

LC25 – CORROSION HUMIDE DES MÉTAUX

12 juin 2021

Nicolas Barros & Abel Feuvrier

Oui
MR C

The rusted chains of prison moons
Are shattered by the sun.

King Crimson, In the Court of the Crimson King

Niveau : MP

Commentaires du jury

Bibliographie

- ↗ <https://perso.ens-lyon.fr/nom.prenom>, **les anciens** → Merci le trinome / camille / martos
- ↗ *L'oxydoréduction*, **Sarrazin** → Manips (clous p290, Evans p293)
- ↗ *55 expériences ox-réd*, **Cachau** → Expérience
- ↗ *Chimie tout en un MP PT*, **Fosset** → Beaucoup de blabla et très rigoureux
- ↗ *Chimie MP MP* PT PT**, **Grécias** → Bien plus concis que Fosset.
- ↗ *Poly Electrochimie*, **Thibault Fogeron** →
- ↗ *Poly Electrochimie*, **Martin Vérot** → Faut-il encore le présenter ?

Prérequis

- Diagramme E-pH
- réaction d'oxydo-réduction
- courbe iE
- notion de potentiel mixte

Expériences

- ☞ Anodisation de l'alu (Cachau)
- ☞ Diverses petites manips

Table des matières

1 Aspects théoriques de la corrosion humide des métaux	2
1.1 Définition	2
1.2 Etude thermodynamique : étude de la stabilité dans l'eau	2
2 Etude cinétique : potentiel et courants de corrosion	3
2.1 Corrosion uniforme	3
2.2 Corrosion différentielle	4
2.2.1 a) Corrosion galvanique et contact entre métaux	4
2.2.2 b) Aération différentielle	5
2.3 Facteurs d'influence	5
3 Protection contre la corrosion	6
3.1 Recouvrement	6
3.1.1 Passivation	6
3.1.2 Recouvrement tout bête	6
3.2 Anode sacrificielle	6
3.3 Application d'un courant	6

Lancer l'expérience des clous avant toute chose! Ne pas trop saler la solution.

Introduction

Le fer c'est important¹. 2,4 milliards de tonne produites en 2010, 5 tonnes par seconde consommées par la corrosion², comme sur la figure 1 par exemple.



FIGURE 1 – Silence, on rouille (photo libre de droits)

Comment ça marche ?

1 Aspects théoriques de la corrosion humide des métaux

1.1 Définition

Le mot corrosion vient du latin *corrodere*, lui-même dérivé de *rodere* ronger³. Tout est dit.

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

En bon français : la corrosion est une réaction irréversible qui se produit à l'interface d'un matériau (métal, céramique, polymère,...) et de son environnement, au cours de laquelle le matériau est consommé ou dissous dans une partie de son environnement.

C'est particulièrement important dans le cas du Fer, le métal le plus utilisé dans la vie quotidienne (sous forme d'acier essentiellement). On estime que 3 à 4% du P.I.B. des pays industrialisés est utilisé pour lutter contre la corrosion (remplacement, protection).

Ici on se bornera à la corrosion humide, c'est-à-dire au cas où l'environnement est une solution aqueuse. Un exemple, qu'on va traiter tout au long de la leçon :



On va voir les aspects thermodynamique ET cinétique de ces réactions, parce qu'on sait que les deux sont importants.

1.2 Etude thermodynamique : étude de la stabilité dans l'eau

En solution aqueuse, les oxydants à l'origine de la corrosion sont l'eau -duh- mais également le dioxygène dissout. Les autres solutés peuvent contribuer à accélérer la corrosion.

Trois types de zones sur les diagrammes E-pH :

1. <https://youtu.be/YcuE54E9coI>

2. source CEFRAFOR

3. source Larousse.fr

- Zone d'immunité : le métal est sous forme solide stable dans l'eau. Tout va bien.
- Zone de passivation : la forme stable est un oxyde métallique solide. On y reviendra.
- Zone de corrosion : la forme stable est un ion solvaté par l'eau. C'est la Bérézina.

Pour savoir ce qui se passe (au moins du point de vue de la thermodynamique), on peut superposer ces diagrammes avec celui de la flotte, comme sur la figure 2. Commenter rapidement les différents domaines. On peut rappeler vite fait les couples de l'eau : $2H^+ + 2e^- = H_2$ et $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$.

