
LP25 : CORROSION HUMIDE DES MÉTAUX

Niveau

CPGE

Pré-requis

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

Programme

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>9.1. Approche qualitative de la cinétique électrochimique</p> <p>Surtension.</p> <p>Allure des courbes courant-potentiel (intensité ou densité de courant) :</p> <ul style="list-style-type: none"> - systèmes rapides et systèmes lents ; - nature de l'électrode ; - courant limite de diffusion ; - vagues successives ; - mur du solvant. 	<p>Décrire le montage à trois électrodes permettant de mesurer une surtension.</p> <p>Associer vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.</p> <p>Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel.</p> <p>Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.</p> <p>À partir de relevés expérimentaux, associer l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif et à la surface immergée de l'électrode.</p> <p>Donner l'allure qualitative de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données de potentiels standard, concentrations et surtensions de « seuil ».</p> <p>Mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes courant-potentiel.</p>

Bibliographie

- Fosset Chimie tout en un PSI
- Frajman Chimi MP PT
- Liens libre d'accès donné par Wang : Cour d'électrochimie Etienne Thibierge, TP d'électrochimie Etienne Thibierge, cours PT, Corrosion Frederic Legrand

Expériences

- tout plein

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

Table des matières

1	Présentation de la corrosion	2
1.1	Définition et observations	2
1.2	Aspect thermodynamique	3
1.3	Aspect cinétique	5
2	Observations expérimentales ?	6
2.1	Corrosion uniforme	6
2.2	Corrosion différentielle	6
3	Protection	7
3.1	Protection par revêtement	7
3.2	Passivation	7
3.3	Protection cathodique	7
3.3.1	Anode sacrificielle	7
3.3.2	Protection par application d'un courant	8
4	Annexe	9

Introduction

La corrosion on en voit souvent, notamment sur les bateaux. Dans l'industrie les pertes liées à la corrosion représentaient 3.6% du produit intérieur brut mondial en 2013 (d'après wiki qui cite International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study).

Dans la vie courante on observe de la corrosion sur les métaux comme sur des clous, de la tôle, des statues, ou les coques des bateaux.

1 Présentation de la corrosion

1.1 Définition et observations

Définition : corrosion IUPAC Goldbook : 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. Souvent, c'est l'oxydation d'un métal en cations métalliques par réaction avec des espèces chimiques naturellement présentes dans l'environnement ("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. Often, but not necessarily, corrosion results in effects detrimental to

the usage of the material considered. Exclusively physical or mechanical processes such as melting or evaporation, abrasion or mechanical fracture are not included in the term corrosion."

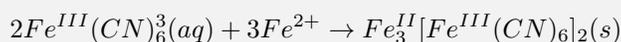
On différencie également corrosion sèche de corrosion humide : la corrosion humide met en jeu la présence d'eau. Soit le matériau oxydé est immergé, soit il est en contact avec une atmosphère humide. Dans le cas de la corrosion sèche, l'espèce oxydante n'est pas aqueuse : ça peut être O_2 . On ne considérera que la corrosion humide, *et nous nous cantonnerons au cas du fer, métal le plus utilisé aujourd'hui dans le monde (2.4 GTonnes produites en 2010).*

1.2 Aspect thermodynamique

Les diagrammes E-pH nous permettent de visualiser efficacement les propriétés thermodynamiques des espèces et de les comparer aux propriétés du milieu dans lequel ils sont immergés. Ces diagrammes facilitent la lecture car 2 espèces ayant des domaines disjoints ne peuvent être stables simultanément.

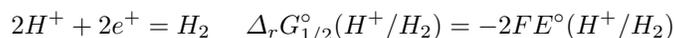
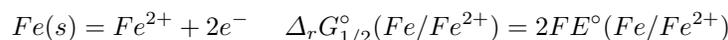
On s'intéresse ici au cas de l'eau comme milieu humide pour notre corrosion. Quand on va tracer ce qu'on va tracer ce qu'on appelle pour simplifier le diagramme E-pH de l'eau, on réalise en fait les droites caractéristique des deux couples suivant : H^+/H_2 et O_2/H_2O

Corrosion du fer en milieux acide : (Cachau "Des expériences de la famille Réd-Ox page(166))
 Dans un tube à essai HCl et Clou. On met en plus une solution de ferricyanure (hexacyanoferrate (III) de potassium) pour révéler la présence d'ions Fer (II).

