

Leçon n°25 : Corrosion humide

Niveau	PSI/PSI*
Prérequis	<p>Equation acide-base</p> <p>Oxydant réducteur, Equation oxydo-réduction, Piles</p> <p>Diagramme Potentiel-pH</p> <p>Courbe intensité potentiel</p>
Biblio	
Plan	<p>I. <u>Caractéristique de la corrosion humide</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Généralités 2. Aspect thermodynamique et cinétique de la corrosion <ul style="list-style-type: none"> - Transformations favorable thermodynamiquement - Aspect thermodynamique et cinétique de la corrosion - Grandeurs relatives à la corrosion 3. Différents types de corrosion <ul style="list-style-type: none"> - Corrosion humide dite uniforme - Corrosion humide dite différentielle <p>(piles à électrodes dissemblables et pile de concentration)</p> <p>II. <u>Protection de la corrosion</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Revêtement 2. Passivation 3. Anode sacrificielle 4. Electrochimique par un courant imposé

Remarques :

Mettre les équations

Boite de pétrie : décrite dans le sarrasin

Ne marche pas tjrs comme on veut. (clou trop vieux?) commencer par là si on fait la manip pour que y'ait le temps de se faire

Prévoir un plan B si ça marche pas

Réaction différentielle avec tube a essai : marche relativement mieux.

Questions :

- Expliquer en quoi les courbes intensités potentielles renseignement sur l'aspect thermodynamique et cinétique ? DIAPO 6

Aspect thermodynamique : diagramme pot pH

On va pouvoir connaître la vitesse de corrosion

- Figure 2 et 3 différence ?

On utilise HCl dans la figure 2 alors que pas dans la figure 3.

L'acide chlorhydrique ne permet pas de voir la passivation du fer à cause des ions chlorures.

On utilise un autre acide dilué autre que HCl

- Expliquer diapo 8 la courbe de potentiel mixte ?

Métal dans un électrolyte = Pile en court circuit

Potentiel correspond quand le courant est nul (somme courant anodique et cathodique est nul)

Potentiel mixte et potentiel de corrosion

- Qu'est ce qu'on tire comme enseignement des courbes intensités potentiels ?

Intensité potentiel —> on connaît le potentiel de corrosion

On va savoir à quel potentiel on se met pour protéger de la corrosion

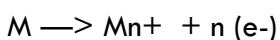
Utile également pour connaître la vitesse de dégradation du métal

- En quoi l'intensité de corrosion est relié à la vitesse ?

$$I = dq/dt$$

$$q = n \cdot F$$

n nombre de mole d'électron qu'on relie à la quantité de matière de métal parti



- Cause des pluies acides ?

NO_x et SO₂

NH₃ aussi

Dans les régions industrielles, le dioxyde de soufre émis dans l'atmosphère peut se transformer en trioxyde de soufre (SO_3) et acide sulfurique (H_2SO_4) en association avec les particules.

Ces polluants sont principalement émis par les **voitures à motorisation diesel** et les **éclaircs**.

- Qu'est ce que la corrosion marine ?

Dans l'eau des anions vont complexer les ions fer, par le ~~chlorure~~ **chlorure**

Ça va plus vite grâce aux électrolytes.

Pile fonctionne mieux.

- Diapo 12 ? Corrosion galvanique ? Utilisation pour des fins de corrosion?

Ça correspond en effet au principe de l'anode sacrificielle

C'est la galvanisation.

- Diapo 13, Montage ou manipulation qui utiliserait ce phénomène de corrosion différentielle?

Clou dans tube à essai.

Aération différentielle car en haut du tube à essai on est encore en contact avec le O_2 .

Différence entre le Haut du tube et le bas

Concentration en O_2 importante en surface, on voit le rose qui apparaît et pas de bleu.

Et inversement dans le fond.

Dans expérience avec boîte de pétri ?

Le bleu n'est pas le bleu de Prusse c'est le bleu de turmubul.

- Comment s'appelle la protection des métaux par la formation d'une couche de phosphate ?

Le phénomène de parkérisation utilisé dans l'industrie automobile.

- Ça empêche le transfert d'électron entre ?

Entre l'oxydant et les électrons du métal.

- Quel nom porte ce que vous avez présenté sur l'image 4 ?

Oxydation du chrome dans l'acier.

Acier inoxydable = inox

C'est pour ça qu'on met du chrome dans de l'acier !

- Diapo 15 : Reprendre explication sur la transpassivité

- La figure ci-contre représente le courant de dissolution du métal ou alliage passivable en fonction du potentiel appliqué. Dans le domaine actif du matériau métallique, le courant s'accroît lorsque le potentiel augmente, puis à partir d'un potentiel dit critique (noté E_{crit}), on observe une chute drastique du courant de dissolution (généralement de plusieurs ordres de grandeur). Ce phénomène manifeste l'apparition du film passif, généralement causée par la formation d'un oxyde protecteur non poreux.

À partir du potentiel de passivité (E_p), aussi appelé « potentiel de FLADE », on observe le « domaine de passivité », zone où le courant varie peu avec le potentiel. Ensuite, au-delà d'une certaine valeur appelée « potentiel de transpassivité » (E_{tp}), le courant augmente à nouveau rapidement. Le film passif, devenu instable à ce potentiel, est dissous et sa protection disparaît. On a atteint le domaine « transpassif ».

- Faire le lien avec l'aluminium qui devient de l'alumine hydratée ?

La présence du film passif est aussi liée à un domaine de stabilité en pH. Généralement, le film devient instable vers les milieux acides, en deçà d'un pH qui dépend du matériau, ainsi que vers les milieux très basiques. Les diagrammes thermodynamiques potentiel-pH du métal permettent de prévoir approximativement ces domaines de stabilité.

Exemple : Aluminium → Alumine hydratée,

Fer → Rouille (mixture $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ et hydroxydes déshydratés) (friable, poreuse)

- Comment s'appelle l'espèce $\text{Al}(\text{OH})_4^-$?

Un complexe qui est une espèce soluble. Ne peut pas former de couche protectrice car est en solution.

Si on rajoute une certaine quantité d'ions OH^- on forme l'hydroxyde d'aluminium, qui va former Al_2O_3

Si on assèche ça va devenir → ?

Alumine n'est pas hydratée.

- Qualité protectrice absolue ?

Non pas du tout, si on laisse l'aluminium s'oxyder. Le film ne sera pas suffisamment épais. Il faut le rendre plus épais.

Pour le fer, la couche d'oxyde qui se forme n'aide pas à la protection contre la corrosion.

- Qu'est ce qui fait que la rouille n'est pas protecteur ?

Couche très poreuse.

Eau de mer particulier car mélange de plusieurs ions;

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (en partie)

$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Ces deux oxydes déshydratés vont donner FeO et FeOH qui vont donner Fe_2O_3 .

La rouille est un mélange de toutes ces espèces.

Quand la rouille se pose sur le fer, elle va corroder à nouveau le fer, pour faire encore plus de rouille. OUROBOUROS.

Couche de corrosion va devenir passivante, à condition qu'elle est non poreuse / bien étanche.

Avec le fer, la couche qui se produit n'est pas suffisamment étanche pour arrêter la corrosion/

- Un seul cas où on peut avoir une passivation de fer ; dans quelle condition on peut passive le fer de manière efficace ?

Dans de l'acide nitrique, on peut former une couche passivante.

Expérience que l'on peut faire à l'université.

On met un clou dans HNO_3 concentré (fumant) il y a passivation.

Dans l'acide nitrique dilué —>

Attention pas dans une éprouvette car si on touche le clou, va avoir un éclat dans la couche de passivation très fine et ne va plus marcher.

Pas encore compris à 100% par la communauté scientifique mais c'est utilisé.

- Formation de H_2 sur le fer et ça fragilise le fer c'est ça ?

Oui, le dégagement de H_2 favorise le réseau cristallin du fer L'inconvénient de ce procédé est le dégagement de H_2 à la surface du métal qui va fragiliser le réseau cristallin et la structure métallique (hydrogen embrittlement = fragilisation par l'hydrogène).

- Diapo 17, reprendre l'explication sur le potentiel suffisamment négatif ?

Deux protections possibles : anodiques et cathodiques

Protection cathodique

L'idée est assez simple : on porte le métal à un potentiel suffisamment négatif pour qu'il soit parcouru par un courant de réduction et donc ne puisse pas être le siège d'une réaction d'oxydation. La réaction de réduction est en général la réduction de l'eau en dihydrogène.

On se situe dans la zone 1, métal immunisé et l'eau est réduite en dihydrogène.

On remarque ce que ce procédé ressemble énormément à celui de l'anode sacrificielle énoncé précédemment. Les désavantages sont donc le dégagement de dihydrogène sur le fer (fragilisation du cristal, de la structure métallique) mais également la nécessité d'utiliser un générateur de tension et la consommation d'énergie.

Malgré ces inconvénients ce dispositif est très utilisé notamment pour la protection des canalisations souterraines.

→ Protection anodique

La protection anodique concerne les métaux passivables. Le métal est ici porté à un potentiel suffisamment positif pour avoir formation de la couche protectrice. On se situe dans la zone 3, métal passivé. On applique un courant très faible dans la zone de passivation pour consommer moins d'énergie et pour éviter la transpassivation, on s'arrête avant l'oxydation de l'eau.

C'est le cas de l'aluminium anodisé utilisé dans la fabrication des volets roulants.

VOIR LE LIEN EN LIGNE D ANITA

- Si on devrait faire un montage protection anodique ou cathodique comment vous ferriez ?

Plus intéressant de rajouter des schémas ? Que les courbes potentiels chimiques

- Bleu de turmubul et le bleu de Prusse différence ?

L'un est avec le ferricyanure et l'autre avec le ferrocyanure.

Voir tableau avec Anita.

LC 25 : Corrosion humide des métaux

Niveau : PSI/PSI*

Prérequis :

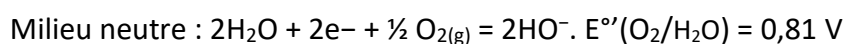
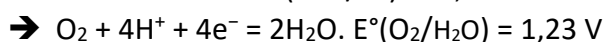
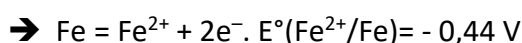
- Equation acide-base
- Oxydant réducteur, Equation oxydo-réduction, Piles
- Diagramme Potentiel-pH
- Courbe intensité potentiel

Introduction

La **corrosion** : c'est l'ensemble des phénomènes qui conduisent à la destruction d'un objet à cause de réactions chimiques. Historiquement, les premiers matériaux utilisés de façon intensive ont été les métaux pour leur malléabilité. Les métaux sont des réducteurs, ils réagissent par conséquent avec les oxydants. À la surface de la Terre, le dioxygène est très abondant ; sa présence explique d'une part que les métaux natifs sont rares et d'autre part que la plupart des métaux sont oxydés au contact de l'atmosphère. La notion de corrosion pour un chimiste prend alors un sens plus restrictif et se limite souvent à l'action des oxydants sur les métaux. Il est d'usage de distinguer la **corrosion sèche** de la **corrosion humide**. (La corrosion sèche correspond à la réaction directe entre un oxydant et un métal en absence d'eau.)

Notre étude se limitera à la corrosion humide qui nécessite la présence d'eau et d'ions. Nous développerons dans cette leçon les différentes caractéristiques de la corrosion par voie humide et exposerons les différentes possibilités pour s'en protéger.

Expérience : Clou dans de l'eau et clou dans de l'eau bouillie avec une couche d'huile (le premier rouille mais pas le second). <https://www.youtube.com/watch?v=Wcmkdl9t2tg>



Nous obtenons donc l'équation de réaction : $\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{Fe}^{2+} + 2\text{HO}^-$ puis Fe^{2+} évolue en rouille.

