

①

## CORROSION

élément imposé: Nettoie en œuvre un protocole illustrant les phénomènes de corrosion et de protection.

nitram: classe PT (2<sup>ème</sup> année de prépa).

péréquis:

- réactions d'oxydoréduction
- diagrammes potentiel - pH
- courbes intensité - potentiel

Intro: La corrosion est un phénomène mettant en jeu des réactions d'oxydoréduction et qui altèrent les matériaux.

### DIAPORATEAU

Chaque année, des millions d'euros sont dépensés pour la combattre et protéger les matériaux.

On va d'abord s'intéresser au phénomène de corrosion, aux facteurs qui l'entraînent puis on va s'intéresser aux techniques mises en œuvre pour protéger le fer.

exp introductive: 3 tubes à essai (à faire en préparation)

tube 1: clu seul



→ rien ne s'est produit

tube 2: clu + eau distillée



→ apparition raville

tube 3: clu + NaCl



→ apparition raville + rapide

Si jamais la corrosion n'a pas eu le temps de s'établir, montrer une diapo du résultat que l'on devrait obtenir (on pourra commenter la cinétique dans la partie II(4)).

## (I) ÉTUDE GÉNÉRALE

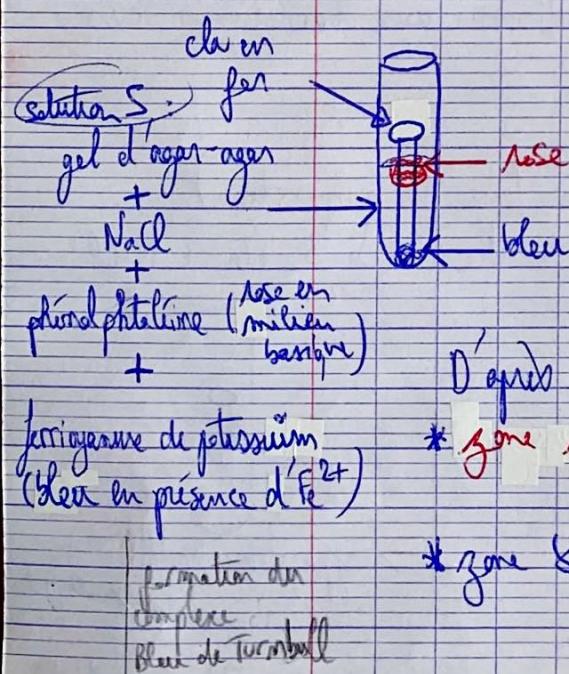
### 1) Définition et facteurs de corrosion

- La corrosion correspond à l'oxydation d'un métal:  $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$
- Celle-ci est favorisée par l'eau (on parle de corrosion humide), le dioxygène et elle est même accélérée en présence d'ions dans la solution agressive. ( $\rightarrow$  revenir sur l'expérience introductive si elle a fonctionné).

### 2) Réactions

- Il existe différents types de corrosion:
  - la corrosion uniforme où toute la pièce métallique est corrodée mais elle est peu observée car elle suppose que la pièce métallique ne possède pas d'aspects.
  - la corrosion différentielle où la pièce métallique est attaquée par endroits.

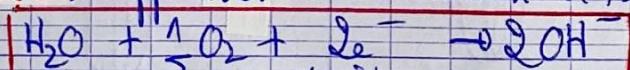
Exp: l'aération différentielle



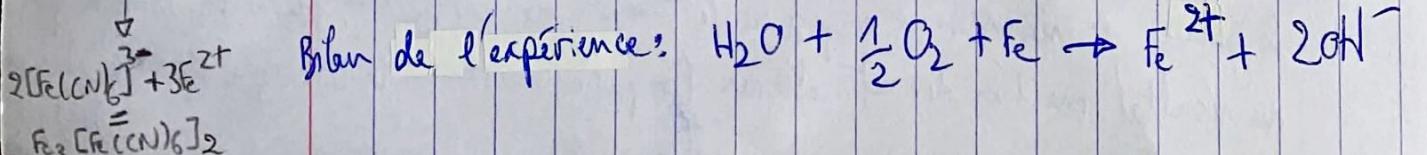
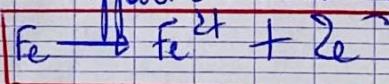
Comme vu précédemment, l'air est un facteur de corrosion. L'aération différentielle repose sur une différence de concentration en  $\text{O}_2$  dans la solution. Il y a d'avantage d' $\text{O}_2$  à l'interface air / liquide.