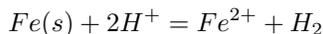


On observe la formation d'un précipité bleu (Bleu de Turnbull) si il y a présence de Fer(II), qui vire au vert si il y a du Fer(III) (Vert de Berlin)

Prenons l'exemple du fer : La superposition des diagrammes du fer et de l'eau nous montre que l'eau et le Fer ont des domaines disjoint. On se place en milieu acide. On écrit les demis équations red ox :



On a donc l'équation bilan :



La constante de réaction d'écrit avec $E^\circ(Fe/Fe^{2+}) = 0,44V$ et $E^\circ(H^+/H_2) = 0V$:

$$K^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-2F(E^\circ(Fe/Fe^{2+}) - E^\circ(H^+/H_2))}{RT}\right) = 7.8 \times 10^{14}$$

La réaction est donc favorisé thermodynamiquement.

En général quand dans le quotidien nous sommes confronté à de la rouille pour le fer, ce n'est pas du Fe^{2+} mais il y a formation d'oxyde de fer tel que le $Fe(OH)_3(s)$ ou $Fe(OH)_2(s)$ qui forment ensuite de $Fe_2O_3(s)$.

Il est à noter que dans la plupart des cas (sauf dans des condition de laboratoire), de l'oxygène est dissous dans l'eau, donc il est important de le prendre en compte. En effet seul les métaux nobles (comme l'or ou le platine) résiste à la corrosion vis à vis de l'oxydant oxygène.

Dans le diagramme du métal, on distingue 3 zones :

- La zone d'immunité : zone dans laquelle le métal est solide sous sa forme pure.
- La zone de corrosion : zone dans laquelle le métal est sous une forme ionique, en solution dans l'eau. C'est une zone à éviter si on veut faire des constructions solides.
- Zone de passivation : zone dans laquelle le métal est sous forme d'oxyde métallique.

Transition : Lorsqu'on plonge $Fe_{(s)}$ dans l'eau à $pH \geq 8$, on devrait avoir un dégagement gazeux ; ce n'est pas le cas (*à tester!*). On n'a pas pris en compte les aspects cinétiques de la réaction.

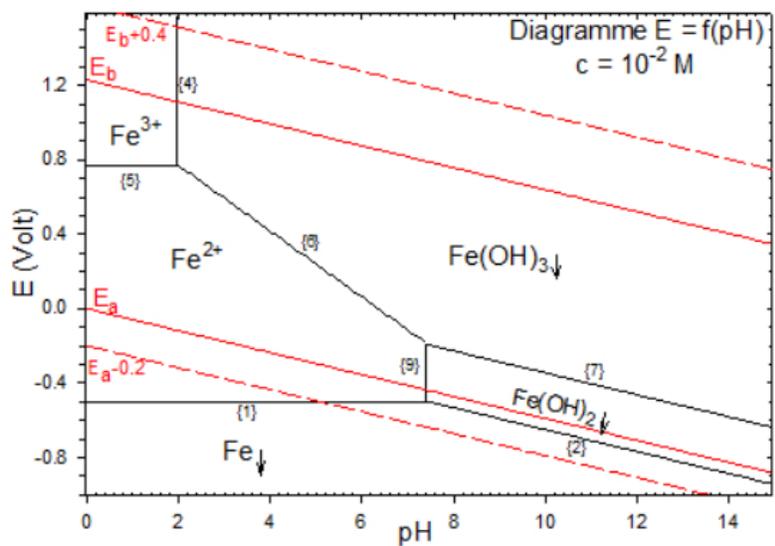


FIGURE 1 – Diagramme E - pH de l'eau et du fer superposés.

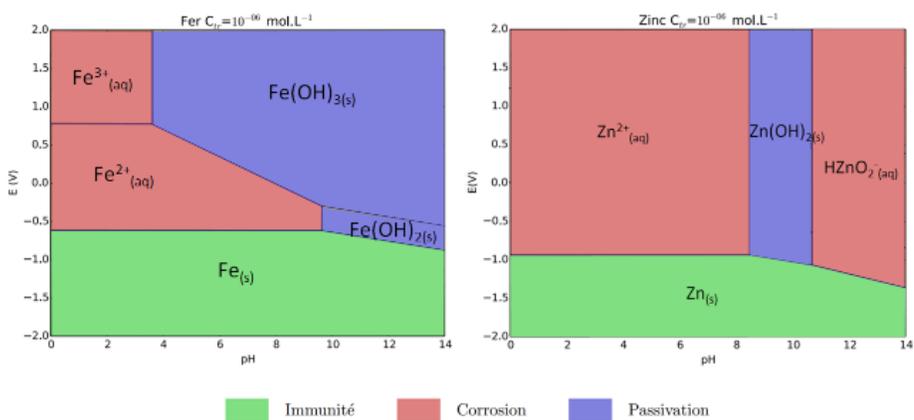


FIGURE 2

1.3 Aspect cinétique

Il ne suffit pas de s'intéresser à la thermodynamique d'une réaction pour la comprendre totalement. En effet, si la corrosion était pour le fer très lente (de l'ordre du millénaire) alors cela ne poserait pas un si gros problème à l'industrie.