I. Caractéristique de la corrosion humide

1) Généralités

Nous avons pu observer que le phénomène de corrosion était plus rapide dans l'eau salée, nous avons donc mis en place une autre expérience pour comprendre ce qu'il se passe au niveau du clou.

Expériences des boîtes de PETRI : clou (coloration bleue extrémité et rose corps) image 1

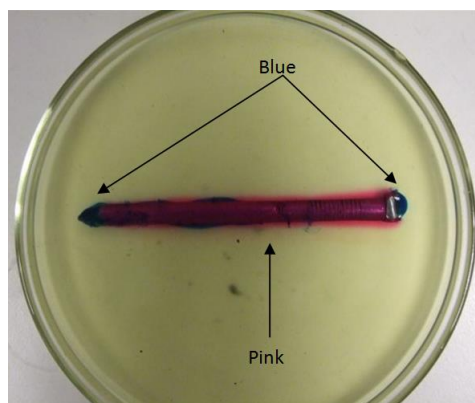
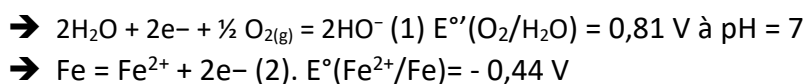


Image 1 – Clou en acier en solution saline gélifié

Dans une petite boîte transparente (image 1), un clou est recouvert d'une solution aqueuse chaude de chlorure de sodium à laquelle on a ajouté quelques gouttes de phénophtaléine, de l'hexacyanoferrate(III) de potassium et de l'agar-agar (agent gélifiant, à base d'algues séchées qui prend en masse lors du refroidissement). Après plusieurs heures, une coloration bleue apparaît dans les régions où le métal a été travaillé (pointe, tête du clou) et une coloration rose autour du reste du clou.

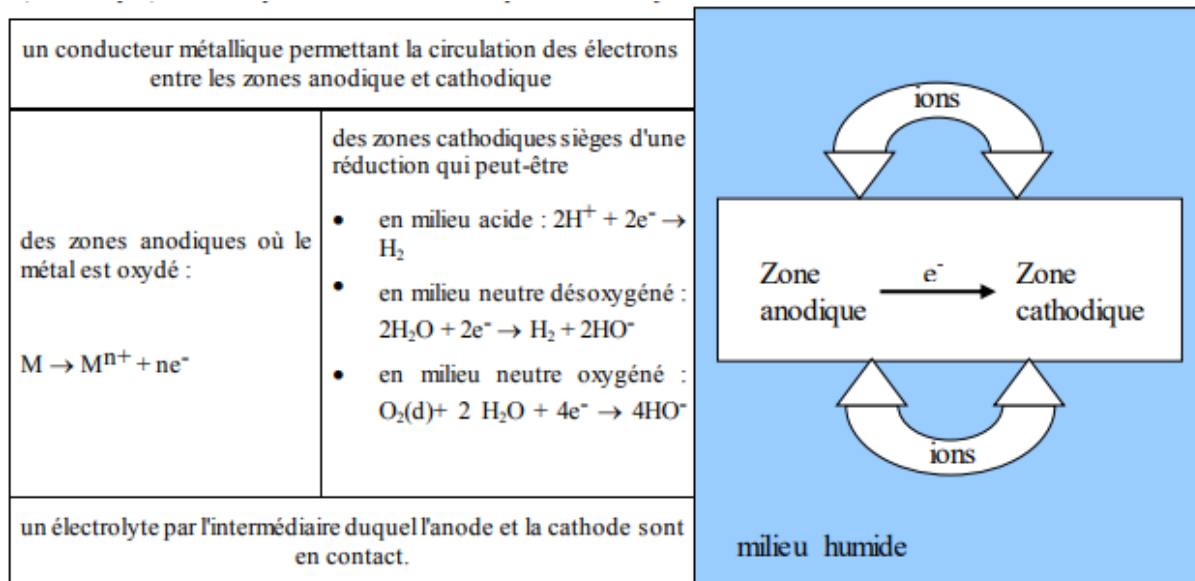
- La coloration rose est due à la phénophtaléine qui met en évidence la formation d'ions hydroxyde.
- La coloration bleue est due à la formation de bleu de Prusse par réaction des ions fer(II) produits au voisinage du métal avec l'ion hexacyanoferrate(III).

L'intérêt de l'utilisation de l'agar-agar est de fortement ralentir les mouvements de convection du solvant et donc de pouvoir savoir dans quelles régions sont produites les différentes espèces. Cette expérience montre que le métal fer a été oxydé par le dioxygène. Les deux réactions mises en jeu sont :



Ainsi, l'électrode métallique se comporte par endroits comme une anode : là où le métal a été fragilisé par un travail mécanique et les ions fer(II) produits par l'oxydation du métal apparaissent en ces endroits. Ailleurs, le fer se comporte comme cathode, là où se produit la réduction du dioxygène dissout dans le solvant en hydrogène avec apparition d'ions hydroxyde, augmentation du pH et donc apparition de la coloration en rose de la phénophtaléine.

Nous pouvons en déduire que la corrosion d'un métal est l'oxydation d'un métal du degré d'oxydation nul à un degré d'oxydation positif. La corrosion humide d'un métal nécessite un conducteur électronique (le métal) et un conducteur ionique (l'électrolyte). C'est un processus électrochimique mettant en jeu :



On forme ainsi une pile appelée **pile de corrosion**.

2) Aspect thermodynamique et cinétique de la corrosion

i. Transformations favorable thermodynamiquement

La corrosion permet le retour du fer à une forme oxydée telle qu'on peut le trouver à l'état naturel sous forme de minéral. La prévision thermodynamique de la corrosion est donnée par la lecture d'un diagramme potentiel-pH vu en première année. Pour rappel, il faut que soient reportées sur le diagramme l'intégralité des espèces oxydantes et réductrices (d'un élément donné). Nous retrouvons le diagramme simplifié du fer dans de l'eau dans la figure 1. Si nous avons un contact entre le métal (degré d'oxydation 0) et l'eau, l'examen de ce diagramme nous montre qu'à tout pH, l'eau (et a fortiori l'oxygène) est oxydante pour le fer. Ainsi, la corrosion est un **phénomène favorable thermodynamiquement**.

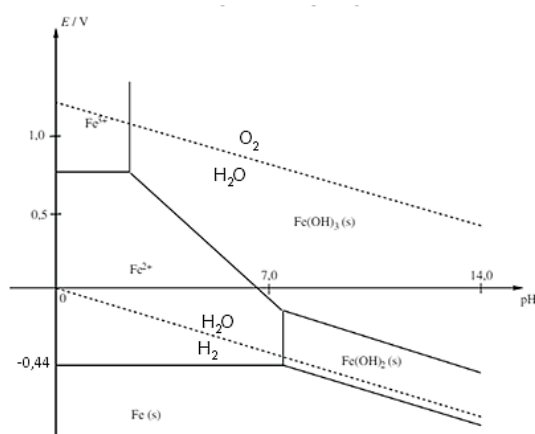


Figure 1 – Diagramme potentiel-pH du fer et de l'eau

Cette observation est illustrée par l'expérience introductive.

Nous pouvons noter que le diagramme potentiel-pH du fer et de l'eau, se découpe alors en trois grandes zones (figure 1bis) :

- Zone de **corrosion** pour des pH acides ou neutres, le fer étant oxydé en Fe^{2+}
- Zone d'**immunité** pour des potentiels inférieurs à -0,44 V, zone où le métal ne peut pas être attaqué.
- Zone de **passivation** pour des pH neutres ou basiques pour lesquels se forment les hydroxydes ferreux et ferrique dans ce cas. La couche d'oxyde formée peut être imperméable aux espèces corrosives comme dans le cas de l'aluminium ou poreuse comme dans le cas du fer, cette couche n'est alors pas passivante. La nature de cette couche dépend ainsi des métaux considérés et de leur environnement au moment de la formation de celle-ci. Nous reviendrons par la suite sur ce phénomène de passivation.

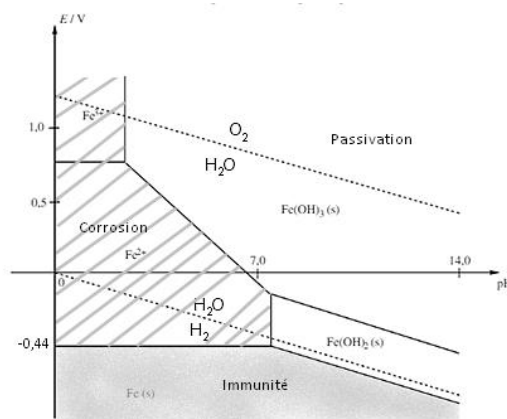


Figure 1bis – Diagramme potentiel-pH du fer et de l'eau

Cependant, la thermodynamique nous dit seulement si une réaction est possible, elle ne nous dit pas si elle va effectivement se faire et avec quelle vitesse elle se produit. En effet, c'est la cinétique au travers des courbes intensité-potentiel correspondant à l'oxydation du métal et à la réduction de l'espèce oxydante qui nous donnera ces informations.

ii. Aspect thermodynamique et cinétique de la corrosion

La courbe intensité-potentiel du fer dans un milieu acide chlorhydrique a l'allure suivante :

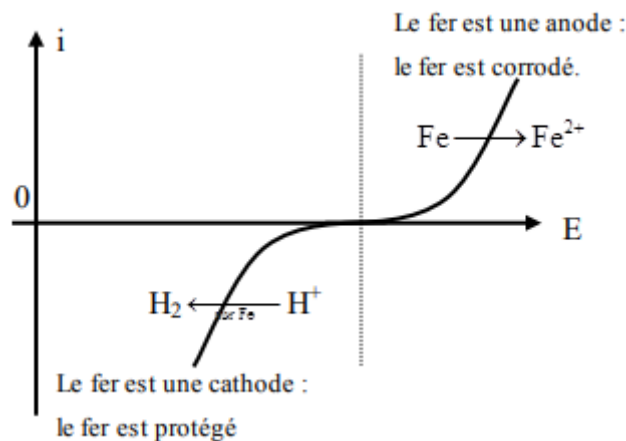


Figure 2 – Courbe intensité-potentiel du fer dans HCl

Suit la loi de belter vulmer. Pas de passivation dans HCl. Passivation Dépend du milieu

On distingue deux domaines de potentiels :

- Un domaine de potentiel dans lequel le fer se comporte comme une cathode. Seule une réduction est possible, le fer est protégé. Il est dans son **domaine d'immunité**.
- Un domaine de potentiel dans lequel le fer se comporte comme une anode. Seule une oxydation est possible, le fer est attaqué. Il est dans son **domaine de corrosion**.