D'après l'expérience, on en déduit que dans:

\* zone rose: appariition d' $\text{OH}^-$  due à la réduction d' $\text{O}_2$



\* zone bleue: appariition d' $\text{Fe}^{2+}$  due à l'oxydation du fer



- C'est bien une situation de corrosion différentielle : la zone la moins aérée du clou est attaquée.

### DIAPO GOUTTE D'EVANS

autre exemple : la goutte d'Evans (zone centrale moins aérée donc attaquée préférentiellement).

Alors pourquoi le fer réagit avec l' $O_2$  et  $H_2O$  ?  
 → considération thermodynamique

### 3) Aspect thermodynamique

- Comme cela a été vu en 1<sup>re</sup> année de CPGE, on peut prévoir une réaction entre 2 espèces en superposant leur diagramme potentiel-pH.

### DIAPO DIAG E-PH FER + FAU.

- Les domaines de prédominance du fer et d' $H_2O$  sont disjoints (parce que  $O_2$ ) donc ils réagissent préférentiellement. C'est ce qui a été dans les expériences précédentes.
- On définit différents domaines sur le diagramme.

### DIAPO DIAG E-PH FER + DOMAINE

\* domaine d'immunité : métal non attaqué.

\* domaine de corrosion : métal attaqué donc prône des formes oxydées.

\* domaine de passivation : métal attaqué mais transformé en <sup>hydro</sup>oxyde protecteur.

\* Définition passivation : l'oxydation du métal forme une couche d'oxyde plus ou moins protectrice car elle empêche le contact entre le métal et le milieu oxydant.

- Très bien, on comprend pourquoi l'eau et l'or réagissent avec le fer, mais pq cela prend du temps ?  
→ considération cinétique.

#### 4) Aspect cinétique

- Les courbes  $i-E$  permettent de tenir compte de la vitesse des réactions. (En effet :  $j = nFE/n$  avec  $n$  le nombre d'électrons échangés,  $F$  la constante de Faraday et  $j$  la densité de courant).

#### DIAPORAMA i-E OXYGÉATION DU FER

On repère le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  et l'intensité de corrosion  $i_{corr}$  directement reliée à la vitesse de corrosion. Plus  $i_{corr}$  est élevé, plus la corrosion est rapide.

(D'ailleurs, le courant global est nul :  $i = i_a + i_c = 0$  d'où  $i_a = -i_c$ )

(9)

## II) PROTECTIONS CONTRE LA CORROSION.

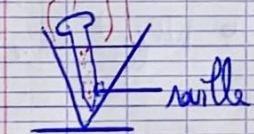
### 1) Par passivation

- Revenons sur la passivation introduite précédemment :

exp: passivation du fer. 2 verres à pied

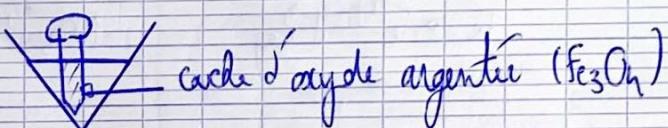
étape 1: clou dans  $\text{HNO}_3$  diluée

repassé  
rasse d' $\text{NO}_2$



→ clou atteigné

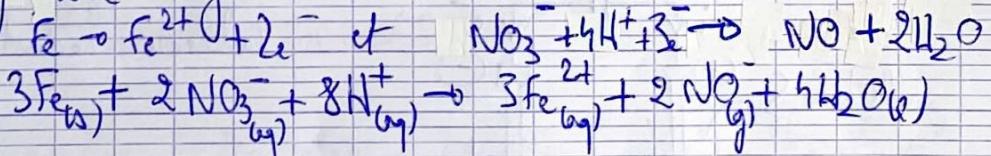
↓ lunette + gants + bouteille  
étape 2: même clou rincé à l'eau dans  $\text{HNO}_3$  concentré



→ clou passivé et protégé de la corrosion.