Pour la cinétique, on va utiliser des courbes intensité potentiels. Elles nous indiquent la vitesse de réaction car le courant est lié au nombre de charges échangé et donc à l'avancement de la réaction.

Tout d'abord, un métal, placé dans un électrolyte (ici l'eau) constitue un électrode. Le potentiel de cette électrode à courant nul est appelé potentiel de corrosion ou potentiel mixte.

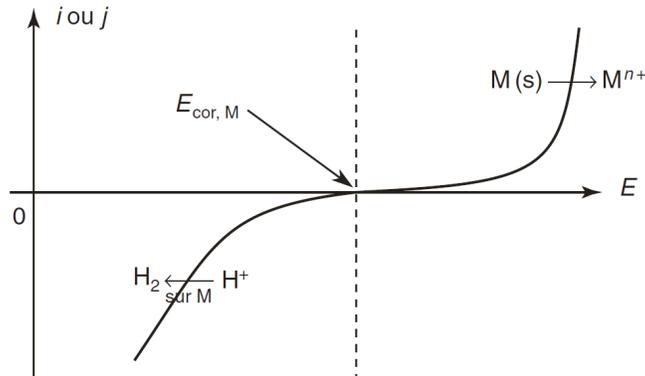


FIGURE 3 – Courbe ie Fer (source Frajman)

Cependant, bien que le courant total soit nul, il y a sur le métal des zones d'oxydation et de réduction. On peut alors tracer sur un diagramme les parties anodique et cathodiques seuls. On a alors le potentiel de corrosion qui correspond au potentiel où les courants anodique et cathodiques sont égaux.

Pour le fer, on observe que la cinétique est en accord avec la thermodynamique. En effet, on remarque que la courbe d'oxydation du fer est à gauche de celle de réduction de l'eau sur le fer. Ainsi, il va y avoir corrosion.

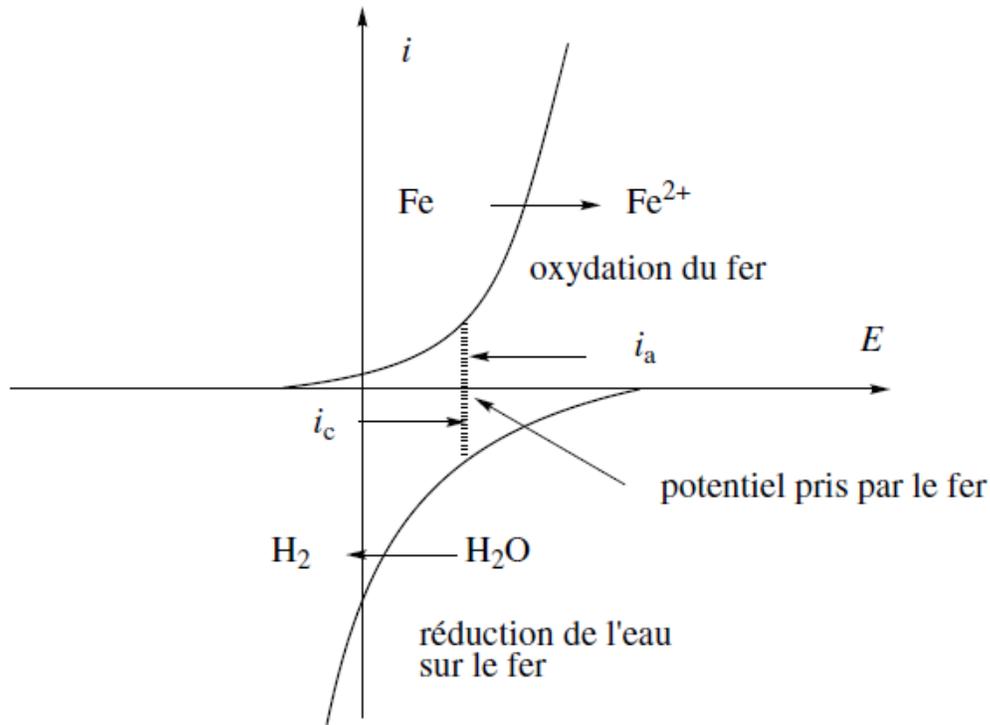


FIGURE 4 – Courbe ie Fer (source Fosset) problème : il y a pas de valeurs et c'est le couple H^+/H_2 et pas H_2O/H_2