La courbe intensité-potentiel du fer dans un milieu acide sulfurique dilué a l'allure suivante :

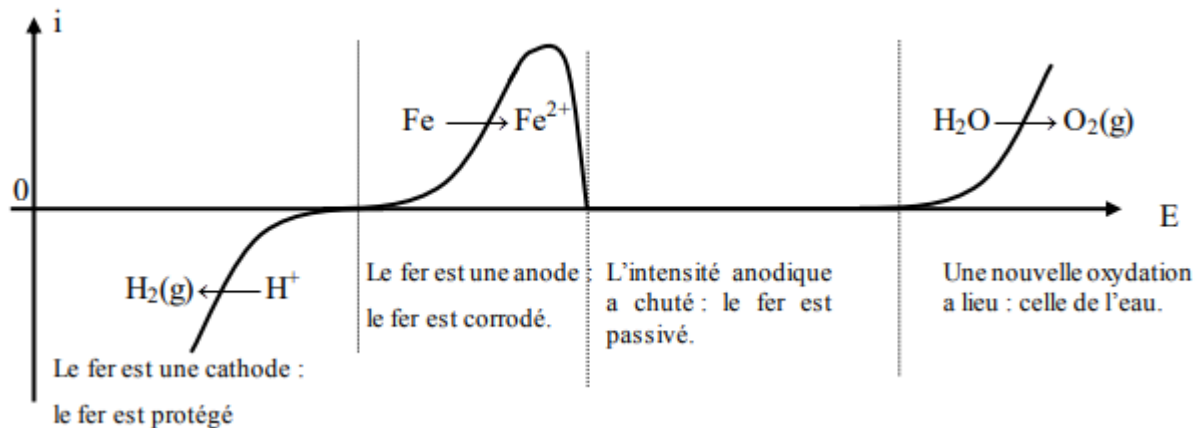


Figure 3 – Courbe intensité-potentiel du fer en solution acide diluée

On constate une chute brutale de l'intensité du courant anodique qui correspond à la formation d'une couche d'oxyde isolant le métal du milieu corrosif. On retrouve les domaines d'immunité et de corrosion. Il apparaît en plus deux domaines :

- Un domaine de potentiel dans lequel l'intensité est très faible. Le métal n'est pas corrodé car il est passivé. L'oxydation du fer conduit à la formation d'un film protecteur qui isole le métal du milieu extérieur (couche d'oxyde ferrique). Il est dans son **domaine de passivation**.
- Un domaine de potentiel dans lequel l'intensité anodique croît à nouveau car il y a oxydation de l'eau en dioxygène à la surface du film passivant. Le métal est une anode mais c'est l'eau qui est oxydée, il n'y a pas corrosion du métal. C'est le **domaine de transpassivation**. Potentiel de la molécule qui s'oxyde.

Ici on observe l'oxydation

Possibilité d'une quatrième zone où l'oxydation du métal reprend mais ce n'est pas le cas du fer où c'est l'oxydation de l'eau. Car oxyde plus stable et oxydation reprend → chrome bien avant oxydation de l'eau.

iii. Grandeurs relatives à la corrosion

➔ Potentiel de corrosion

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte, l'ensemble est considéré comme une pile en court-circuit. Le métal prend un potentiel noté E_{cor} ou E_M , le potentiel pris par une électrode siège de deux réactions d'oxydoréduction est appelé **potentiel de mixte** (corrosion, abandon). Ce potentiel est unique et le courant global qui traverse le conducteur métallique a une intensité nulle.

Dans un milieu acide par exemple, cela correspond à la situation ci-contre :

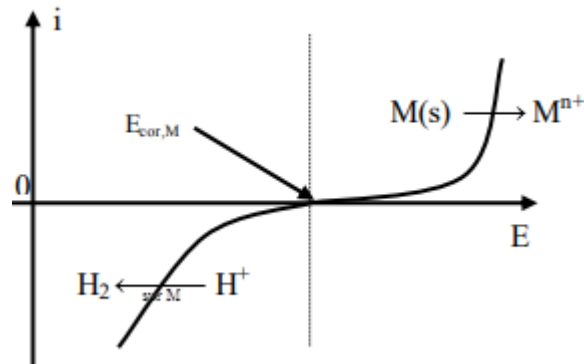


Figure 4 – Courbe intensité-potentiel du métal

Remarque : le potentiel de corrosion est un potentiel mixte puisqu'il met en jeu d'une part Fe et d'autre part H^+)

➔ Courant de corrosion

Dans un milieu corrosif, le métal présente des zones anodiques et des zones cathodiques. Tous les électrons cédés lors de l'oxydation sont consommés par la réduction de l'oxydant. Le métal est parcouru par un courant global nul or $i = i_{a,M} + i_{c,M}$ donc nous avons $i_{a,M} = -i_{c,M} = i_{\text{cor}}$ ainsi le courant anodique $i_{a,M}$ est égal en valeur absolue au courant cathodique $i_{c,M}$. Nous appelons l'intensité i_{cor} l'**intensité ou courant de corrosion** elle correspond à l'intensité du courant électrique issu de la corrosion (oxydation) qui est reliée à la vitesse de dégradation du métal.

Nous pouvons trouver la valeur du courant de corrosion et du potentiel de corrosion à l'aide du tracé des branches anodique (l'oxydation du métal) et cathodique (réduction de l'oxydant) de la courbe intensité-potentiel du métal dans le milieu corrodant. Au potentiel pris par le métal donc au voisinage de $E_{\text{cor},M}$, les courbes intensité-potentiel ont l'allure ci-contre (figure 5).

La courbe en trait plein correspond à la courbe intensité-potentiel du métal $M(s)$ dans le milieu acide : $i = i_{a,M} + i_{c,M} = f(E)$.

La courbe en points carrés correspond à la partie cathodique seule de la réduction de H^+ sur le métal $M(s)$: $i_{c,M} = f(E)$.

La courbe en tirets correspond à la partie anodique seule de l'oxydation du métal $M(s)$: $i_{a,M} = f(E)$.

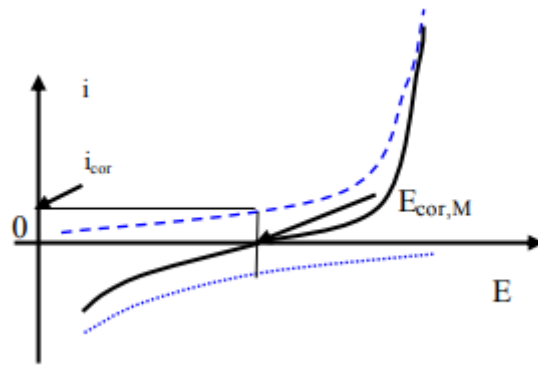


Figure 5 - Branches anodiques et cathodiques de la courbe intensité-potentiel du métal

La situation représentée à la figure 6 correspond à notre expérience.

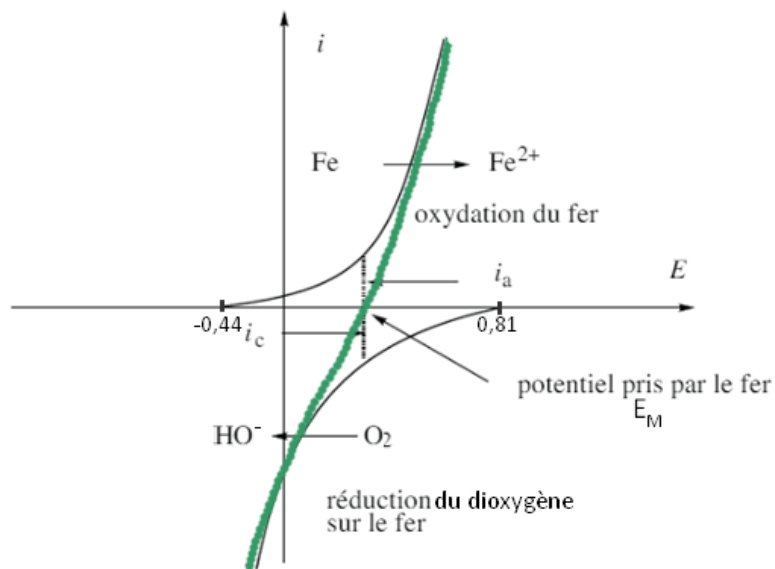


Figure 6 – Branches anodiques et cathodiques de la courbe intensité potentiel du fer dans le milieu corrodant (dioxygène)

Dans le cas d'un milieu neutre ou basique, il y aura réduction du dioxygène. Dans le cas de O_2 dissous, l'oxydant est présent en solution en concentration limitée ; la courbe de réduction présente alors un palier de diffusion et c'est la hauteur de ce palier qui va imposer l'intensité de corrosion si elle est possible. On dit alors que la corrosion est sous contrôle cathodique. Elle se fait sans dégagement de dihydrogène.

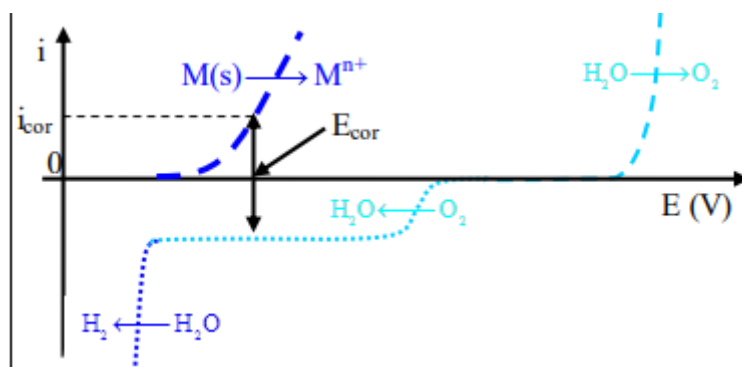


Figure 7 - Branches anodiques et cathodiques de la courbe intensité-potentiel du métal

3) Différents types de corrosion

Dans la corrosion humide, le métal est en permanence recouvert d'une fine pellicule d'eau (une eau pas toujours pure, qui contient des ions dissouts et qui est relativement bien conductrice). Cette corrosion est influencée par un certain nombre de facteurs. Nous avons des facteurs extérieurs au métal :

- Air oxydant (O_2)
- Pluie acide (H_2O , H^+)
- Contact avec de l'eau de mer (H_2O , $NaCl$) (comme on a pu le remarquer dans l'expérience introductive (clou dans l'eau salée), cela favorise la corrosion)

Des facteurs liés au métal en contact avec son environnement :

- Hétérogénéité de surface (défauts, rayures) et de composition (alliages)
- Hétérogénéité de concentration du milieu (aération différentielle)
- Hétérogénéité de température

Ces facteurs, lorsqu'ils sont présents provoquent la corrosion des métaux et l'aggravent s'ils s'accumulent.

Indiquons aussi que l'augmentation de la conductivité de la solution en contact avec le métal et la présence d'anions complexant les ions du fer accroissent la capacité corrosive de la solution aqueuse : c'est la situation de la corrosion marine. Cette situation a pu être expérimenté dans l'expérience introductive.

i. Corrosion humide dite uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée est la forme la plus classique de corrosion humide, mais ce n'est pas toujours la plus importante en termes économiques ou sécuritaires.

Elle se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée. La corrosion uniforme se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement).

Au niveau microscopique, il y a donc formation d'anodes locales (le métal s'oxyde) et de cathodes locales. Les électrons cédés lors de l'oxydation circulent dans le métal et atteignent un site cathodique où des protons (ou O_2 dissout) proviennent de la solution pour y être réduits. La figure 4 rend compte de ce mécanisme.

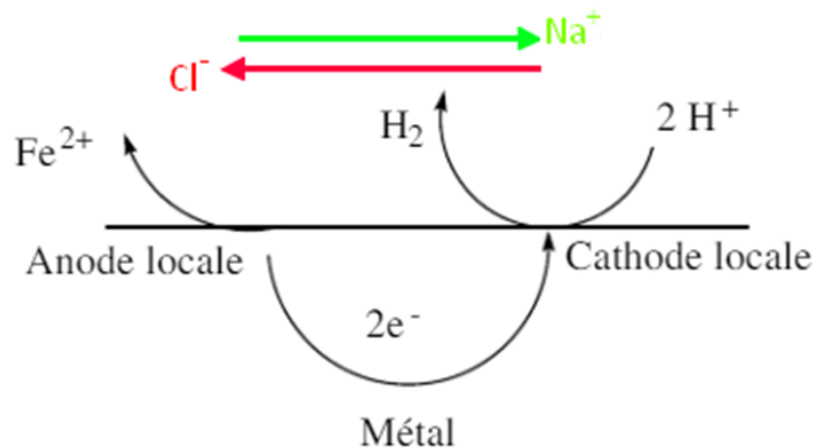


Figure 8 - Oxydation du métal et réduction des ions oxonium à la surface du métal dans de l'eau salée

La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée par un choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique que nous allons expliquer plus en détail par la suite.

ii. Corrosion humide dite différentielle

La corrosion différentielle intervient dès qu'un gradient quelconque dans le métal ou dans l'environnement de celui-ci apparaît.

a. Piles à électrodes dissemblables (Hétérogénéité du support)

Une pile à électrodes dissemblables survient lorsque deux métaux différents sont en contact. Le métal dont le potentiel est le plus bas subit une oxydation, l'autre métal est le siège d'une réduction de l'eau ou de l'oxygène. On parle dans ce cas de couplage galvanique entre les deux métaux. Ce type de corrosion est aussi appelé **corrosion galvanique**. (Il survient également lorsqu'un métal a été usiné, cette zone jouant le rôle de l'anode.)