Si on replonge le clou passivé dans l' $\text{HNO}_3$  dilué, rien ne se passe !

\* étape 1: oxydation du fer en  $\text{Fe}^{2+}$  et réduction de l'air nitrate :



\* étape 2: passivation du fer.

D'APRÈS GURBEC DE PASSIVATION DU FER

On se déplace de la gauche vers la droite : le courant augmente avec le potentiel : l'oxydation du fer a lieu. à partir d' $E_{\text{pass}}$ , le courant diminue brutalement et devient constant.  $E_{\text{pass}}$  est appelé potentiel de Flade.

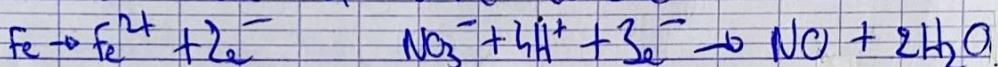
- La couche d'oxyde formée empêche l'oxydation du métal d'avant la chute brusque du courant.

autres passivations: aluminium (couche d'oxyde appelée alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dans les milieux neutres, chlorés

\* Étape 3: dépassivation en réalisant un contact électrique avec un fil de cuivre et vapeur gazeuse émanant du verre à pied.

Le potentiel du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  est inférieur à celui de  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .  
Le fer est plus réducteur que le cuivre et sera donc oxydé en priorité.

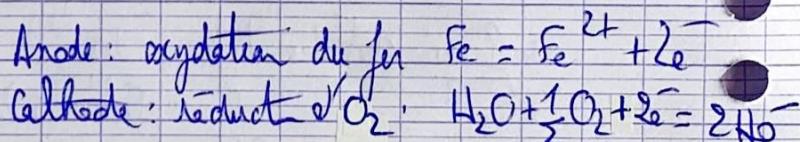
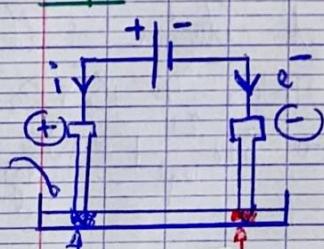
Fer: Anode et Cuivre: Cathode



## 2) Par courant imposé

- On peut également forcer l'électrode de fer à devenir une cathode (en parle de protection anodique).

exp:



solution S

Pg.

L'application d'une tension au métal à protéger permet de l'amener dans sa zone d'immunité (zone avant la passivation)

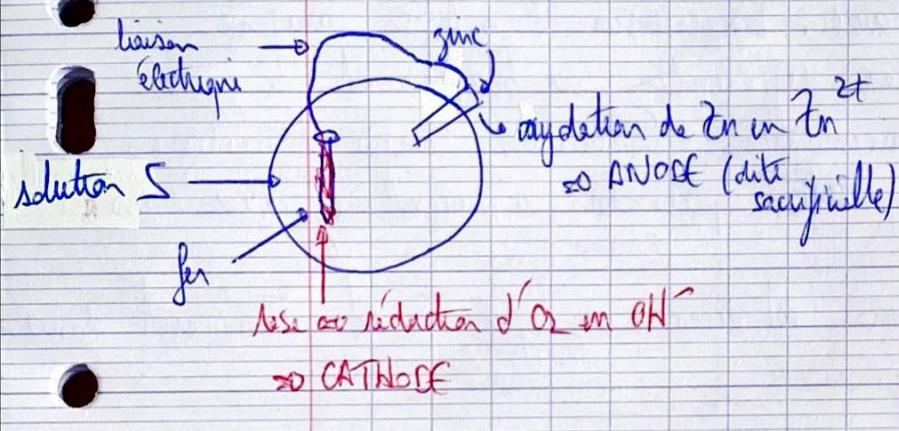
ex: technique utilisée dans les canalisations.

### 3) Par anode sacrificielle

- L'idée ici est d'associer le fer que l'on veut protéger à un métal plus réducteur qui va s'oxyder à la place du fer.