Le courant de corrosion nous permet de définir une vitesse de corrosion en $\text{mol.m}^{-2}\text{s}^{-1}$:

$$v_{cor} = \frac{i_{corr}}{nFS}$$

Cependant ce n'est pas le cas pour tous les métaux. Pour le cas du Plomb par exemple.

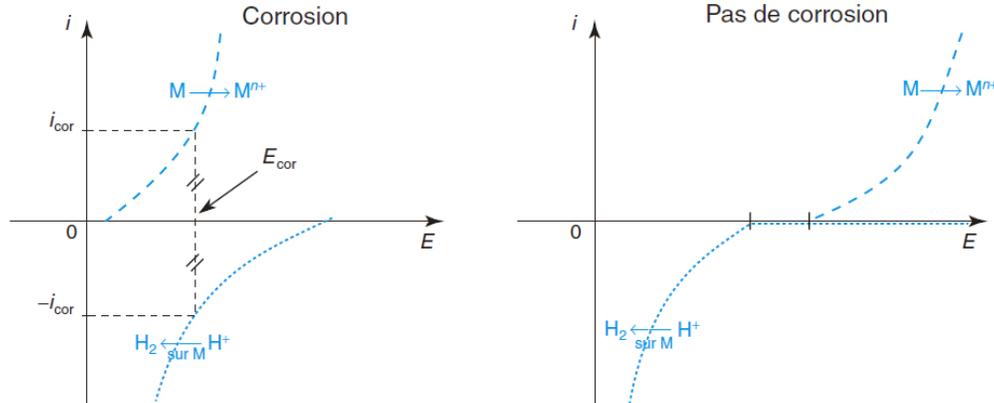


FIGURE 5 – Courbe i_e (source Frajman)

2 Observations expérimentales ?

2.1 Corrosion uniforme

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... C'est assez rare en pratique.

Facteur aggravant la corrosion uniforme

— Aération (présence de dioxygène dans l'eau). On peut la reconnaître car il n'y a pas de dégagement de H_2

2.2 Corrosion différentielle

La corrosion différentielle est une corrosion inhomogène, localisée. Elle est due à une hétérogénéité des conditions d'oxydation. Par exemple, une surface lisse est 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).

Importance de l'hétérogénéité des matériaux :

Sarrazin p. 287. On met du fer dans de l'eau acidifiée et du zinc dans de l'eau acidifiée, dans 2 béchers différents. On observe un dégagement gazeux dans les 2 béchers. On relie les béchers par un pont salin (ou on rassemble le zinc et le fer dans le même bécher). La corrosion du fer est diminuée (en théorie stopée mais dans mes souvenirs ça marche pas à 100 %). On parle de corrosion galvanique car elle se fait avec de faibles courants.

Il y a aussi toujours dans les boîtes de pétrie en mettant un clou entouré de cuivre (ça fait peut être sortir un truc de moins pour le jour J).

Importance de la contrainte mécanique :

Sarrazin p. 290. On tord un clou que l'on plonge dans du gel d'agar-agar avec phénolphtaléine (mise en évidence des ions HO^-). On observe une couleur verte dans les zones d'oxydation. L'oxydation est plus forte dans les zones "tordues" (là où on a plié le clou et vers la tête).

