

## Corrosion humide des métaux

Niveau : CPGE (PSI)

Prérequis : diagrammes E-pH, courbes i-E

Biblio : compétences prépas PC, Tout-en-un PSI, Cachau, Sarrazin

Expériences : clou dans tube avec hexacyanoferrate, clous dans agar-agar, électrozingage, courbe i-E du fer

Intro : la corrosion des métaux est un phénomène quotidien **slide**. L'exemple le plus connu est sans doute la rouille issue du fer (il y a aussi le vert-de-gris issu du cuivre, carbonate, chlorure, acétate) et la corrosion du fer est un enjeu important puisqu'environ 20% de la production annuelle de fer sert à remplacer du fer ayant rouillé, soit plusieurs dizaines de milliards d'euros par an dans le monde et la corrosion coûte entre 2% et 4% du PIB. On va étudier le phénomène et comprendre comment s'en protéger.

### I – Phénomène de corrosion

#### 1) Définitions

La **corrosion** est l'oxydation d'un métal ou alliage (historiquement c'est la dégradation d'une substance d'où le terme corrosif), on distingue la corrosion sèche (liée au fait que l'air contient du dioxygène oxydant et que les métaux sont plutôt stables sous forme oxyde) et la **corrosion humide** qui a lieu en solution (oxydants en phase aqueuse) et dont les aspects cinétiques sont cruciaux. Expérience tube et coloration bleue qu'on accélère en ajoutant quelques gouttes de HCl d'où  $\text{Fe}^{2+}$ . On remarque que le phénomène est accentué par le caractère acide et que si on attend **slide** tout le clou sera corrodé : corrosion uniforme.

#### 2) Corrosions uniforme et différentielle

La corrosion uniforme a lieu sur toute la surface du métal. La plupart du temps c'est de la corrosion différentielle, montrer clou dans agar-agar et 2 zones, **pile** de corrosion, certaines zones se comportent comme une anode et d'autres comme une cathode. Dans la zone anodique on observe l'oxydation du fer  $\text{Fe(s)} = \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$  et dans la zone cathodique on observe la réduction du dioxygène  $\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O(l)} + 4\text{e}^- = 4\text{HO}^-(\text{aq})$ . L'oxydation et la réduction ont lieu simultanément mais en différents endroits et c'est d'autant plus efficace que le milieu conduit bien donc on comprend pourquoi l'eau de mer corrode efficacement. Aération différentielle avec tête à l'air libre : le paramètre qui varie est la concentration en dioxygène dissous le long du clou, la zone cathodique est celle où elle est la plus forte, la zone anodique celle où elle est la plus faible, donc les zones les plus profondes sont les plus touchées notamment pour un bateau. La corrosion uniforme est due au fait que les zones anodique et cathodique se déplacent à la surface du métal si tout est homogène, c'est un phénomène d'oxydoréduction et nous avons les outils pour en faire une étude poussée.

### II – Etude de la corrosion uniforme

#### 1) Etude thermodynamique

Lecture de diagrammes E-pH **slide** (c'est un diagramme de corrosion), on voit que le fer et l'eau ont des domaines disjoints en milieu acide donc ils réagissent selon  $\text{Fe(s)} = \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$  et  $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$  soit  $\text{Fe(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) = \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$  qu'on peut réécrire  $\text{Fe(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)} =$

$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$ , c'est bien ce qu'on observe dans l'expérience. Zone de corrosion où l'élément est stable sous la forme de cations solubles, zone d'immunité où le métal est stable, zone de passivation où l'oxyde solide est stable et constitue une couche potentiellement protectrice. Diagramme du zinc et de l'eau chimique, on s'attend à observer la corrosion mais on ne l'observe pas (gouttières), aspect cinétique.

2) Etude cinétique

On trace la courbe courant-potentiel du fer (Sarrasin ?), potentiel mixte associée à l'intensité de corrosion (intensité anodique) **slide**. A cause de la surtension associée à la réduction du proton on n'a pas de potentiel tel que  $i_a = -i_c$  donc immunité cinétique, noblesse des métaux. On a compris les mécanismes de la corrosion donc on peut les utiliser pour se protéger.

### III – Protection contre la corrosion

1) Revêtement

L'idée est d'isoler le métal du milieu à l'origine de la corrosion. On peut penser à de la peinture ou du vernis mais la moindre rayure entraîne la corrosion. On a déjà évoqué la **passivation** : le métal se recouvre d'une couche d'oxyde, dans le cas de la rouille elle n'est pas protectrice car poreuse mais elle l'est dans le cas de l'aluminium car l'alumine est imperméable et isolante électriquement. On peut aussi imaginer recouvrir volontairement le fer par un autre métal, le zinc (40% de la production française de zinc sert à protéger le fer), **galvanisation** ou **électrozingage**, expérience d'électrozingage et clou zingué dans agar-agar, et même en cas de rayure c'est le zinc, plus réducteur, qui est oxydé (et passivé par hydrogénocarbonate de zinc).

2) Anode sacrificielle

Revêtement pas toujours possible (coques), on exploite alors le caractère électrochimique de l'oxydation : en reliant le fer à du zinc plus réducteur il reçoit un courant d'électrons et le dioxygène y est réduit sans y être oxydé puisqu'il l'est sur l'autre métal qui s'oxyde à sa place en jouant le rôle d'anode et on le change régulièrement.

Conclusion : résumé techniques de protection **slide**. Toutefois on ne peut pas ainsi éviter complètement la corrosion mais faire diversion en mettant à profit les outils riches qu'on a déjà étudiés, électrochimiques, thermodynamiques et cinétiques.

Questions : corrosion sèche, réduction dioxygène, Ellingham, convention de tracé, épaisseur couche passivation, alumine, rouille, couleurs, aération différentielle, zone du clou corrodée, potentiel de Flade, courbes  $i$ - $E$ , ECS, chute ohmique, corrosion galvanique, surtensions, lien entre vitesse et courant, réaction bleu de Turnbull/de Prusse, agar-agar, influence pH, électrozingage, dangers.