

Corrosion.

Niveau: PT

pré-requis: - réactions RedOx
- diagrammes $i-EpH$
- courbes intensité-potentiel

I. Etude générale

1. Déf et fonctions de corrosion
2. Mécanisme
3. cinétique

II. Protections

1. passivation
2. courant imposé
3. anode sacrificielle.

Intro: Niveau PT, effet parasites, bateau rouillé
techniques de protection.

expérience : 3 tubes à essais.

tube 1



clou témoin

tube 2



$NaCl + \text{clou}$
 $+ K_3Fe(CN)_6$
 (Fe^{2+})

tube 3



$H_2O + \text{clou}$
 $+ K_3Fe(CN)_6$
 (Fe^{2+})

I. 1. Déf

Corrosion : oxydation du métal $M(s) \rightarrow M^{n+}(aq) + ne^-$

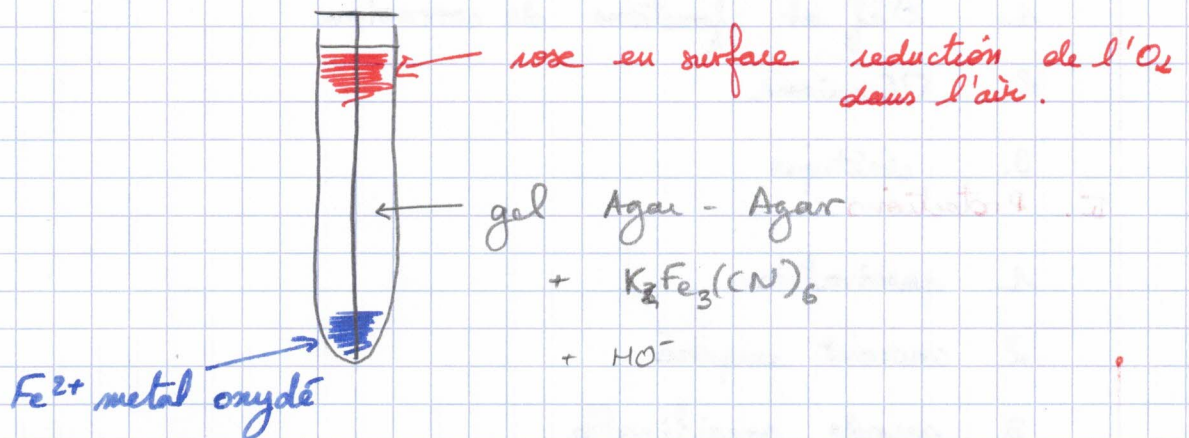
Facteurs : H_2O , O_2 , ions \rightarrow réaction accélérée.

corrosion
humide

2.

→ Commentaire sur l'expérience introductive, couleur bleue foncée apparaît dans la solution ionique → clou est corrodé uniformément.

→ corrosion différentielle: le métal est attaqué dans des zones préférentielles.



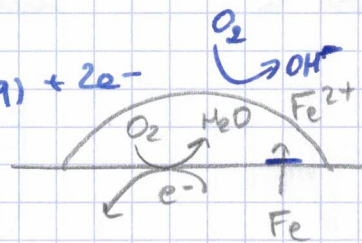
Au contact avec l'air $c(O_2)$ très grand par rapport au fond de l'éprouvette donc réduction pref à la surface.



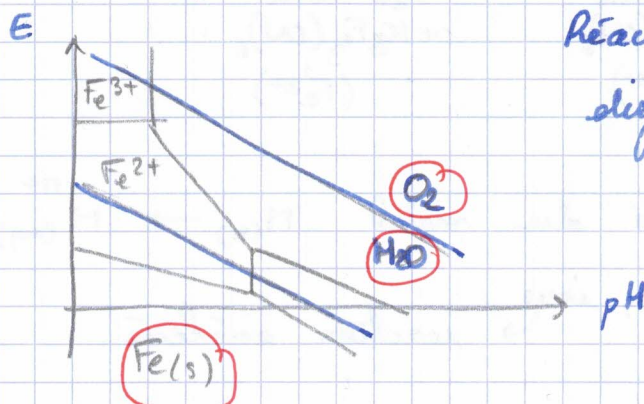
Oxydation dans le fond:



exemple: goutte d'eau.



3. Diagramme E-pH.



Réaction possible si domaines adjoints

Domaines:

* immunité: fer non attaqué ($Fe(s)$)

* corrosion: fer attaqué Fe^{2+}

* passivation: fer attaqué

mais une couche d'hydroxyde de fer se forme (+/- protectrice)

4.