Le cas de deux métaux en contact est un cas relativement général. Ce cas qui survient dès qu'on fait une soudure ou lorsqu'on a un contact entre deux pièces métalliques de nature différente, comme dans la statue de la liberté par exemple (cuivre et fer). Ou encore dans un ballon d'eau chaude en acier (Fe, anode) relié à une tuyauterie en cuivre (cathode).

Considérons l'exemple du contact Fer-Zinc. L'échelle des potentiels normaux montre que le potentiel du zinc est plus bas que celui du fer.

Le système fer-zinc va prendre un potentiel d'abandon (mixte, corrosion).

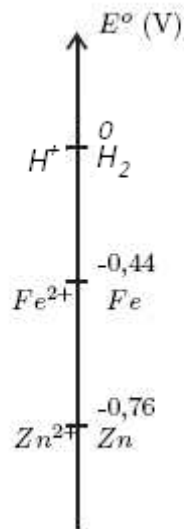


Image – Echelle des potentiels normaux

Considérons une pièce en fer et une pièce en zinc (beaucoup plus petite) en contact électrique, plongées dans un milieu neutre aéré. La figure 9 nous expose les branches anodiques et cathodique de la courbe intensité potentiel du zinc seul et du fer seul dans le milieu corrodant. Nous observons alors qu'en association les deux, c'est le zinc qui devient l'anode et qui subit la corrosion tandis que le fer étant la cathode, l'eau se réduit à sa surface. Nous pouvons observer qu'il y a un déplacement anodique du potentiel mixte lié au zinc entre le zinc pur et impur (fer), cela implique une augmentation du courant de corrosion i_{cor} donc une augmentation de la vitesse de corrosion. Nous trouvons par la même occasion le potentiel de corrosion E_{cor} .

Galvanic corrosion

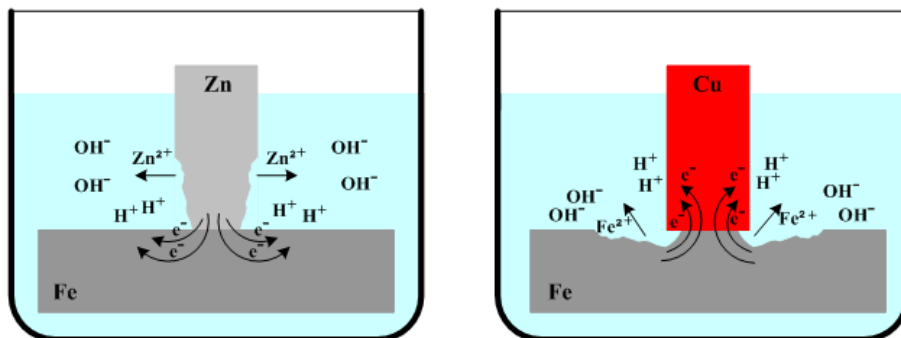


Image 2 – Corrosion galvanique

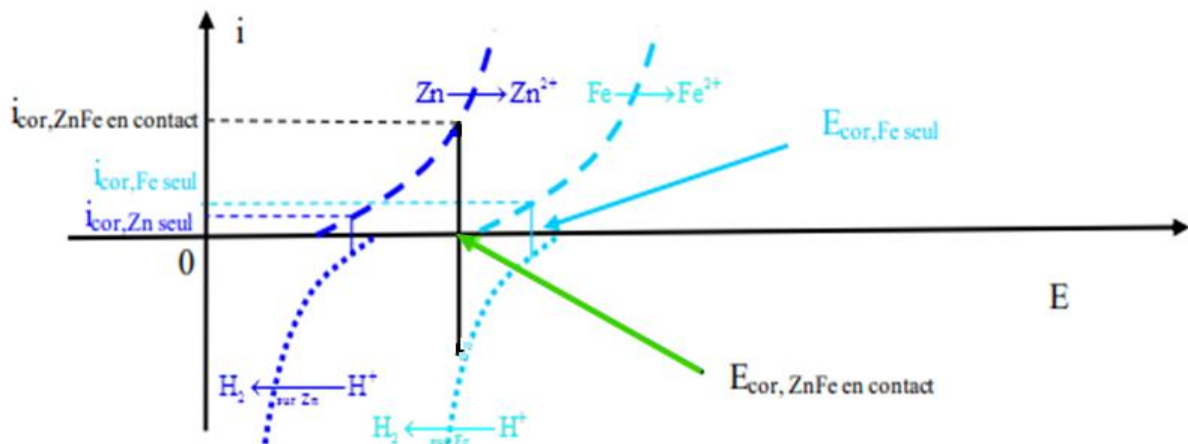


Figure 9 – Branches anodiques et cathodiques de la courbe intensité potentiel du fer et du zinc dans le milieu corrodant

b) Pile de concentration (Hétérogénéité du milieu)

Expérience de la goutte d'eau d'Evans

Une goutte de solution gélifiée (agar-agar) contenant 3% de NaCl en masse (modèle d'eau de mer) et du ferricyanure et de la phénolphtaléine comme indicateurs colorés, a été placée sur une plaque en acier. La solution de ferri-cyanure de potassium vire au bleu en présence d'ions Fe^{2+} , indiquant le côté anodique d'une pile de corrosion. La solution de phénolphtaléine vire au rose en milieu basique, les ions hydroxydes sont produits par réduction de l'oxygène en milieu neutre, la teinte rose indique donc la zone cathodique de la pile de corrosion.

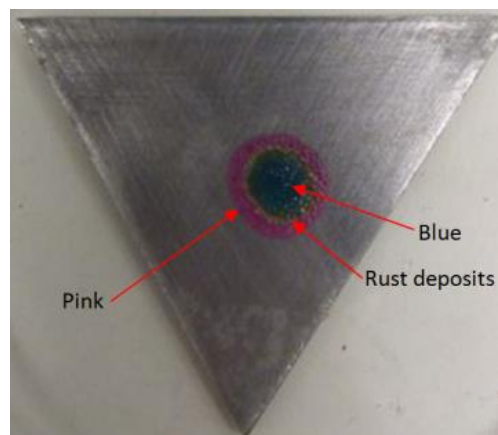


Image 3 – Résultats expérimentaux de l'expérience de la goutte d'eau d'Evans

L'image 3 montre clairement que le centre de la goutte est devenu bleu, indiquant une réaction anodique où la corrosion de l'acier s'est produite pour former des ions Fe^{2+} . L'anneau rose visible autour de l'extérieur de la gouttelette indique la présence d'ions hydroxydes donc qu'il y a eut une réaction cathodique.

Cela se produit en raison de la forme de la gouttelette sur la surface en acier. La gouttelette est beaucoup plus mince sur les bords qu'au centre, créant une pile d'aération différentielle (ou pile d'Evans). En raison de l'apport d'oxygène facilement disponible sur les bords de la

gouttelette, une réaction de réduction se produit pour produire des ions OH^- (ce qui rend la solution de phénolphthaléine rose). Au centre de la gouttelette, où il y a peu d'oxygène, se produit l'oxydation du fer en ions Fe^{2+} (mis en évidence par la formation de bleu de prusse). Il y a aussi un anneau de couleur orange entre les zones bleue et rose, ce sont les produits de corrosion où les ions Fe^{2+} réagissent avec les ions OH^- en solution et précipitent sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$.

Pour résumé dans le cas de l'aération différentielle, on a un gradient de concentration de l'espèce oxydante. Ici, le dioxygène est dissout dans la phase aqueuse au contact du métal. Il existe donc des zones à forte teneur en dioxygène dissout et d'autres pauvres en dioxygène. Dans ce type de gradient, on a corrosion du fer dans les zones à faible teneur en dioxygène et la réduction de l'oxygène dans les zones à forte teneur de dioxygène. Ainsi, nous avons un courant électrique dans le métal entre la zone de corrosion et la zone de réduction.

II. Protection contre la corrosion

Il est important de comprendre et d'interpréter les conditions qui produisent ou non la corrosion d'un métal dans des conditions données de pH. Cette compréhension des phénomènes doit nous conduire à comprendre aussi les techniques de protection contre la corrosion. L'essentiel pour nous est de garder à l'esprit qu'une réaction électrochimique implique au voisinage de l'électrode, un transfert d'électrons.

1) Revêtement

L'idée de protection par création d'un film à la surface du métal a été mise en œuvre dans plusieurs techniques de protection :

- Emploi de peintures organiques ou minérales (protection physique) → problème : du pouvoir couvrant et de l'adhérence ;
- Dépôt d'un film métallique par immersion dans un bain de métal fondu ou par électrolyse. Exemples : galvanisation ou électro zingage. On peut protéger le fer par une couche protectrice de zinc (lui-même passivé). On réalise alors une pile de corrosion dans laquelle c'est le zinc, plus réducteur, qui s'oxyde ;
- Formation d'un oxyde ou d'un phosphate en surface (protection chimique). Exemple : la pièce de fer est plongée dans un bain chaud de phosphate de zinc provoquant la formation d'une couche de phosphate de fer imperméable (parkérisation dans l'industrie automobile).

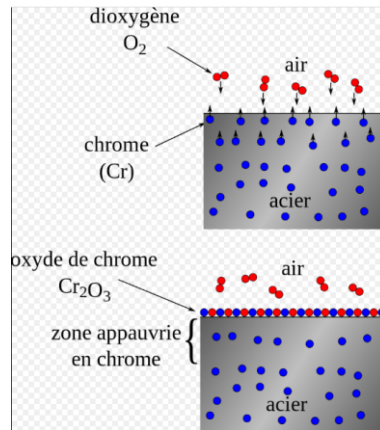


Image 4 - Mécanisme de passivation d'un acier inoxydable : les atomes de chrome dans l'acier réagissent avec le dioxygène de l'air et forment une couche protectrice d'oxyde de chrome

Rappel : acier inox standards 18-8 (18 % en masse de chrome et 8 % en nickel) contiennent du nickel qui donne aussi des oxydes passivants.

2) Passivation

Comme nous avons pu le voir avec la lecture du diagramme potentiel-pH, il existe une zone de passivation pour des milieux neutre ou basique. Dans cette zone, les métaux se recouvrent d'une couche d'hydroxyde (ou d'oxyde).

Cette couche ralentit une des clés du processus de corrosion :

- soit le transport de matière jusqu'à l'interface métallique,
- soit le transfert d'électrons nécessaire à la réduction rédox parce que la couche est peu conductrice.

Une fois que la couche est formée, la réaction d'oxydoréduction ne peut pas se poursuivre. L'oxydation du métal cesse. On parle alors de **passivation**.

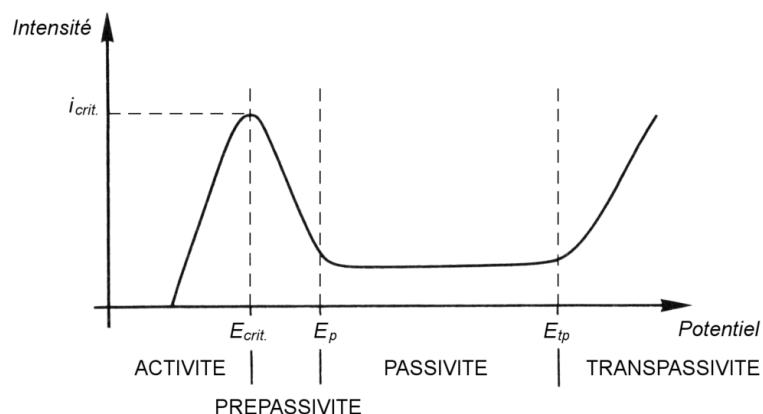


Figure 10 – Courbe de polarisation d'un alliage métallique passivable

La figure ci-contre représente le courant de dissolution du métal ou alliage passivable en fonction du potentiel appliqué. Dans le domaine actif du matériau métallique, le courant

s'accroît lorsque le potentiel augmente, puis à partir d'un potentiel dit critique (noté E_{crit}), on observe une chute drastique du courant de dissolution (généralement de plusieurs ordres de grandeur). Ce phénomène manifeste l'apparition du **film passif**, généralement causée par la formation d'un oxyde protecteur non poreux.

