGURE 9 – Caption

On va présenter plusieurs moyens de protéger de la corrosion, donc petit tableau pour expliquer tout ça et récapituler.

*fin : 37min t'as dû rusher à parti de cette partie.*

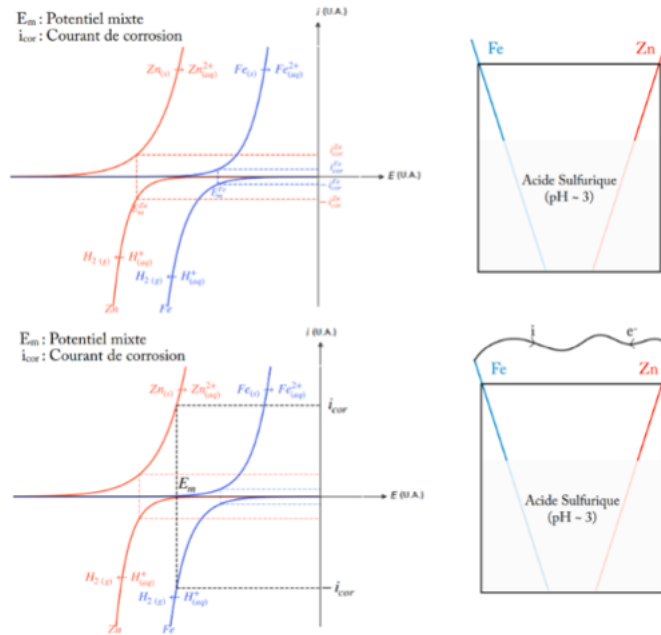


FIGURE 10 – Caption

### 3.3 Protection par anode sacrificielle

Pour revenir à notre problème de bateau, on va se servir de la **corrosion galvanique**. Dans le cas de la corrosion galvanique on a deux métaux en contact électrique, et donc au même potentiel, dans un milieu corrosif où l'un va jouer le rôle d'anode et l'autre le rôle de cathode. Nous on va étudier le cas du zinc/fer.

☛ D'abord pour comprendre étudions les courbes IE : on a deux métaux donc il faut superposer :

**Anode sacrificielle**

☛ Sarrazin p.287 ⌚ 3 min

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

### 3.4 Protection par courant imposé : chaud niveau temps

On impose un courant supérieur au courant de corrosion et on voit que ça marche. Peut-être en parler en ouverture ? Visiblement c'est ce qui est utilisé pour les canalisations : contre électrode en graphite donc ça peut être pas mal genre assez "industriel" pour des psi/  
fin à 40min

## Conclusion

Recap des différentes méthodes avec le tableau puis recap général.

## Questions du jury

- Vous avez montré au début des exemples de métaux non oxydés et oxydés. Vous avez dit que c'était du cuivre pur. Que vouliez vous dire ? Quand le cuivre a une couleur orangé, c'est du cuivre de degré d'oxydation 0. C'est mieux que de dire cuivre pur
- Fe2O3 n'apparaît pas dans la courbe : vous avez dit que c'était ça la rouille. est-ce ça ? J'ai parlé des oxydes mais on a aussi des hydroxydes : c'est un mélange de formes oxydées (les hydroxydes se déshydratent petit à petit).

