

LC26 - Corrosion humide des métaux

May 22, 2019

Contents

1	Corrosion d'un seul métal en solution aqueuse	2
1.1	Aspect thermodynamique	2
1.2	Aspect cinétique	2
2	Corrosion différentielle	3
2.1	Corrosion galvanique	3
2.2	Aération différentielle	4
3	Protection contre la corrosion	5
3.1	Anode sacrificielle	5
3.2	Protection cathodique	5
3.3	Passivation	6
3.4	Protection par revêtement	7

Références :

- l'oxydoréduction, concept et expériences Sarrazin
- Des expériences de la famille Réd-Ox Cachau-Herreillat

Remerciement

Je tiens tout particulièrement à remercier Clément Cabart pour son aide sur cette leçon.

introduction

On connaît bien la corrosion : Il représente un enjeu de sécurité (bâtiments) mais également économique (5t d'acier qui disparaissent chaque seconde dans le monde) Près de 2% du PIB mondial est affecté à la lutte contre la corrosion.(peinture...) Qu'est-ce que la corrosion, comment peut-on la limiter ?

Corrosion : c'est une réaction chimique durant laquelle un métal se retrouve oxydé sous forme d'ion métallique Ici, on s'intéresse à la corrosion humide c'est à dire dans l'eau qui est alors réduite. Exemple :



1 Corrosion d'un seul métal en solution aqueuse

1.1 Aspect thermodynamique

Pour étudier la stabilité d'une espèce, on peut superposer les diagrammes potentiels pH des métaux avec celui de l'eau.

Montrer les diagrammes¹ de :

- *Fe* car il servira pour la suite.
- *Pb* car il n'est pas censé être stable. Il y a blocage cinétique. Ce qui justifie d'aussi s'intéresser à l'aspect cinétique.
- *Ag* est stable.

On y distingue :

- La **zone d'immunité**, dans laquelle le métal sous forme solide est stable dans l'eau.
- La **zone de corrosion**, dans laquelle la forme stable est une forme ionique solvatée par l'eau. C'est ça qu'on cherche en général à éviter.
- La **zone de passivation**, dans laquelle la forme stable est un oxyde métallique solide souvent isolant.

Expérience : Action de H^+ sur des métaux

Inspiré de Cachau, p.187 adaptée par Clément Cabart

On place des lames de fer et de plomb dans des tubes à essai. On ajoute de l'acide chlorhydrique, et on regarde ce qui se passe. On doit voir un dégagement gazeux pour le *Fe*, rien pour le *Pb*. *Pb* ne semble pas avoir réagi.

On rajoute de la soude dans les tubes à essai pour montrer la précipitation. C'est l'oxyde qui se forme. A nouveau, Pour *Pb*, rien ne se passe. il n'y avait vraiment pas eu de réaction. Pourtant, *Pb* ne devrait pas être stable. Il doit y avoir un blocage cinétique.

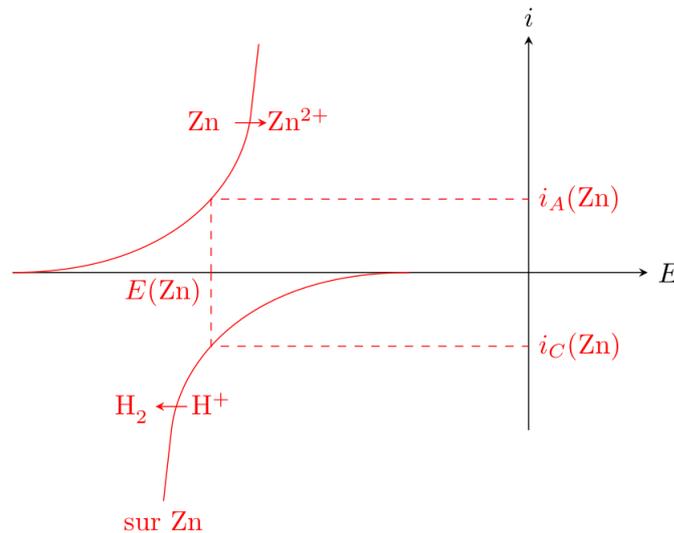
1.2 Aspect cinétique

Comme on l'a déjà vu, la cinétique est régie par les courbes courant potentiel. Il suffit pour cela de chercher les couples en présence. Ici, on est dans un cas où une seule électrode est présente : les courbes qui interviennent sont donc l'oxydation du métal qui constitue l'électrode et **la réduction de l'eau sur électrode du même métal**.

Le potentiel à l'équilibre pour l'électrode est donné par le potentiel à courant nul. 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. Ce courant quantifie le nombre de fois que la réaction se produit par seconde. C'est un critère cinétique. La corrosion a alors lieu en surface du métal.

¹Attention, il y a une concentration de tracé et une convention.



2 Corrosion différentielle

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).