À partir du potentiel de passivité (E_p), aussi appelé « potentiel de FLADE », on observe le « domaine de passivité », zone où le courant varie peu avec le potentiel. Ensuite, au-delà d'une certaine valeur appelée « potentiel de transpassivité » (E_{tp}), le courant augmente à nouveau rapidement. Le film passif, devenu instable à ce potentiel, est dissous et sa protection disparaît. On a atteint le domaine « transpassif ».

La présence du film passif est aussi liée à un domaine de stabilité en pH. Généralement, le film devient instable vers les milieux acides, en deçà d'un pH qui dépend du matériau, ainsi que vers les milieux très basiques. Les diagrammes thermodynamiques potentiel-pH du métal permettent de prévoir approximativement ces domaines de stabilité.

Exemple : Aluminium → Alumine hydratée,

Fer → Rouille (mixte $Fe(OH)_{2(s)}$, $Fe(OH)_{3(s)}$ et hydroxydes déshydratés) (friable, poreuse)
trouver un meilleur exemple

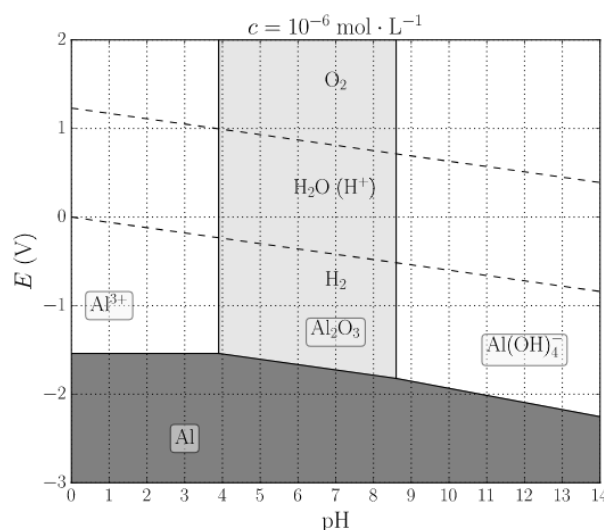


Figure 11 – Diagramme potentiel-pH de l'aluminium

Les qualités protectrices de cette couche ne sont pas absolues. Pour le Fer, par exemple, l'oxydation, la corrosion se poursuit sous la couche de rouille. Pour l'Aluminium, cette couche doit être renforcée (par anodisation = électrolyse) car autrement elle est trop fine.

3) Anode sacrificielle

L'idée est d'associer le métal à protéger à un métal plus réducteur qui s'oxyde à la place du métal à protéger. Ainsi la réaction d'oxydation a lieu à la surface du métal le plus réducteur.

Nous illustrerons ce principe dans le cas du fer protégé par le zinc ou le magnésium.

Comme nous l'avons vu plus haut, si une pièce de zinc est fixée sur une pièce de fer, le zinc est oxydé et le fer est le siège d'une réduction de l'oxygène et de l'eau. L'anode de zinc est appelée **anode sacrificielle**.



Image 5 – Anode sacrificielle de zinc sur une coque de bateau

Au potentiel d'abandon (mixte) de la pile à électrodes dissemblable ainsi constitué, le fer n'est plus oxydé. Cependant, l'hydrogène se dégage sur le fer ce qui peut le fragiliser. L'inconvénient de ce procédé est le dégagement de dihydrogène à la surface du métal qui va fragiliser le réseau cristallin et la structure métallique (hydrogen embrittlement = fragilisation par l'hydrogène).

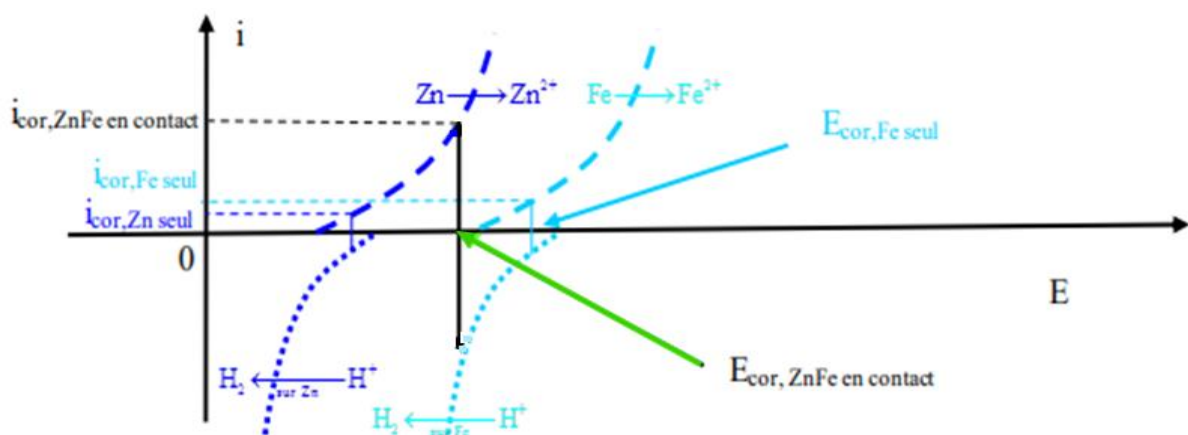


Figure 9 – Branches anodiques et cathodiques de la courbe intensité potentiel du fer et du zinc dans le milieu corrodant

4) Electrochimie par courant imposé

Il est possible de protéger un métal en le connectant à un générateur.

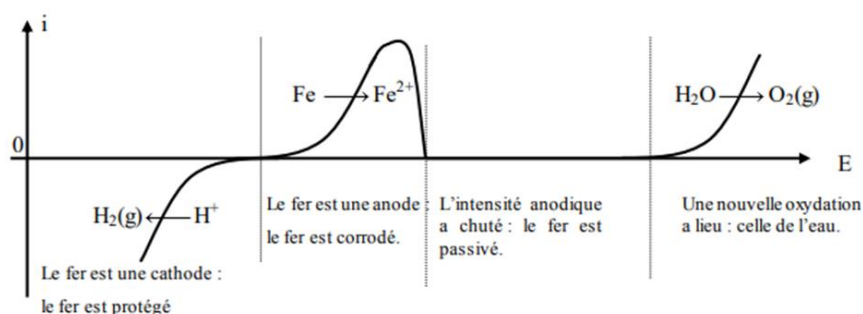


Figure 3 – Courbe intensité-potentiel du fer en solution acide dilué

➔ Protection cathodique

L'idée est assez simple : on porte le métal à un potentiel suffisamment négatif pour qu'il soit parcouru par un courant de réduction et donc ne puisse pas être le siège d'une réaction d'oxydation. La réaction de réduction est en général la réduction de l'eau en dihydrogène.

On se situe dans la zone 1, métal immunisé et l'eau est réduite en dihydrogène.

On remarque ce que ce procédé ressemble énormément à celui de l'anode sacrificielle énoncé précédemment. Les désavantages sont donc le dégagement de dihydrogène sur le fer (fragilisation du cristal, de la structure métallique) mais également la nécessité d'utiliser un générateur de tension et la consommation d'énergie.

Malgré ces inconvénients ce dispositif est très utilisé notamment pour la protection des canalisations souterraines.

➔ Protection anodique

La protection anodique concerne les métaux passivables. Le métal est ici porté à un potentiel suffisamment positif pour avoir formation de la couche protectrice. On se situe dans la zone 3, métal passivé. On applique un courant très faible dans la zone de passivation pour consommer moins d'énergie et pour éviter la transpassivation, on s'arrête avant l'oxydation de l'eau.

C'est le cas de l'aluminium anodisé utilisé dans la fabrication des volets roulants.

Conclusion

Pour conclure, la corrosion humide sur les métaux est un phénomène commun est très courant. Cela s'explique notamment par le fait que ce phénomène est thermodynamiquement favorisé.

Il est important de retenir que la base de la corrosion correspond à l'oxydation d'un métal à cause de la mise en place d'une pile de corrosion. Dans le cas d'un métal pur, il est à la fois anode (oxydation du métal) dans certaines zones et cathodes (réduction de l'oxydant) dans d'autres. La corrosion peut être due à différents facteurs aussi bien extérieurs (air, pluie acide, eau de mer) au métal que des facteurs liés au métal en contact avec son environnement (composition, surface, température, concentration de l'oxydant). La corrosion va alors se manifester différemment, de façon uniforme ou généralisée (même vitesse de corrosion sur tout le métal) ou de façon différentielle. Dans ce dernier cas, la corrosion peut être alors galvanique (pile à électrodes dissemblables) quand deux métaux différents sont en contact, ou aération différentielle (pile de concentration) quand il y a un gradient de concentration.

Une étude cinétique de la corrosion nous permet de connaître le courant de corrosion* qu'il y aura dans une pile de corrosion. Ce courant correspond à la vitesse de dégradation du

métal. Ainsi on peut connaître la durée de vie d'installation métallique dans des conditions définies.

**Une courbe intensité potentielle permet d'estimer le courant de corrosion. On peut réaliser un diagramme d'Evans : on reporte $E = f \log(|i|)$ pour les deux branches anodique et cathodique et le croisement des deux droites à E_M donne une estimation de $\log(i_{cor})$. i_{cor} c'est la vitesse de dégradation du métal.*

Après avoir étudié la corrosion nous avons pu comprendre les moyens mis en place pour la contrer. Nous avons étudié quatre types de protection : le revêtement, la passivation, l'anode sacrificielle et l'électrochimie par courant imposé. Elles se basent sur le même objectif, stopper le transfert d'électron de l'oxydation ou le transport de matière.

Connaître la corrosion est un enjeu crucial. En effet, les métaux se trouvant sous forme de minerai sur Terre, nous devons les réduire afin de pouvoir les utiliser sous forme métallique. Cependant, cela demande beaucoup d'énergie pour réduire et nous avons pu observer qu'il était relativement aisé de les oxyder. On se trouve dans la situation de l'Ouroboros ! Aussi il est important connaître et d'analyser la corrosion, pour savoir comment s'en protéger.