Corrosion du Fer par l'eau prend du temps

⇒ facteur cinétique

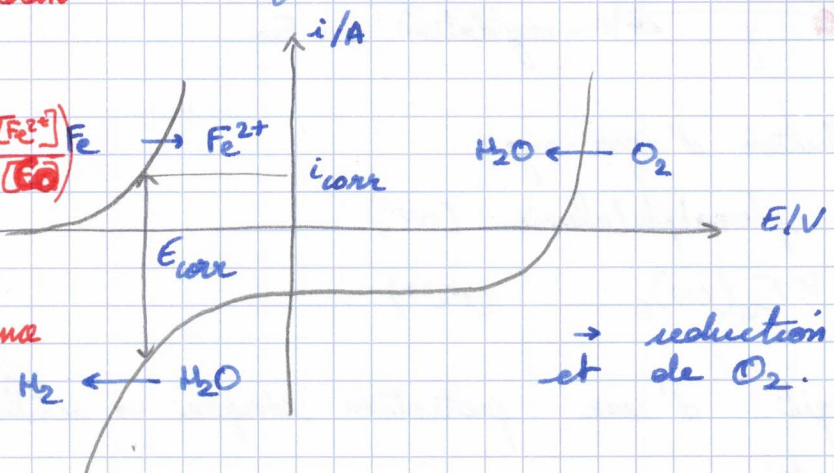
* potentiel standard



$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}]}\right)$$

$E = E^0$
pour $[\text{Fe}^{2+}] = 1$

l'oxydation commence
avant $i = 0$

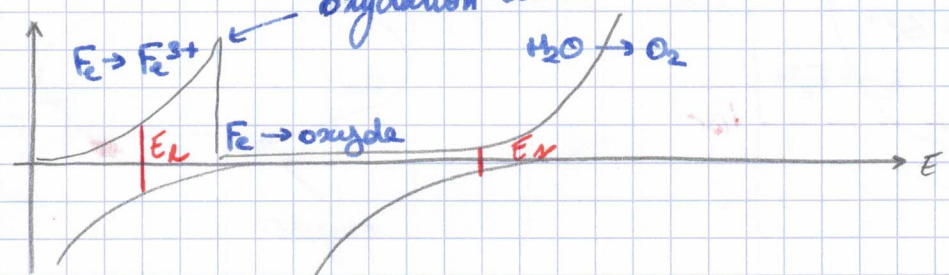


→ réduction de l'eau
et de O_2 .

On repère le potentiel de corrosion E_{corr} et l'intensité de corrosion i_{corr}

II. 1. Passivation

oxydation courte très violente

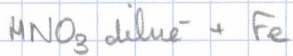


réduction
de HNO_3
dilué

réduction de HNO_3 fumant

étape 1

attaque du clou



étude 2

formation d'oxyde de Fer

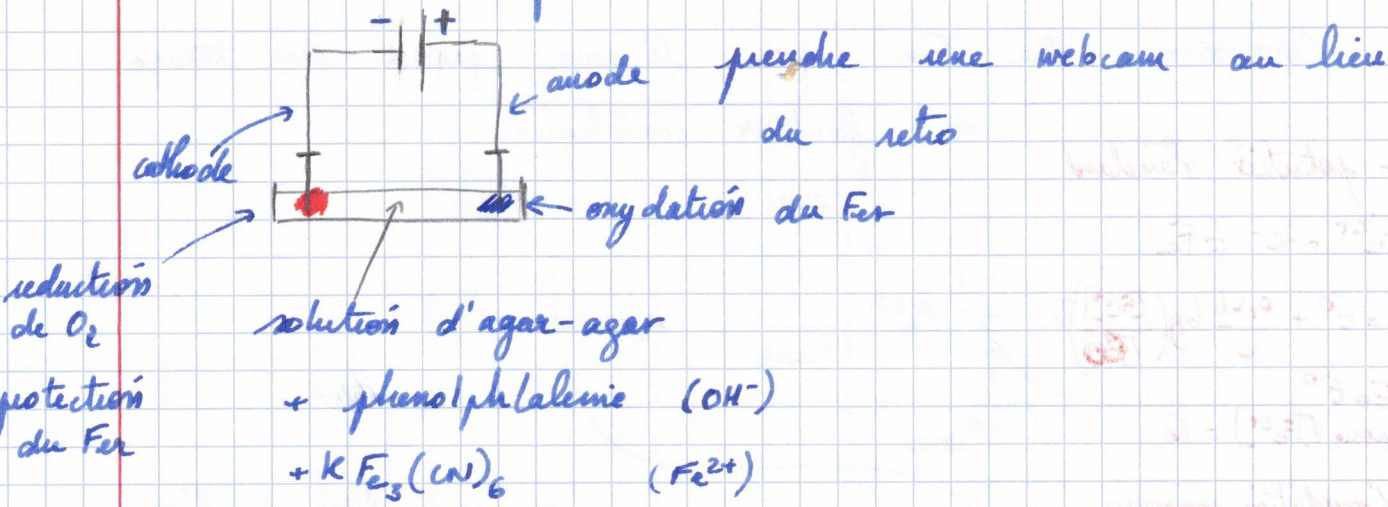
protège le clou de la corrosion.