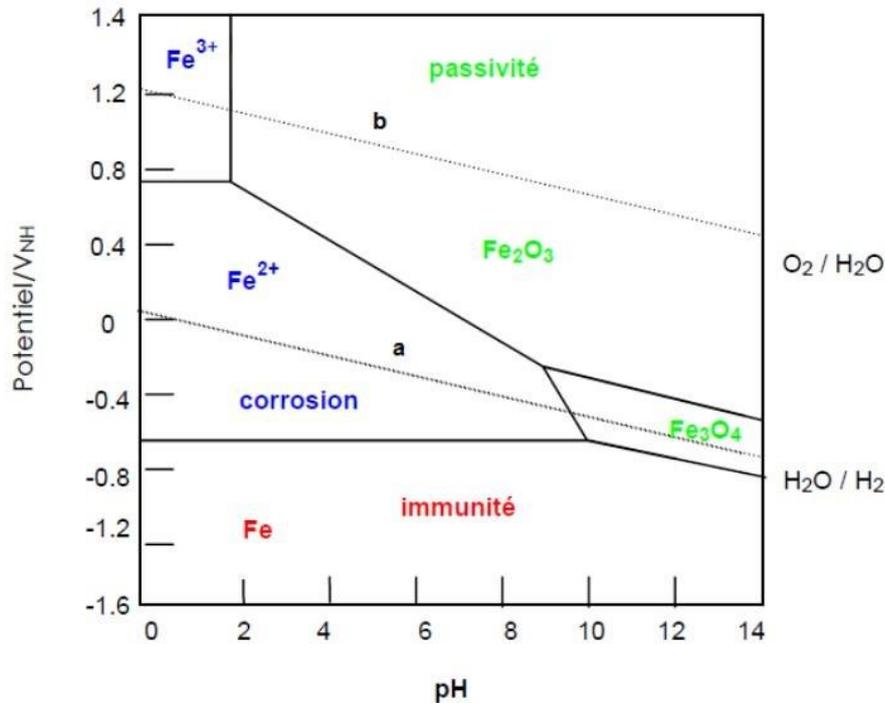


FIGURE 2 – Diagramme E-pH du fer (et de l'eau en pointillés)

La corrosion est en général un phénomène lent, on utilise généralement comme convention de tracé un seuil de $C = 10^{-6} mol.L^{-1}$. On peut également noter qu'on se place à $25^\circ C$, et à cette concentration et température FeO n'est pas stable en milieu basique, on assiste donc à la dismutation de Fe^{2+} . Où est la rouille ? C'est un mélange complexe d'oxyde et d'hydroxydes de Fer II et III.

Insister sur le fait que le pH joue un rôle ! On peut balancer du fer dans l'acide si on veut, c'est rigolo ça fait pschit, ça réveille le jury.

On peut surtout rappeler que la thermodynamique ne suffit pas pour conclure sur la réalité des transformations et qu'il faut regarder les courbes $i-E$.

2 Etude cinétique : potentiel et courants de corrosion

2.1 Corrosion uniforme

On parle de corrosion uniforme quand le métal et l'environnement (typiquement fer et eau) sont homogènes. Cela suppose une homogénéité parfaite du métal. Il y a alors des échanges électroniques à la surface du métal mais il n'y a a priori pas de circulation d'électrons au sein du métal.

Le métal est oxydé, l'eau est réduite, **au même endroit**. Sur une courbe $i-E$, on se retrouve dans la situation de la figure 3.

Le point de fonctionnement est défini à l'équilibre, donc :

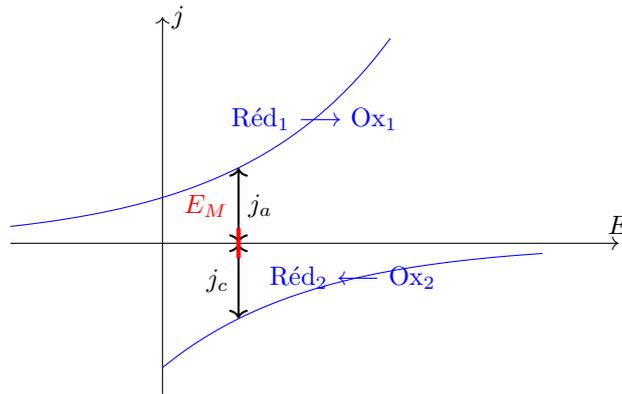


FIGURE 3 – Exemples de courbes i-E décrivant la corrosion d'un métal

- Les deux couples sont au même potentiel : on l'appelle **potentiel de corrosion**.
- L'intensité totale $j = j_a + j_c$ est nulle, donc $|j_a| = |j_c|$: on appelle cette intensité l'**intensité de corrosion**.

Et comme on le sait, cette intensité de corrosion peut être liée à la quantité de matière perdue ξ par $\Delta q = \int i dt = nF\xi$. On observe donc bien une réaction qui consomme notre métal.

Remarque : en milieu neutre ou basique, la corrosion uniforme s'arrête vite par blocage cinétique et/ou passivation.

Plus le potentiel standard du couple associé au métal est faible, plus il se fera corrodé. Typiquement, Aluminium Zinc et Fer prennent cher, Cuivre et plus peuvent tenir. On appelle un métal "noble" s'il résiste à la corrosion, attention c'est une caractéristique en fait cinétique.