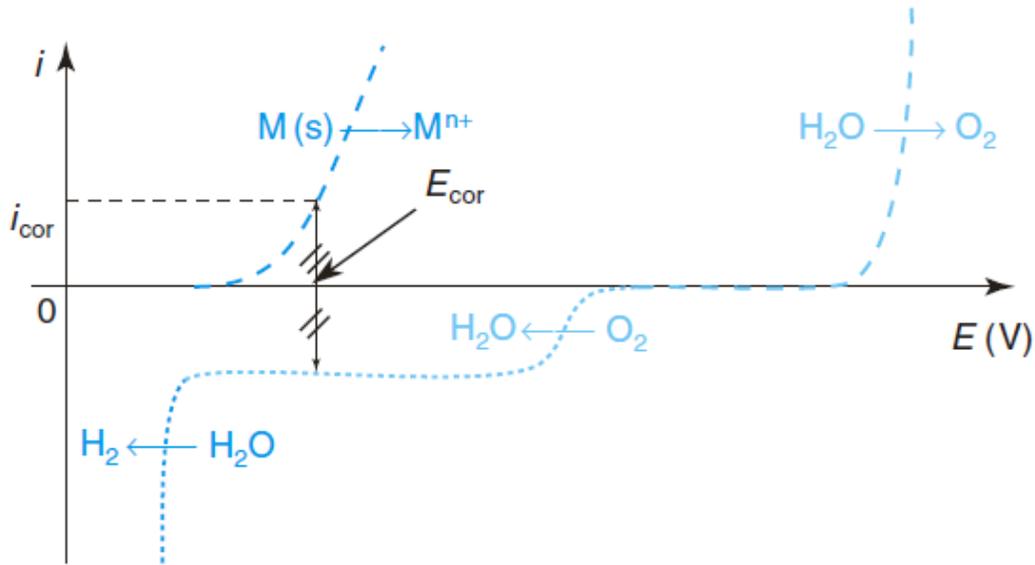


FIGURE 6 – Courbe i_e aération, on peut même prendre le cas (en le faisant au tableau, où il y aurait pu y avoir sans aération, corrosion mais que la présence d' O_2 est beaucoup plus efficace (source Frajman)

— Anions complexant : Exemple des ions Cl^- dans l'eau : Le Fe^{2+} est complexé en $FeCl_2$, ce qui augmente la corrosion : $FeCl_2 + 2e^- = Fe + 2Cl^-$ on a $E^\circ(FeCl_2/Fe) < E^\circ(Fe^{2+}/Fe)$

3 Protection

On comprend que la protection des métaux face à l'oxydation est un enjeu important. Si on ne fait rien, la tour Eiffel s'écroule et les bateaux coulent.

3.1 Protection par revêtement

Il s'agit de recouvrir le métal d'une couche protectrice isolant le matériau du dioxygène de l'air. Plusieurs possibilités :

- On utilise de la peinture (exemple : tour Eiffel repeinte tous les 7 ans. On peut aussi recouvrir d'un film d'huile, dans laquelle O_2 n'est pas soluble.
- 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.
- Chromage : On recouvre les pièces en acier d'oxyde de chrome qui ne se corrodent pas (cinétique lente et passivation pour $pH > 5$. Problème : la moindre rayure laisse le fer apparent, qui joue alors le rôle d'anode sacrificielle pour le chrome.

3.2 Passivation

La passivation est une forme de revêtement un peu particulière : il se forme une couche d'oxyde à la surface du métal, le protégeant de l'oxydation. Cette couche d'oxyde doit être imperméable (ex : acier inoxydable).

Passivation de l'aluminium JFLM1 p. 184 (non)

3.3 Protection cathodique

3.3.1 Anode sacrificielle

Le principe est d'utiliser un métal au potentiel inférieur au potentiel du métal que l'on veut protéger. Pour comprendre, il faut superposer les courbes I-E.