⇒ passivation du Fer dans l'acide nitrique concentré.

Potentiel de Flade = potentiel de passivation.

utilisation pour protéger les clôtures / verandas avec de l'aluminium.

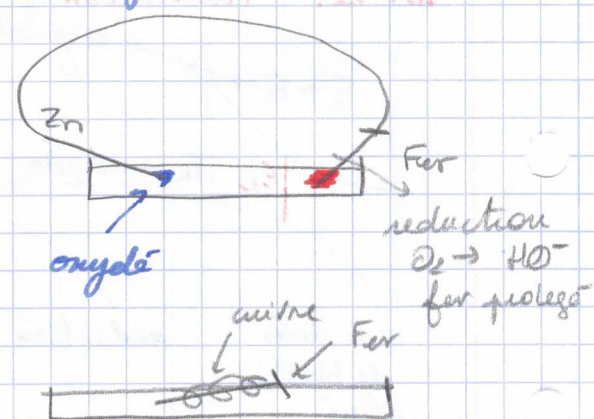
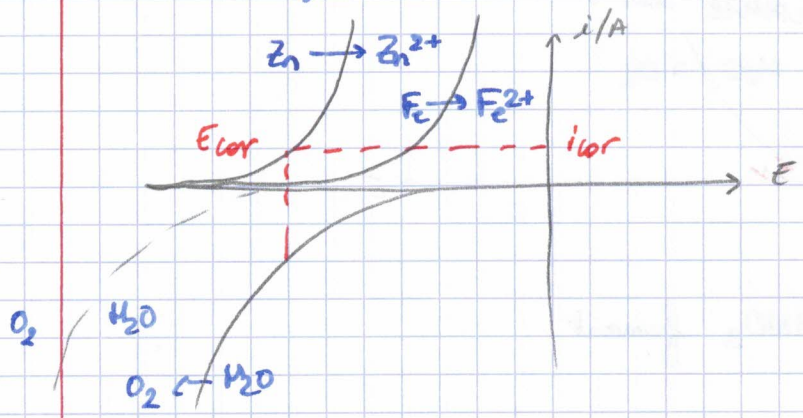
2. Courant imposé.



Il s'agit d'une protection simple \rightarrow utilisée pour les canalisations.

3. Anode sacrificielle.

On force l'électrode de Fer à fonctionner en cathode.



Le courant de corrosion est le plus grand pour le zinc donc réaction plus rapide que sur le Fer.

\Rightarrow Le Zn est plus réducteur que le fer donc oxydé préférentiellement.

\Rightarrow Le cuivre est moins réducteur que le fer donc c'est lui qui sera protégé.

exemple: anodes sacrificielles en zinc sur la navire pour protéger le fer de la corrosion.

Question :

→ coût de la corrosion

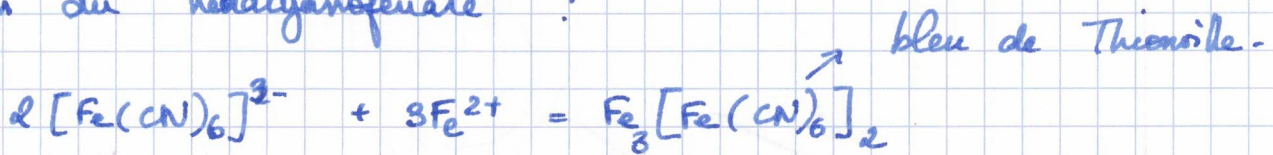
→ corrosion non désirée est-ce qu'il y a des cas où l'on souhaite la corrosion?

• déclencher une bombe par corrosion d'un élément (attentat manqué d'Hitler).

→ Bulles de gaz dans la 1^{ère} exp. Qu'est-ce que c'est? H_2 ou CO_2 ?

↳ lié à la réduction. eau sous pression

→ Effet complexant des ions Cl^- ? ou du Ferriicyanure réaction du hexacyanoferrate?



bleu de Thiocyanate.

↳ précipité plutôt

→ Effet d'un complexant sur la corrosion? qu'un complexe

↳ déplacement d'équilibre? par complexation du Fe^{2+} .