2.2 Corrosion différentielle

On parle de corrosion différentielle quand la corrosion n'est pas uniforme, c'est-à-dire que le métal ou l'environnement présente des inhomogénéités. Il se forme alors des micropiles de corrosion : la zone de corrosion est la zone d'oxydation anodique.

Ces hétérogénéités peuvent être de plein de natures différentes : gradient de concentration, de température, usinage du métal...

2.2.1 a) Corrosion galvanique et contact entre métaux

Première possibilité : la corrosion galvanique. On met en contact un métal avec un autre. Seul l'un des deux est oxydé. La mise en contact des deux métaux en solution aqueuse se traduit toujours par une corrosion plus importante du métal le moins noble avec une cinétique accrue par rapport au cas où il serait seul en solution.



Accès au courant de corrosion par les diagrammes d'Evans

🔗 Explication poly fogeron p63, manip Cachau redox ☹ 3-4 min
p271 / poly TP Corrosion I.B.

Matériel : ECS, lames Zinc et Fer, becher 250mL, agitateur+barreau, 2 mV et 1 mA, une belle résistance variable, regressi, NaCl 3% , HCl venger,

En avance : préparer la solution de sel, acidifier -mollo sur l'acide, vérifier avec papier pH mais ça marchera quand même-, mettre sous agitation. Lunette Gant. Rajouter un point en live.

Le point tricky c'est le passage en log sur l'intensité. En fait diminuer R, c'est se rapprocher asymptotiquement de la situation de court-circuit, où on mettrait les 2 électrodes au même potentiel-mais là on peut pas mesurer le courant directement. Donc on cherche l'intersection entre les deux droites, qui doit correspondre au court circuit. On fait passer le passage au log comme un artifice pour trouver cette intersection, parce que fiter une intersection d'exponentielles à l'oeil c'est coton. On en sort i.

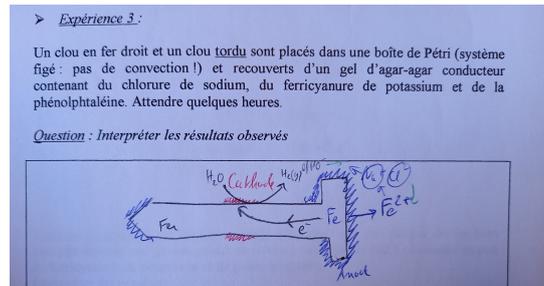
2.2.2 b) Aération différentielle

Dans ce cas, l'oxydation et la réduction peuvent se faire à des endroits différents du même métal. Là on présente l'expérience des clous dans l'agar-agar avec phénolphtaléine et ferrocyanure⁴, on explique ce qui se passe et on montre que pour le clou courbé, chaque partie a son rôle.

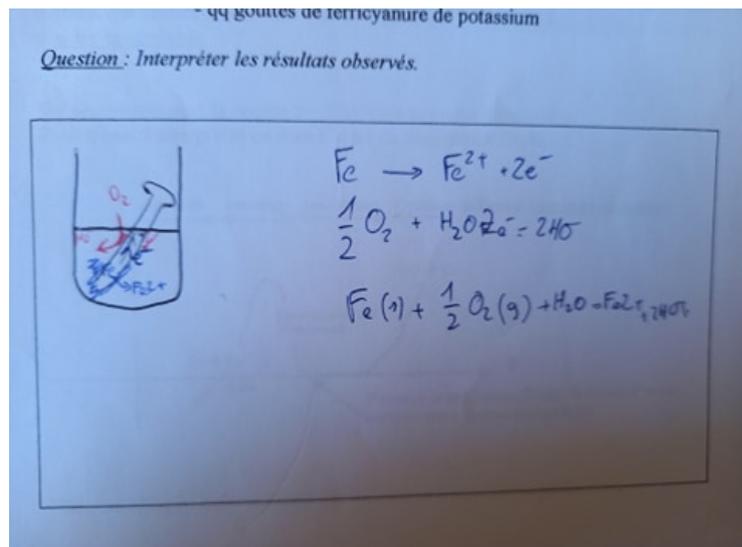
Clous! Sarazin p290, on peut rajouter un clou entouré d'un fil de zinc pour l'anode sacrificielle qui arrive bientôt

Interprétation :

- Clou tordu : les contraintes mécaniques locales -zones d'érouissage- créent une micropile :



- Micropile d'évans, corrosion différentielle-> clou un peu en biais dans l'agar agar signifie une oxydation inhomogène, comme un bateau plus ou moins immergé.



↓ Y a H^+ dans les équations : le pH a une influence. Et c'est pas le seul.