- **Quelle est la différence entre corrosion sèche et humide ?** La sèche est pas en milieu aqueux : elle se fait avec le dioxygène de l'air. La plus fréquente est l'humide même à l'air libre : elle est cinétiquement prépondérante par rapport à la sèche (info à vérifier)
- **On a dégagement gazeux de H<sub>2</sub>. C'est pas dangereux en classe ?** C'est pas dangereux dans ces quantités. Problème : c'est inflammable, mais ici la concentration reste ok (à voir).
- **Vous dites qu'il y a plus de bulles pour le Zinc. Vous en déduisez que c'est parce que c'était thermodynamiquement plus favorable. C'est un facteur thermo ou cinétique** C'est cinétique : la thermo dit que ça va se passer, mais la vitesse vient de la cinétique.
- **Montrer le diagramme E-pH du fer. C'est quoi la concentration indiquée** C'est la concentration de tracé **Expliquer ce que c'est et pourquoi on la prend comme ça ?** C'est une convention. On aurait pu en prendre une autre, mais cette convention est celle adapté dans le monde pour l'étude de la corrosion. C'est la concentration qu'on observe en pratique en cas de corrosion à la surface des électrodes
- **Le fer a un domaine de passivation mais il ne s'auto-protège pas : pourquoi ?** Les oxydes formés pour le fer sont poreux et friables : ils ne protègent pas et ne restent pas en surface.
- **Vous avez établi une densité de courant de corrosion. En quoi est-ce intéressant ? qu'est-ce qui lie cette densité à la vitesse de corrosion ?** Il fallait rappeler le lien entre courant et vitesse de réaction. En corrosion uniforme ça permet d'estimer la couche de métal oxydée au cours du temps : c'est une manip quantitative qui peut être faite mais c'est chaud niveau temps ici (la proposer en TP accompagnant ce cours?)
- **Quelle sont les restrictions sur la protection par couche de peinture ?** Elle doit être assez épaisse : si elle est trop fine, elle sera perméable. En PSI, plus insister sur la technique par rapport à la formation
- **Quand tu as parlé du plomb, tu as tracé la courbe ie du plomb, et tu as dit que c'était un blocage cinétique.** Sur le diagramme E pH il apparaît instable. Or, sur la courbe, ils ne se recoupent plus : c'est à cause des surtensions.
- **Vous savez comment on obtient des courbes ie ?** Montage à trois électrodes.
- **Si on le fait avec un montage à 3 électrodes, on mesurera  $i=0$  au potentiel mixte. Comment évaluer le courant ?** Avec les droites de Tafel. En PSI, il faut les courbes théoriques obtenues à part.
- **Vous avez mis un agitateur pour l'anodisation de l'aluminium, pourquoi ?** Pour favoriser le transfert de charge pendant l'électrolyse.
- **Comment avez vous nettoyé les plaques ?** Décapage à la soude puis avec de l'acétone pour enlever les traces de gras.
- **Pourquoi la pesée a raté ?** Parce que entre les 2 on a déplacé la balance de précision : ça peut venir de là vu que ce sont des appareils fragiles.
- **Dans les boites de pétri (bonne manip), comment bien décrire les indicateurs et que montrent-ils ?** D'un côté du ferricyanure, qui détecte la présence de Fe<sup>2+</sup>, et de la phénolphthaléine, qui repère une basicité, et donc la consommation de H<sup>+</sup>.
- **Vous avez évoqué la notion de micropile. Est-ce connu en PSI ?** Ils ont fait les piles avant ça (à mettre en prérequis).
- **C'est quoi la différence entre potentiel mixte et potentiel de corrosion ?** Fondamentalement y'en a pas, mais ici c'est spécifiquement le métal avec l'oxydant. J'en ai parlé parce que c'est au programme.
- **Il y a bcp d'expériences : lesquels feriez vous faire aux élèves ?** Celle avec les clous, elle explique beaucoup de choses et est complète. L'électrolyse aussi est bien.
- **Expliquer la "démarche scientifique".** cf remarques

## 4 Remarques

- Regarder le tableau récapitulatif des compétence à acquérir pour mener une démarche expérimentale et scientifique. C'est important et intéressant.
- Renseignez vous sur les programmes, les notions de pédagogie et d'enseignement (enseignement spiralaire par exemple). C'est pas le coeur de la leçon mais ça fait une plus value et vous faire gagner des points

- Bien de positionner les objectifs dans l'intro pédagogique, mais un peu court : tu peux utiliser tes 3min. Vous sous-estimez trop cet intro encore. Par exemple, on peut essayer d'anticiper les difficultés de l'élève pour le comprendre.
- On sent dans ton attitude quand tu es perturbée/gênée : rebondir plus vite quand une manip ne marche pas plutôt que d'essayer de le justifier longuement.
- Attention gants+lunettes avec de l'acide, et gants pour toucher du plomb c'est indispensable.
- Deux plans sont possibles : celui que j'ai fait et faire un catalogue de protection à la fin. Le catalogue peut nous être reproché mais il permet de ne pas "trier" les méthodes de protection entre corrosion homogène et différentielle et dire que la passivation protège que contre la corrosion homogène alors que c'est faux...
- L'étude du diagramme E-pH au tableau : il vaut mieux tracer une droite au pH étudié pour que ce soit plus pédagogique.
- Tu as parlé de la galvanisation plus comme anode sacrificielle. En plus, le zinc forme une couche passivante en présence d'air avec le CO<sub>2</sub> :  $Zn(OH)_x(CO_3)_y$ .
- Tournez les montage vers le jury. Faites pas les manips dans votre coin. A la limite déplacez vous devant la table pour la faire.
- Débat sur citer des cours... tant qu'ils sont en ligne ça pose pas de pb sinon demander à Thibault si on peut lui voler ses figures. rq : après discussion avec Thibault, on peut lui voler ses figures mais il trouve ça mieux de citer la personne qui les a fait. Du coup comme ça le dérange pas qu'on mette son poly sur notre site peut-être essayer de trouver une façon de citer mieux ?
- Utiliser chimgene pour tracer des diagrammes potentiel ça peut être utile