Bibliographie

Chimie tout-en-un : PSI, B. Fosset, Dunod

LC26 : Corrosion humide des métaux, Damien Riou

- Chimie : 2e année : PSI-PSI*, P. Gréças, Tec&Doc, Lavoisier
- BUP 851, Illustration d'un cours de protection contre la corrosion des matériaux, Vacandio
- L'oxydoréduction : concepts et expériences, J. Sarrazin, Ellipses

Web

Corrosion du fer : <https://www.youtube.com/watch?v=WcmkdI9t2tg>

Corrosion Experiment gel : <https://www.youtube.com/watch?v=gfjmemaHHI4>

Image 1, 3 : <https://daveh88.wordpress.com/2015/01/03/corrosion-laboratory/>

Passivation (Figure 10, image 4) : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Passivation>

Protection revêtement : http://www.physiquepsilyceejeanbart.sitew.fr/fs/PSI_Chimie/deatt-Courbes_intensite_potentiel.pdf

Aspect thermo et cinétique (Figure 2,3,4,5,7,9) : <http://www.ipest.rnu.tn/html/Journee/corrosion.pdf>

Illustrations

Figure 1 :

https://eduscol.education.fr/rnchimie/chi_gen/dossiers/kh/03_diagramme_pot_ph_fer.pdf

Figure 11 : [https://www.f-](https://www.f-legrand.fr/scidoc/docmml/sciphys/electrochim/corrosion/corrosion.html)

[legrand.fr/scidoc/docmml/sciphys/electrochim/corrosion/corrosion.html](https://www.f-legrand.fr/scidoc/docmml/sciphys/electrochim/corrosion/corrosion.html)

Image 2 :

https://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?w=&h=&cache=cache&media=galvanic_corrosion.png

Image 5 : <https://www.annabac.com/annales-bac/comment-proteger-la-coque-d-un-bateau-de-la-corrosion>

Annexes

Annexe 1 : L'oxydoréduction, J.Sarrazin, M.Verdaguer

■ EXPERIENCE 5.2/4
Zones d'écrouissage

Produits et matériel

- solution aqueuse de chlorure de sodium à 3% ; solution éthanolique de phénolphthaléine à 1% ; solution aqueuse de ferricyanure de potassium à 1%.
- clous en fer ; agar-agar.
- boîtes de Pétri (6 à 8 cm de diamètre).

Mode opératoire

On nettoie deux clous, comme indiqué au chapitre 1, § E1.1. L'un des clous est placé au fond d'une boîte de Pétri. L'autre clou est tordu plusieurs fois au même endroit, puis déposé au fond d'une boîte de Pétri.

On prépare par ailleurs un gel d'agar-agar de la façon suivante : on porte à ébullition 100 cm³ de la solution de chlorure de sodium et on ajoute 3 g d'agar-agar en poursuivant l'ébullition pendant une dizaine de minutes, sous agitation vigoureuse. Puis on ajoute 1 cm³ de la solution de phénolphthaléine et 2 cm³ de la solution de ferricyanure.

Laisser refroidir. Quand le gel commence à prendre, verser le mélange dans les boîtes de Pétri de façon à ce que chaque clou soit entièrement recouvert (utiliser le gel restant pour les expériences ES.2/6, ES.2/10 et ES.2/11). Après refroidissement, chaque clou est ainsi enfermé dans un gel et l'ensemble est aisément manipulable. Après quelques heures (expériences à préparer la veille du jour de la démonstration), on observe :

- a) une coloration bleue à la pointe et à la tête du clou et, pour le clou qui a été tordu, aux endroits où il a été tordu et où les pinces ont été placées pour le tordre.
- b) une coloration rose le long des autres parties du clou.

L'expérience est présentable pendant plusieurs jours car la diffusion dans le gel est relativement lente (cf. figure ES.14).




Figure ES.14

Annexe 2 : Corrosion de la statue de la Liberté

Le phénomène de corrosion est visible de façon quotidienne, et un exemple intéressant est rencontré dans le cas de la Statue de la Liberté à New-York. Cette statue qui est constituée de lames de cuivre fixées à une armature en fer, a souffert d'une attaque massive de la corrosion. Une intervention a été nécessaire dans les années 1980 afin de tenter d'infléchir le phénomène.

- Les réactions électrochimiques

D'un point de vue chimique, il est facile de comprendre pourquoi le phénomène a lieu et menace la statue de l'intérieur. L'association fer-cuivre constitue une pile de corrosion (pile en court-circuit) dont l'anode est constituée par l'armature en fer et la cathode est constituée par le cuivre. À la surface de l'armature en fer, on assiste à la réaction : $\text{Fe}_{(s)} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ tandis qu'à la surface cuivrée (cathode), on assiste à une réduction (par exemple du dioxygène) selon l'équation : $\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$. Notons que la nature exacte de la réaction de réduction importe peu, il peut aussi s'agir d'une réduction d'oxydes d'azote, d'oxydes de soufre, etc. Le point crucial à retenir est que cette réaction provoque une dégradation profonde de l'armature en fer. Ce phénomène était bien connu de EIFFEL qui élaborait la structure, et des feuilles d'amiante ont été glissées entre les lames de cuivre afin de limiter la conduction électrique. Cette solution s'est révélée insuffisante au bout d'une centaine d'année ! La solution apportée dans les années 1980 a consisté en un remplacement total de la structure en fer (alors dangereusement corrodée) par de l'acier inoxydable, plus résistant à la corrosion. Cette solution n'est pas allée sans difficulté car l'acier présente ses propres inconvénients, en particulier il devient friable lorsqu'il est manipulé pour obtenir des formes précises. Il a donc fallu opérer à forte température pour rendre à l'acier sa flexibilité, ce qui a eu pour inconvénient d'annuler sa résistance à la corrosion ! La résistance à la corrosion a pu être rendue par action d'acide nitrique sur la surface de l'acier (formation d'une couche superficielle d'oxyde protecteur, on parle de passivation du métal). Une solution complémentaire a été de recouvrir de téflon (polymère organique fluoré de formule $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$ l'armature en acier. Quelle gageure pour les chimistes !

LEÇON N°25 : CORROSION HUMIDE SUR DES MÉTAUX

ALLARD MARIE

**M2 Physique fondamentale préparation agrég. Option
physique**

Niveau : 2^{ème} année Physique
et Science de l'Ingénieur
(PSI/PSI*)

Prérequis :

- Acide-base,
- Chimie Redox,
- Piles,
- Diagramme Potentiel-pH,
- Courbe intensité potentiel.

Plan :

Introduction

I. Caractéristique de la corrosion humide

- 1) Généralités
- 2) Aspect thermodynamique et cinétique de la corrosion
 - i. Transformation favorable thermodynamiquement
 - ii. Aspect thermodynamique et cinétique de la corrosion
 - iii. Grandeurs relatives à la corrosion
- 3) Différents types de corrosion
 - i. Corrosion humide dite uniforme
 - ii. Corrosion humide dite différentielle
 - a. Piles à électrodes dissemblables
 - b. Pile de concentration

II. Protection contre la corrosion

- 1) Revêtement
- 2) Passivation
- 3) Anode sacrificielle
- 4) Electrochimie par courant imposé

Conclusion

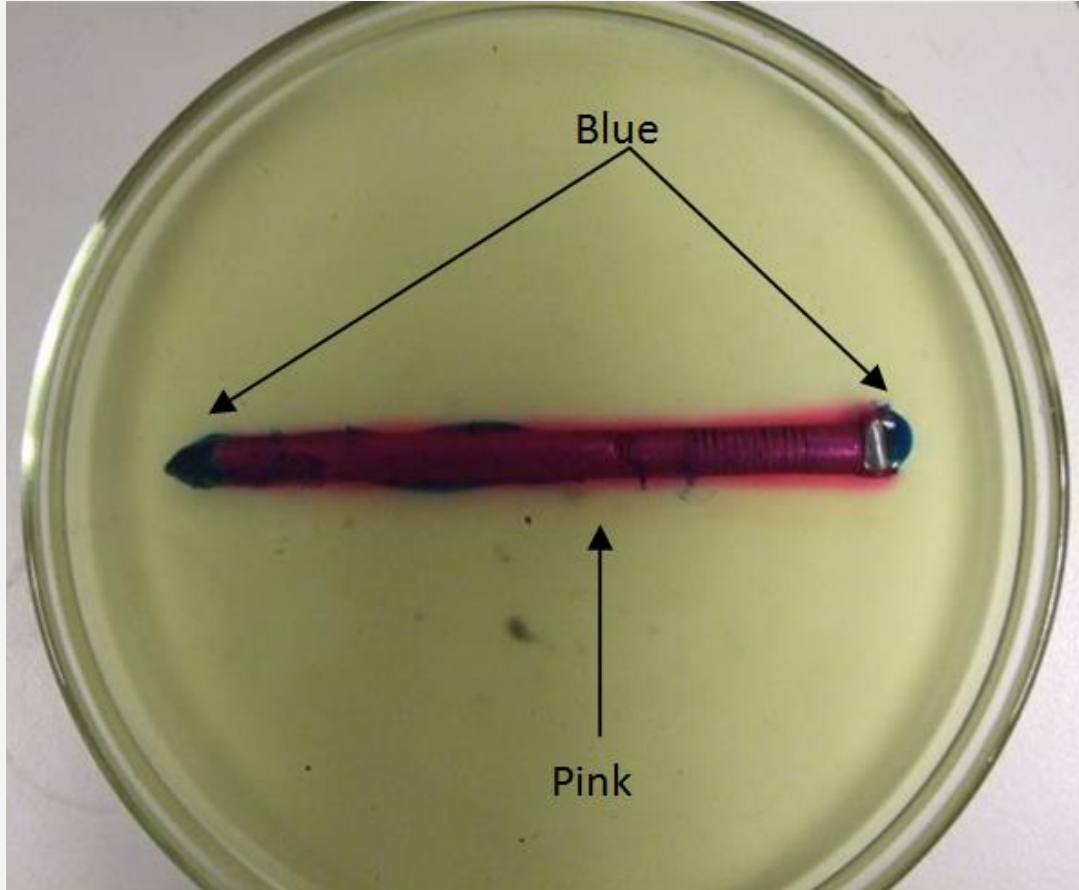
INTRODUCTION

Expérience introductive :

- Corrosion du fer : <https://www.youtube.com/watch?v=WcmkdI9t2tg>
- Réaction d'oxydation : $4 \text{ Fe} + 3 \text{ O}_2 + x \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$
→ Formation de rouille.

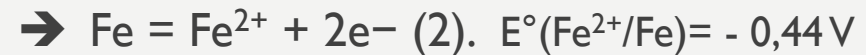
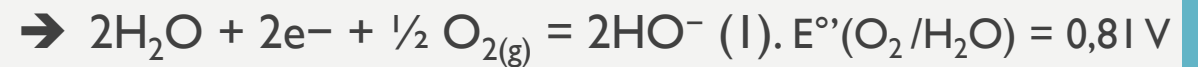
I. CARACTÉRISTIQUE DE LA CORROSION HUMIDE

1) GÉNÉRALITÉS



- Rose = phénolphtaléine \rightarrow HO^-
- Bleu = bleu de Prusse formé par réaction des ions fer(II) produits au voisinage du métal avec l'ion hexacyanoferrate(III).

Demi-équation redox :



Anode : oxydation du métal \rightarrow formation des ions fer(II).

Cathode : réduction de l'eau \rightarrow formation d'ions hydroxyde.
(augmentation du pH donc apparition de la coloration en rose de la phénolphtaléine)

Image 1 – Clou en acier en solution saline gélifié

I. CARACTÉRISTIQUE DE LA CORROSION HUMIDE

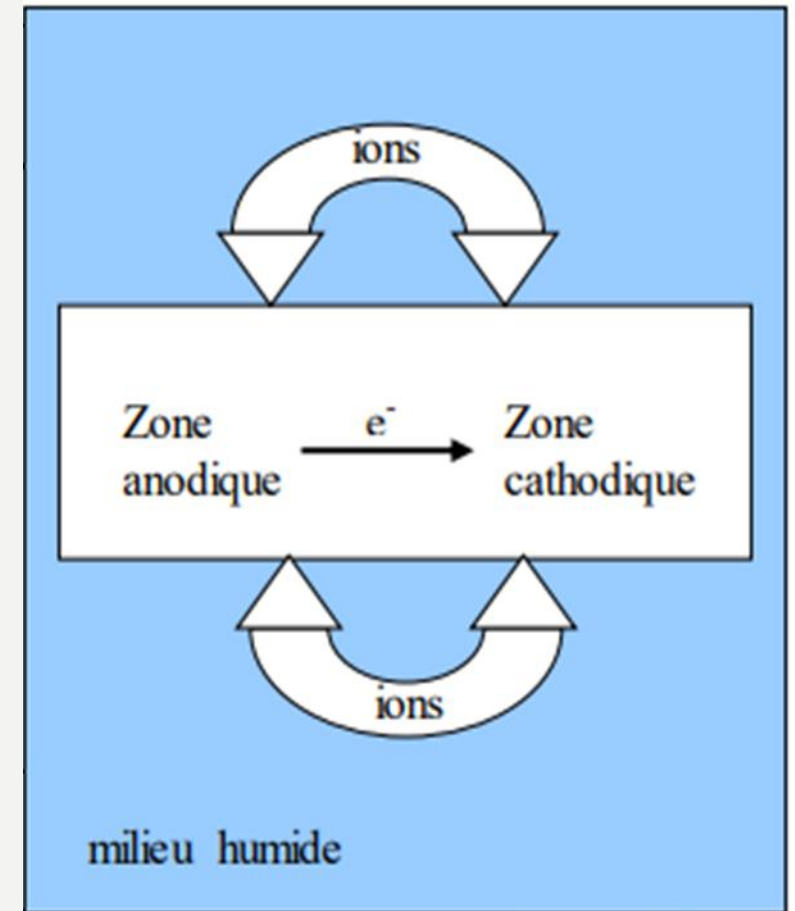
1) GÉNÉRALITÉS

Corrosion d'un métal : oxydation d'un métal du degré d'oxydation 0 à un degré d'oxydation supérieur (ion métallique, ...)