2.3 Facteurs d'influence

C'est pas ce qui manque, et si on a le temps on peut faire une petite manip pour les illustrer tous (entre parenthèses) :

- les oxydants présents (eau, dioxygène dissous)
- l'hétérogénéité de la solution (température, concentration des ions, de O_2 dissout.
- le pH est important, comme on l'a déjà vu avec les diagrammes E-pH (plaque de fer dans de l'eau, puis dans de l'acide : la réaction est achement plus violente) ;
- le métal qu'on utilise, sans surprise non plus (fer dans l'acide, pschit ; plomb dans l'acide, pas pschit⁵) ; mais

4. Mentionner que c'est quand même une solution aqueuse, on est bien dans le thème de la leçon !

5. même si thermodynamiquement pschit

également l'hétérogénéité de sa composition (contact avec un autre métal, alliage, impureté), les contraintes unies (écrouissage), surface (rayure), température.

- la salinité de la solution, et plus généralement sa concentration en ions, augmente sa conductivité, donc facilite les réactions d'oxydoréductions, donc la corrosion (on prépare deux solutions acides avec du ferrocyanure et on en sale une, on plonge des plaques de fer pendant une durée égale : la salée se colore plus que l'autre).

↓
Donc on a un phénomène bien relou, avec plein de trucs à prendre en compte. Comment on s'en protège ?

3 Protection contre la corrosion

3.1 Recouvrement

3.1.1 Passivation

Certains métaux se protègent tout seuls : c'est la passivation dont on parlait en intro. Par exemple, l'aluminium, comme on va le voir dans une petite expérience.



Passivation de l'aluminium

↗ Cachau ou Sarazin ?

⊖ ça va

On prend deux plaques d'alu. On en "traite" une pour lui enlever sa couche de passivation. On plonge les deux dans une solution d'éosine : elles se colorent. On les plonge dans de l'acide, ou un truc dans le genre je sais plus : y en a une qui se décolore et pas l'autre. Faudra revoir l'interprétation mais en gros y en a une qui était bien protégée et l'autre on lui a cassé la margoulette

Thermodynamiquement, ces éléments sont donc stables dans l'eau : on parle de passivation, de couche de passivation. Sur les courbes i-E, ça fait des falaises.

3.1.2 Recouvrement tout bête

Mais tous les métaux n'ont pas cette chance : certains se font juste bolosser. Dans ce cas, on peut mettre un métal qui se corrode pas pour protéger celui qui se corrode, comme une peinture. C'est bien, c'est joli (on utilise par exemple le chrome pour certaines voitures), mais dès qu'il y a un trou c'est fini, l'eau s'engouffre et bouffe tout. Il faudrait plus fiable. (et surtout il faudrait des images pour ce point)

3.2 Anode sacrificielle

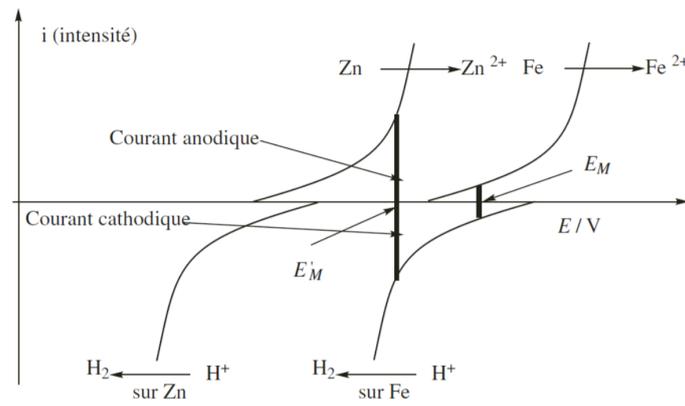
Il suffit de positionner des petites plaques (anodes) de zinc sur une pièce métallique pour que ce dernier se fasse oxydé à la place.

La petite expérience qui met bien (fer et zinc dans l'acide, disjoints puis reliés par un fil, ou alors encore un clou selon le temps qui reste), la petite courbe i-E qui met bien (figure 4), la petite image de paquebot peut-être pour faire écho au bateau rouillé de l'intro ?

3.3 Application d'un courant

Si on a le temps, exposer le principe et c'est déjà pas mal (Sarazin p296 à peu près).

Protection cathodique à potentiel imposé : par un circuit extérieur, on impose au fer un potentiel qui le maintient dans sa zone d'immunité. C'est utilisé notamment pour les canalisations en fonte enterrées ou des bateaux

FIGURE 4 – Courbes i - E avec et sans anode sacrificielle

Conclusion

La corrosion est très importante dans l'industrie, c'est un phénomène riche et difficile à contrer⁶, mais des solutions existent. Je vois pas trop vers où ouvrir, on est un peu au bout de l'électrochimie... Vers la chimie des solutions? On peut se servir de la corrosion pour extraire des métaux, c'est sympa et ça fait full cycle again?

6. Can't sip the second principe