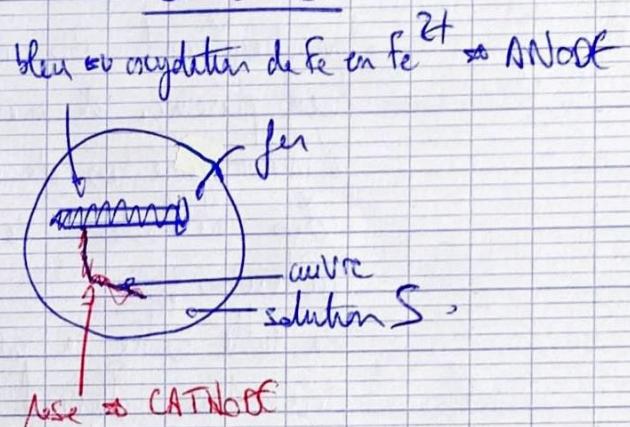
exp: Anode sacrificielle ; 2 boîtes de bâti.

Boîte 1



⇒ PROTECTION

Boîte 2



Oxide = CATHODE

so PAS DE PROTECTION

- Les observations s'expliquent à partir des courbes intensités potentiel.

DIAPO COURBES i-E (Fe, Zn, Cu)

- Dans les 2 cas, on a des piles de corrosion avec deux métaux en contact électrique (on parle de corrosion galvanique)

- La lecture du potentiel nivéau sur l'i-E du système permet de confirmer les observations : oxydation du fer et réduction de l'O<sub>2</sub>

- dans la Boîte 1, le zinc étant plus réducteur que le fer ( $E(Zn^{2+}/Zn) < E(Fe^{2+}/Fe)$ ), c'est lui qui sera oxydé préférentiellement (on lit :  $i_{Zn} \approx 0A$ )
- Le fer sera de cathode à la réduction de l'eau.

Dans la 1<sup>re</sup> 2<sup>e</sup> le cuivre est moins réducteur que le fer donc c'est le fer qui va être oxydé. La réduction de l'eau se déroule sur le cathode : le cuivre. (en lit iacuivre = 0A)

DIAPORATO BATEAU AVEC ANCRES SACRIFIELLES  
Préférable mais nécessite sacrifice d'un autre métal.

Conclusion Nous avons pu voir certains facteurs de corrosion qui fragilisent les métaux. La corrosion peut se manifester en présence de métaux différents ou simplement la cause d'inhomogénéités de concentration. Considérations therm et cinétiques. Les méthodes de protection présentées s'avèrent efficaces mais coûteuses.

La lutte contre la corrosion est devenue un enjeu crucial notamment dans le domaine industriel.

1

1) matériel global:  
→ webcam type flexcam  
→ rétroprojection

## Déjan: CORROSION (expériences)

(I) expérience 1: mise en évidence de la corrosion (source: moi).  
\* matériel:  
(+) facteurs

3 tubes à essai; 1 porte-étui; 3 clous décapés; eau distillée; solution de chlorure de sodium à 3% (soit  $1,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); un bâton de 50 mL.

\* protocole:  
(1) Tube 1: clou seul (tête à main).  
(2) Tube 2: clou plongé dans solution d'eau distillée.  
(3) Tube 3: clou plongé dans solution d' $\text{NaCl}$ .  
(4) observer et commenter.

(II) expérience 2: Aération différentielle

Surajin p 291

\* matériel:

1 tube à essai, 2 clous décapés en fer dont 1 à main; agar-agar; solution aqueuse de chlorure de sodium à 3%; solution éthanolique de phénolphthaleine à 1%; solution aqueuse de ferricyanure de potassium à 1%; 2 pipettes; 1 balance de précision; 1 grille de mante; 1 spatule; (+) 2 bêchers de 250 mL, plaque chauffante, agitateur magnétique et barreau aérateur.

\* protocole:

→ préparation agar-agar: (1) on porte à ébullition 100 mL de la solution de chlorure de sodium. 3,01 g

(2) On ajoute 3 g d'agar-agar et poursuivre l'ébullition pendant 10 minutes.