La corrosion humide d'un métal nécessite → un conducteur électronique (le métal),
→ un conducteur ionique (l'électrolyte),
→ Oxydant suffisamment fort.

Processus électrochimique :

- Conducteur métallique permettant la circulation des électrons entre les zones anodique et cathodiques ;
- Electrolyte par l'intermédiaire duquel l'anode et la cathode sont en contact ;
- Zones anodiques où le métal est oxydé : $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$
- Zones cathodiques sièges d'une réduction qui peut être :
 - Milieu acide : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
 - Milieu neutre désoxygéné : $2 H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HO^-$
 - Milieu neutre oxygéné : $O_2(d) + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4HO^-$



Pile de corrosion

I. CARACTÉRISTIQUE DE LA CORROSION HUMIDE

2) ASPECT THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DE LA CORROSION

i. TRANSFORMATION FAVORABLE THERMODYNAMIQUEMENT

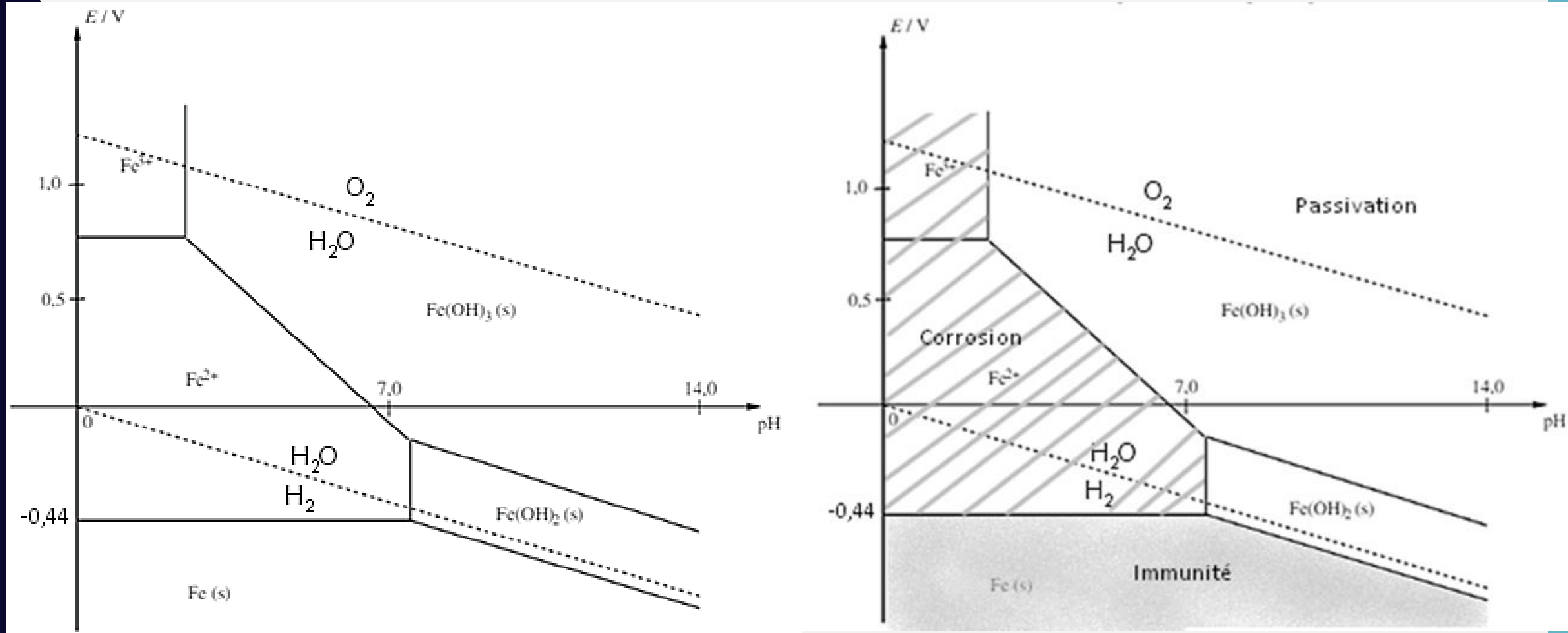


Figure 1 – Diagrammes potentiel-pH du fer et de l'eau

I. CARACTÉRISTIQUE DE LA CORROSION HUMIDE

2) ASPECT THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DE LA CORROSION

ii. ASPECT THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DE LA CORROSION

- **Domaine d'immunité** : fer (réduction) = cathode.
Le fer est protégé.
- **Domaine de corrosion** : fer (oxydation) = anode.
Le fer est attaqué.

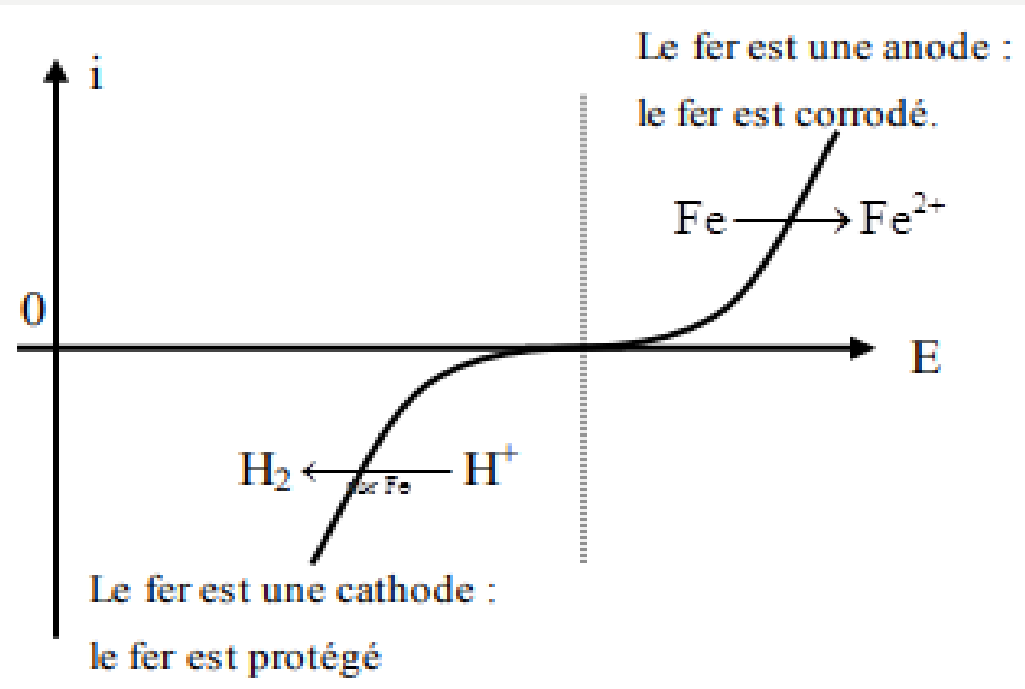


Figure 2 – Courbe intensité-potentiel du fer dans HCl

- **Domaine de passivation** : L'intensité est très faible. Métal non corrodé car passivé. L'oxydation du fer \rightarrow formation d'un film protecteur qui isole le métal du milieu extérieur (couche d'oxyde ferrique).
- L'intensité anodique croît à nouveau \rightarrow oxydation de l'eau en dioxygène à la surface du film passivant. métal = anode mais c'est l'eau qui est oxydée, pas corrosion du métal.
- **Domaine de transpassivation**

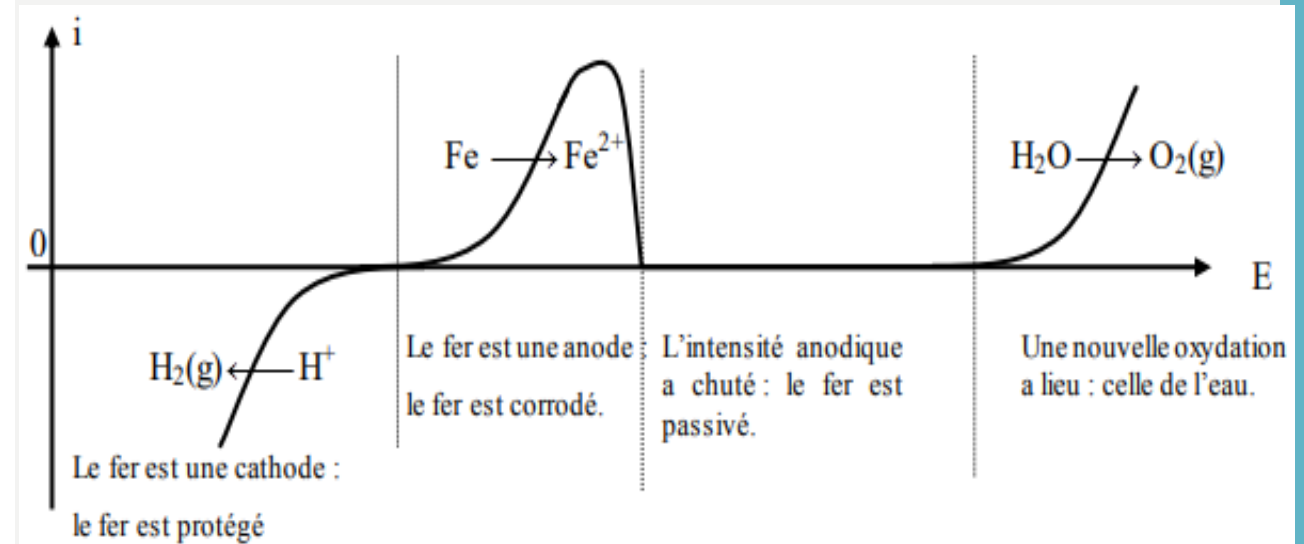


Figure 3 – Courbe intensité-potentiel du fer en solution acide dilué

I. CARACTÉRISTIQUE DE LA CORROSION HUMIDE

2) ASPECT THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DE LA CORROSION

iii. GRANDEURS RELATIVES À LA CORROSION

Définition :

Potentiel de mixte (de corrosion, d'abandon) noté

E_{cor} = potentiel pris par l'électrode étant dû à deux couples d'oxydoréduction de telle sorte que la somme des courants soit nulle ($i_a = -i_c$).

L'intensité i_{cor} est appelée **intensité de corrosion** (ou courant de corrosion) on a $i_{cor} = i_a = -i_c$.