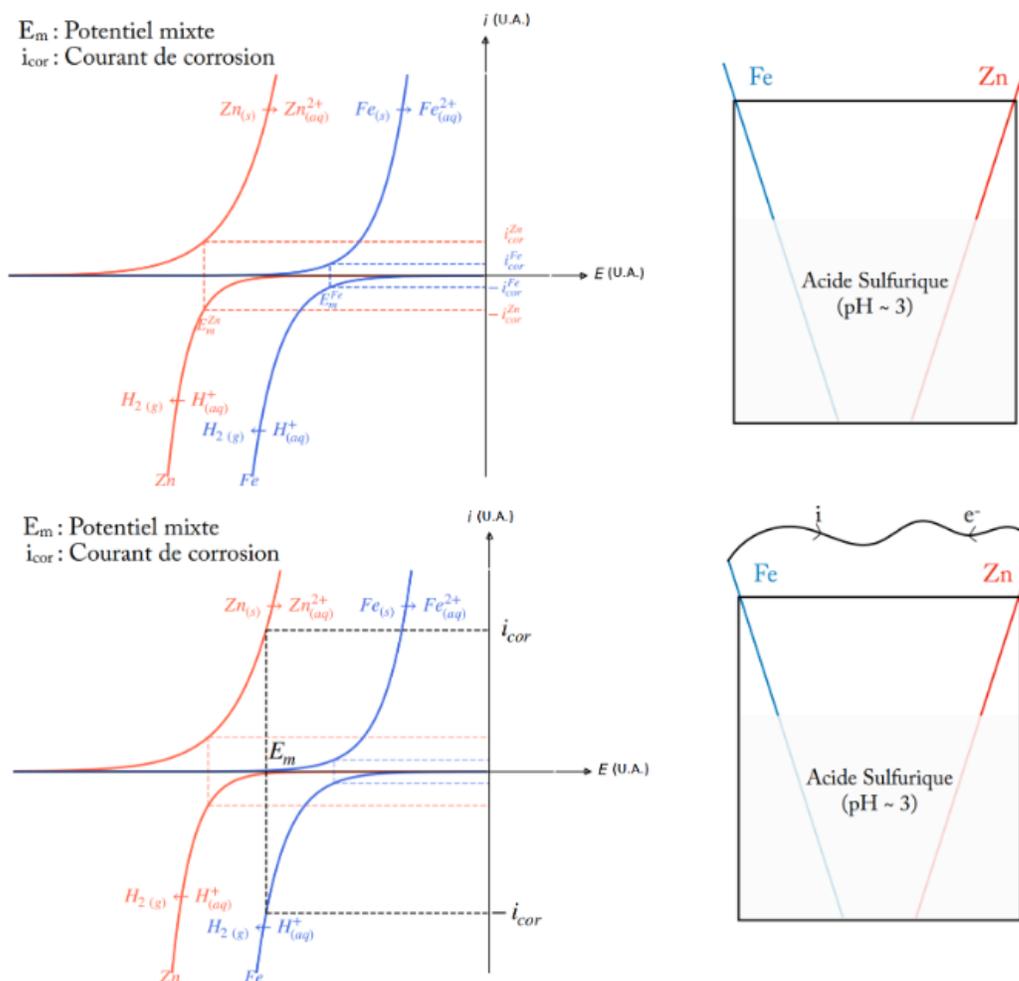


FIGURE 7 – Procédé d'anode sacrificielle

Exemple avec la protection du fer par le zinc.

Anode sacrificielle Diagramme d'Evans, page 271 Cachau red/ox
 On consomme le zinc au lieu du fer. On parle donc d'anode sacrificielle (voir compte rendu de TP)

Les limitations de cette méthode sont que la protection n'est pas infinie : il faut renouveler régulièrement le métal protecteur. Et ça coûte cher. En pratique, c'est utilisé pour protéger les coques des bateaux.

3.3.2 Protection par application d'un courant

En appliquant une tension au métal à protéger, on l'amène dans une zone d'immunité. C'est une protection par courant imposé. Un contre-électrode joue le rôle d'anode. C'est utilisé pour les structures immergées et enterrées (les canalisations par exemple). Les canalisations sont à protéger des sources extérieures d'oxydation (eau dans la terre), mais aussi intérieures : les bactéries dans l'eau peuvent être à l'origine de taux d'oxygènes différents.

Avec 2 clous dans l'agar-agar, on impose une différence de potentiel entre les 2 avec une pile 1,5V. L'un des 2 s'oxyde.

Problème : il faut appliquer un courant, ça coûte de l'énergie...

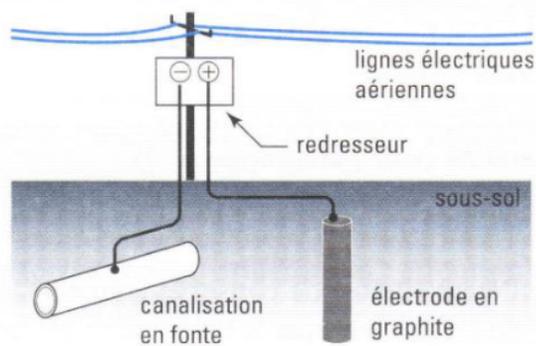


FIGURE 8 – source : http://mariepierrot.free.fr/lycee/crsadoc/coursRecup_corrosion.pdf

Conclusion

On a vu les divers aspects de la corrosion humide : des principes de base à comment s'en prémunir. C'est un phénomène naturel, c'est pourquoi il est omniprésent. Il contient à la fois des aspects thermodynamiques et cinétiques. Si on sait se prémunir de l'oxydation, on a vu qu'il n'était pas anodin de protéger les métaux contre la corrosion : le prix est élevé (près de 40 % de la production française de Zinc sert à protéger des métaux de l'oxydation). Cela en fait donc un enjeu majeur de l'industrie actuelle.

4 Annexe

Autre manipulation : Diagramme d'Evans, page 271 Cachau red/ox