→ On donne l'oxydation du métal ne pas oublier de donner la réduction et la réaction totale

→ Corrosion humide → en milieu aqueux

Diagramme $i-E$ du Fer avec oxygène

i_{corr} contient deux intensités celle de la réduction de l'eau en H_2 et O_2 en H_2O .

→ Il manque la notion de potentiel standard.

il faut donner les valeurs de E^0 . Donner la ~~sur~~ échelle des E^0

• H^+/H_2



$$E(H^+/H_2) = E^0(H^+/H_2) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}/P_0} \right)$$

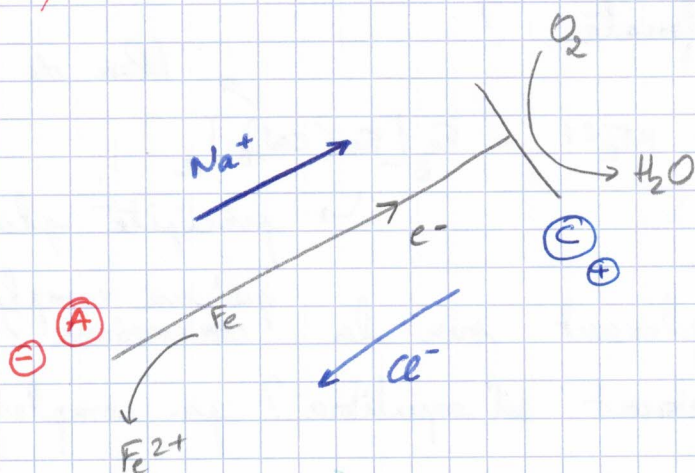
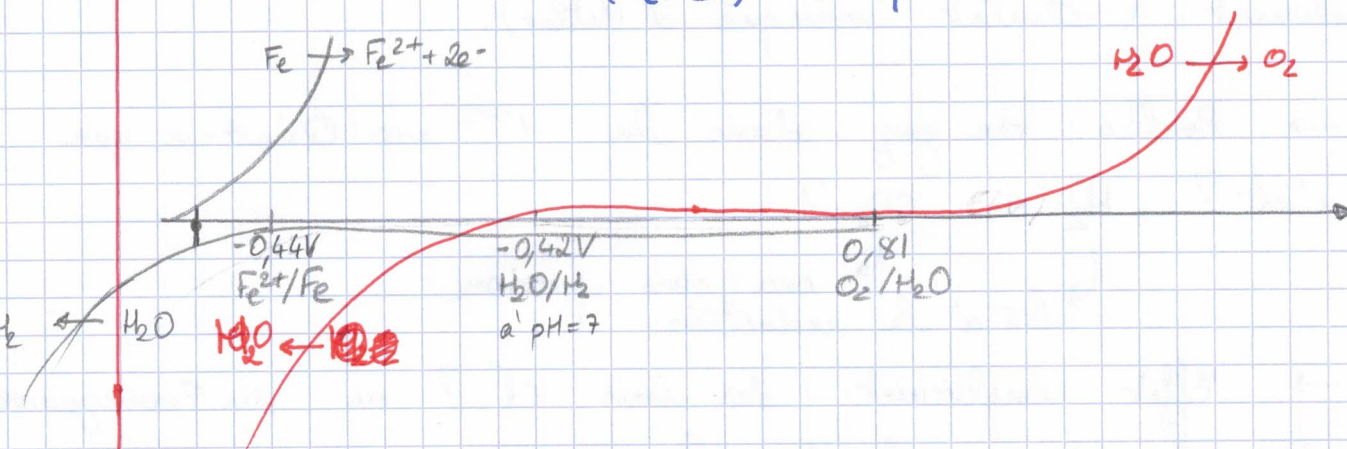
$$E(H^+/H_2) = -0,06 \text{ pH}$$

• O_2/H_2O



$$E = E^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{P_{O_2}^{1/2}}{P_0^{1/2}} \frac{[H^+]^2}{C_{O_2}} \right)$$

$$= E^0(O_2/H_2O) - 0,06 \text{ pH}$$



→ On est dans une atmosphère très oxydante mais lente cinétiquement.

→ pourquoi ne pas passer tous les métaux pour les passer? E_1 non nul il faut garder le métal avec sa couche oxydante soit avec un courant soit dans une atmosphère très oxydante. Donc le fer aurait finit par se dissoudre même passé dans MnO_3 dilué.

- On peut faire une mesure de potentiel lorsque le clou est passivé
- pour le courant il faut mesurer la quantité de gaz qui s'est échappé.
- Zinc impur corrode plus vite que s'il est pur
⚠ même il peut y avoir des impuretés (bismuth) qui empêchent cette corrosion.
- Sur le zinc on peut voir apparaître des traces blanches → ferrocyanure de zinc.