2.1 Corrosion galvanique

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

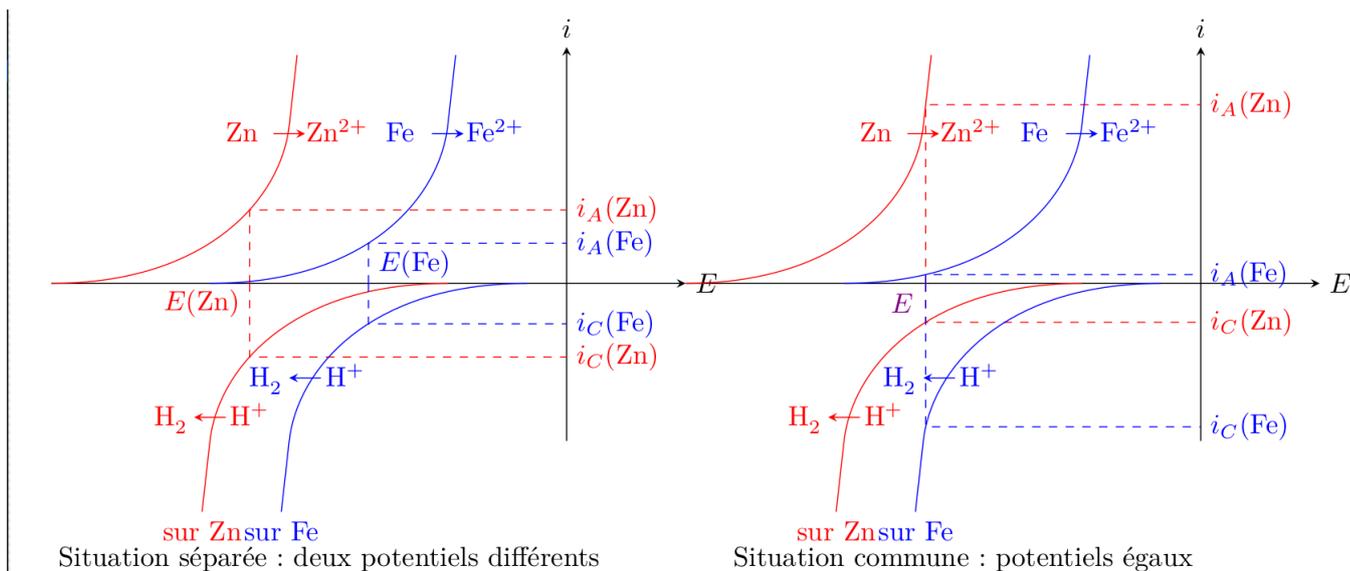
Expérience : Réalisation d'une pile de corrosion

Cette fois-ci, on prend deux métaux et on les plonge dans de l'acide chlorhydrique, et on observe la corrosion. Quand on les relie par un fil électrique, phénomène de pile, on voit bien ce qui se passe ! (Attention, Sarrazin se trompe, c'est la corrosion du fer qui est stoppée en présence de *Zn*, pas l'inverse).

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, avec un fil par exemple on observe la corrosion de l'un des deux métal uniquement. En effet, relier les lames impose le même potentiel aux deux électrodes, ce qui entraîne un arrêt de la corrosion pour l'une et une accélération massive pour l'autre. Un courant circule alors dans le système. On trouve ce potentiel en assurant la conservation de la charge : le courant cathodique doit être égal au courant anodique.

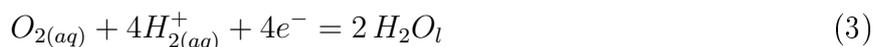
Il est à noter que le nouveau système correspond à un courant de corrosion bien plus important.

Pour montrer les conséquences des contraintes imposées sur certaines pièces fabriquées en usine, on peut tordre le clou et le plonger dans l'acide : spontanément, il rouillera là où le clou est tordu. Les bulles apparaissent ailleurs. On peut faire alors le parallèle avec un portail en fer forgé.



2.2 Aération différentielle

Cette fois-ci, on a comme oxydant :



Les potentiels de Nernst (qui correspondent au point où la courbe $i(E)$ coupe $0A$. dépendent de la concentration en O_2 en solution. Si la concentration en O_2 est inhomogène dans le milieu, on peut avoir qu'une partie du milieu est l'anode et une autre la cathode.

Essayons d'observer ce type de corrosion. Pour cela, on va créer un milieu où l'oxydant sera le dioxygène dissous, avec un gradient de concentration entre une zone à l'air libre et une zone pas du tout à l'air libre.