(3) Ajouter 1 mL de phénolphthaleine et 2 mL de ferricyanure.

(4) laisser refroidir

### o Aération différentielle

- ① Verser dans le tube à essai le mélange à base d'eau-agan de sorte à ce que la tête du clou puisse être à l'air libre.
- ② Plonger le clou et faire en sorte qu'il soit debout.
- ③ Attendre quelques heures et observer le rose en surface et le bleu au fond.

(III)

### expérience 3: la passivation

\* matériel: acide nitrique dilué (conct  $\approx 1,18 \approx 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); acide nitrique fumant ( $\text{d} = 1,69 \approx 21 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); fil de cuivre; 2 verres à pied; 3 clous en fer découpés; 2 pinces crocodile; 1 galvanomètre; 2 fils; 1 pince en bois pour tenir les clous.  
(+) 1 bêcher de 250 mL (qui recueilleront les clous usagés).

\* expérience: **⚠** la manip de l'acide nitrique est dangereuse (inflammable, peut provoquer des brûlures et vapeurs irritantes) donc porter des gants, des lunettes, manipuler sous la hotte et utiliser une pince pour tenir les clous.

Une fois la manip terminée, rincer les clous et éliminer l'acide nitrique à l'évier en le diluant avec une grande g<sup>t</sup> d'eau.

- (1) Tremper un clou dans l'acide nitrique dilué (verre à pied 1)
  - (2) Puis tremper le clou dans l'acide nitrique fumant (verre à pied 2)
  - (3) Enfin, tremper le clou dans l'acide nitrique dilué en l'immergeant seulement la partie du clou qui a été trempé dans l'acide fumant.
- Commentaires + schéma au tableau.
- (4) Relier le clou laissé dans la solution diluée à une borne du galvanomètre et brancher un fil de cuivre à l'autre borne.
  - (5) Tremper le fil de cuivre dans la solution diluée.
- Commentaires + projection sur le schéma de passivation.

(2)

Des expériences de la famille Nédoz  
p. 174-175.

(IV)

expérience 4: protection cathodique par courant imposé

→ matériel: 2 boîtes de Pétri (diamètre 8 à 10 cm); 2 piles 5,5 V

4 clous en fer décapés; solution d'agar-agar préparée à l'expérience 2

2 potentiels

2 pinces et 2 noix.

\* protocole: (1) Torche les lamelles de la pile plate pour pouvoir y glisser les clous.

(2) Verser environ 10 ml de la solution d'agar-agar encore chaude dans la boîte de Pétri.

(3) Quand le gel s'est formé, établir le contact électrique avec les clous reliés aux brochettes de la pile.

(4) Laisser 10 à 15 minutes au contact et observer.

faire en direct mais noter le résultat obtenu en préparation (ça fera davantage après)

(V)

expérience 5: protection cathodique par anode sacrificielle

Des expériences de la famille Nédoz p. 171-173

remarque: le témoignage de cette expérience est le témoin à essai de l'expérience 2.

→ matériel: 2 clous en fer décapés; 2 boîtes de Pétri (diamètre 8 à 10 cm); solution d'agar-agar préparé précédemment; 1 barreau de zinc et 1 fil de cuivre; 2 pinces crois et 1 fil.

noter ce qui a été fait en préparat

\* protocole: (1) Verser environ 10 ml de solution d'agar-agar encore chaude dans les 2 boîtes de Pétri.

(2) Quand le gel commence à prendre, placer un clou en fer et le fil de cuivre dans 1 des 2 boîtes et mettre le barreau de zinc et l'autre clou dans la deuxième boîte de Pétri.

(3) établir le contact électrique dans les 2 cas.

(4) Observer.

de glucides... pas sûr.

produits typiques :

l'agan agar, c'est quoi ? polymère que l'on peut trouver dans la paroi cellulaire d'algues rouges. Peut s'utiliser dans les confitures, les gelées de fruits.

galvanomètre, c'est quoi ? en présence d'un courant électrique, l'aiguille se déplace

NE PAS OUBLIER

LA PHÉNOL