Expérience : Clou dans l'agar-agar

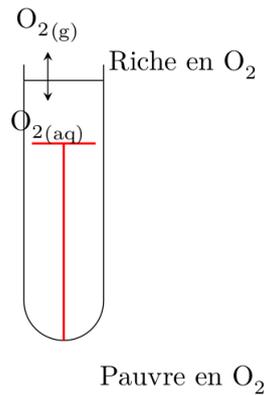
L'expérience est bien expliquée dans le Sarrazin p. 291 ou le Cachau p. 166 et nous ne les détaillerons pas d'avantage ici

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 (produisant HO^- qui rend la phénolphthaléine rose) a lieu essentiellement dans la zone très aérée, tandis que l'oxydation du fer (indiquée par la coloration bleue due aux ions Fe^{2+} qui donnent des ferricyanures) est à l'autre bout !

On peut interpréter 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 donc dans la pièce métallique². On a Les réactions mise en jeu sont



²Du coup Ce qu'il se passe, c'est que on a une pile : le haut et le bas n'ont pas les mêmes potentiels de Nernst : $E = E_0 + 0.06/4 \log([O_2])$. Ce sont deux électrodes d'une pile. En haut, le potentiel est plus fort, on y observe donc la réduction de O_2 . Quand au bas du clou, il est à un plus bas potentiel : on y observe l'oxydation du fer.



3 Protection contre la corrosion

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.

3.1 Anode sacrificielle

C'est en pratique ce que l'on utilise pour protéger la coque des bateaux. On place un métal plus réducteur (plus bas E_0) en contact avec le métal à protéger.

La première idée vient de la pile galvanique : en présence de zinc, la corrosion du fer est stoppée. Bon, comme on l'a dit, celle du Zn est accélérée. Mais, si on ne veut protéger que le Fe, c'est bon (Zn coûte moins cher).

Expérience : Clou tordu dans la boîte de pétri

On reprend un clou tordu dans la boîte de pétri avec la même solution (agar agar, ferri-cyanures, phénolphtaléine, cette fois avec un fil de zinc qui l'entoure. On voit que c'est le zinc qui s'est oxydé, la réduction a par contre toujours lieu sur le fer.

cette méthode possède plusieurs inconvénients :

- 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. (peinture....)

3.2 Protection cathodique

Expérience : renversement de la réaction

On peut brancher un générateur qui impose la bonne différence de potentiel entre les deux électrodes pour annuler le courant anodique ou cathodique.

Comme d'habitude, on ne peut pas gagné de partout :

- Consommation d'énergie via le générateur
- Nécessité du générateur, avec sa batterie..., donc pas utilisable pour un objet de la vie courante
- Dégagement gazeux à la surface du métal à protéger, qui peut entraîner une fragilisation. (peinture....)

3.3 Passivation

Lorsque l'on se trouve dans la région dite de passivation du diagramme $E - pH$, un phénomène très intéressant a lieu : on oxyde le métal pour former un oxyde solide, qui va en général se déposer à la surface. Cet oxyde est appelé passivant car il peut protéger le coeur du matériau.

³

La qualité de la couche passivante dépend de plusieurs facteurs On a déjà vu l'effet du pH. D'aucuns disent que les ions Cl^- ont un rôle important également... je ne sais pas pourquoi.

Inconvénients

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

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.



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

ref : Cachau v81, p. 182

Pour le discours associé à cette manip : on présente une plaque d'aluminium, que l'on décape en suivant le début du protocole. On peut dire que l'aluminium se protège naturellement à l'air libre pour expliquer pourquoi il faut cette étape.

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. Ensuite, on montre une plaque qui a été électro-lysée et dont la couche d'alumine a été mise en évidence par l'éosine en préparation, et on montre que cette plaque ne semble pas attaquée dans le milieu acide : on a, à priori, réussi à la protéger.

³Cependant, pour qu'il puisse en effet le protéger, il faut que la couche d'oxyde créé soit isolante ! Dans le cas contraire, on va avoir un courant qui peut traverser la couche d'oxyde et continuer à faire de la corrosion à l'intérieur du métal, que l'on ne verra pas à cause de la couche externe, ce qui peut être assez dangereux... De même, il faut faire attention aux propriétés du milieu dans lequel on va vouloir utiliser le métal, car de nombreux facteurs peuvent attaquer la couche d'oxyde.

3.4 Protection par revêtement

Certains métaux ne sont pas passivable, on va donc isoler le métal de la solution aqueuse en déposant une couche protectrice (polymère, isolant fondu, couche d'un autre métal⁴).

C'est par exemple le cas du Fer qui doit être protégé.

Conclusion

On a vu l'influence du pH sur l'oxydation. Les pluies acides (surtout à cause de CO_2) sont un problème majeur en ce qui concerne les infrastructures métalliques.

On a également vu comment protéger les métaux par divers moyens.

⁴(Il faut choisir un métal plus réducteur, pour qu'en cas de rayure de la couche externe serve d'anode sacrificielle. En effet, si on recouvre le fer par un métal moins réducteur comme l'argent, en cas de rayure, c'est le fer qui va se sacrifier et il ne restera que la peinture !)