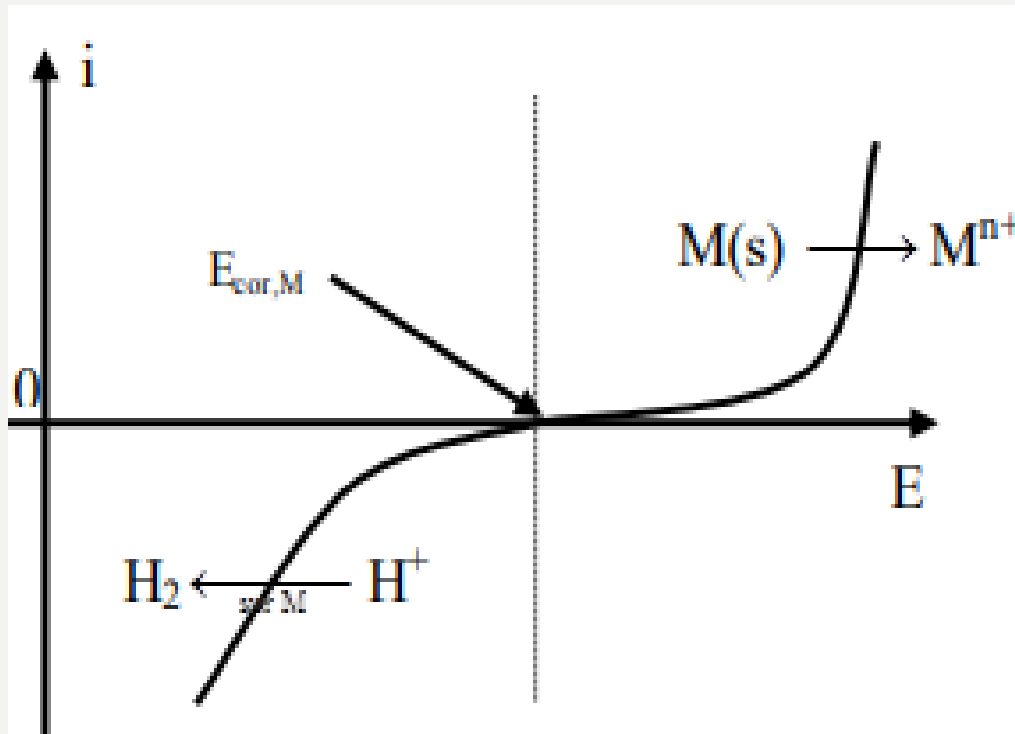


Figure 4 – Courbe intensité-potentiel du métal

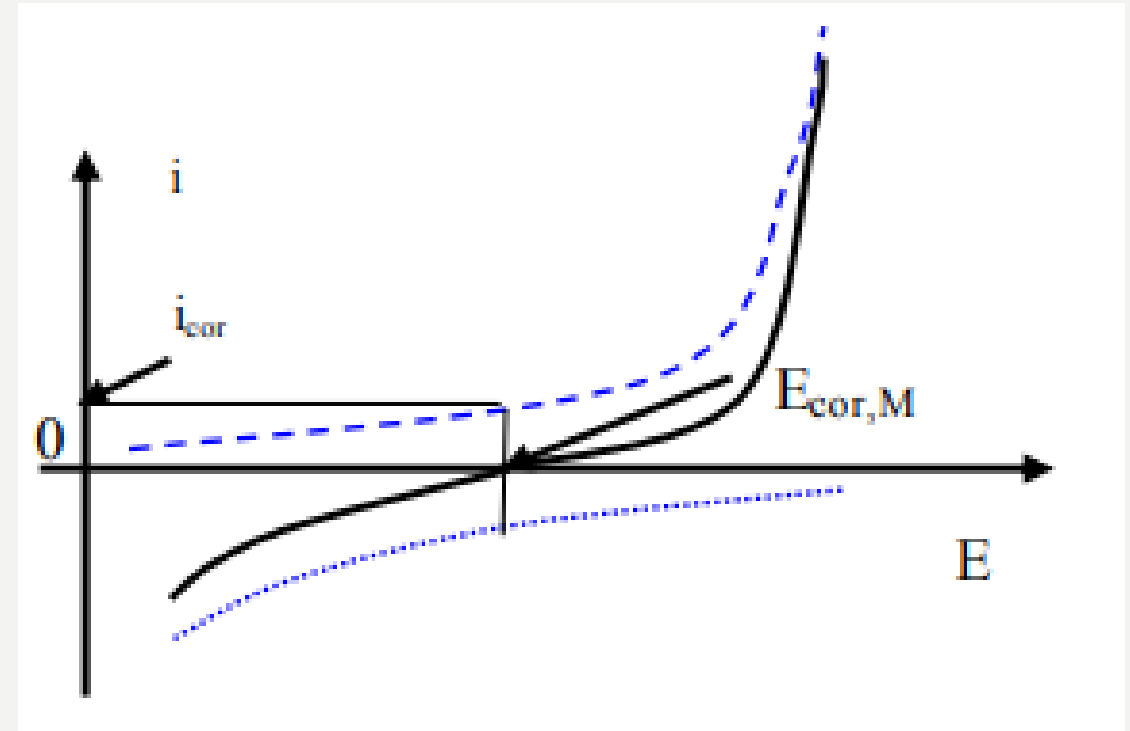


Figure 5 - Branches anodiques et cathodiques de la courbe intensité-potentiel du métal

I. CARACTÉRISTIQUE DE LA CORROSION HUMIDE

2) ASPECT THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DE LA CORROSION

iii. GRANDEURS RELATIVES À LA CORROSION

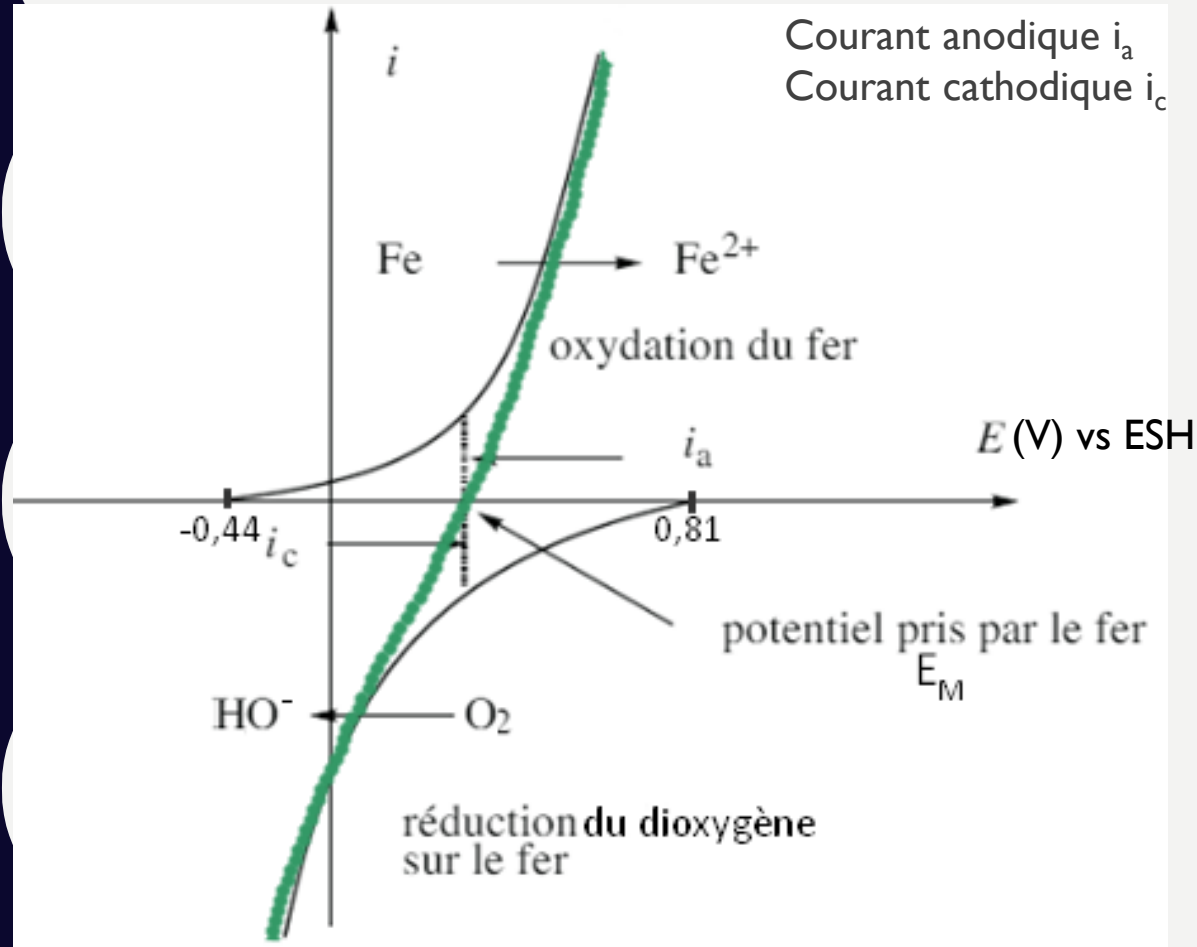


Figure 6 – Courbe intensité-potential du fer

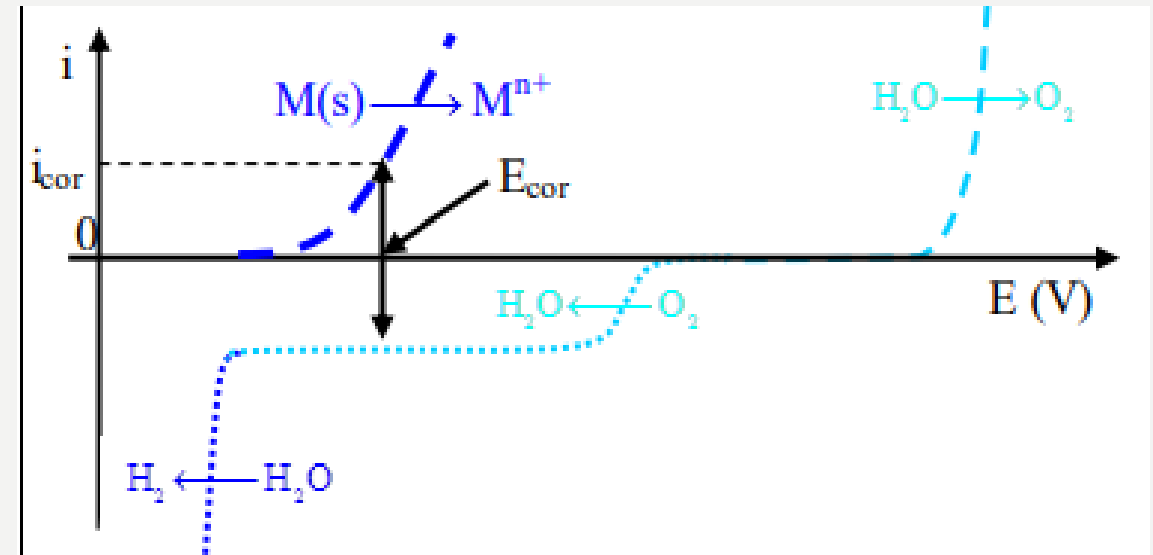


Figure 7 - Branches anodiques et cathodiques de la courbe intensité-potential du métal dans le milieu corrodant basique ou neutre

I. CARACTÉRISTIQUE DE LA CORROSION HUMIDE

3) DIFFÉRENTS TYPES DE CORROSION

Facteurs extérieurs :

- Air oxydant (O_2)
- Pluie acide (H_2O , H^+)
- Contact avec de l'eau de mer (H_2O , $NaCl$)

Facteurs liés au métal en contact avec son environnement :

- Hétérogénéité de surface (défauts, rayures) et de composition (alliages, cristaux)
- Hétérogénéité de concentration du milieu (aération différentielle)
- Hétérogénéité de température

I. CARACTÉRISTIQUE DE LA CORROSION HUMIDE

3) DIFFÉRENTS TYPES DE CORROSION

I. CORROSION HUMIDE DITE UNIFORME

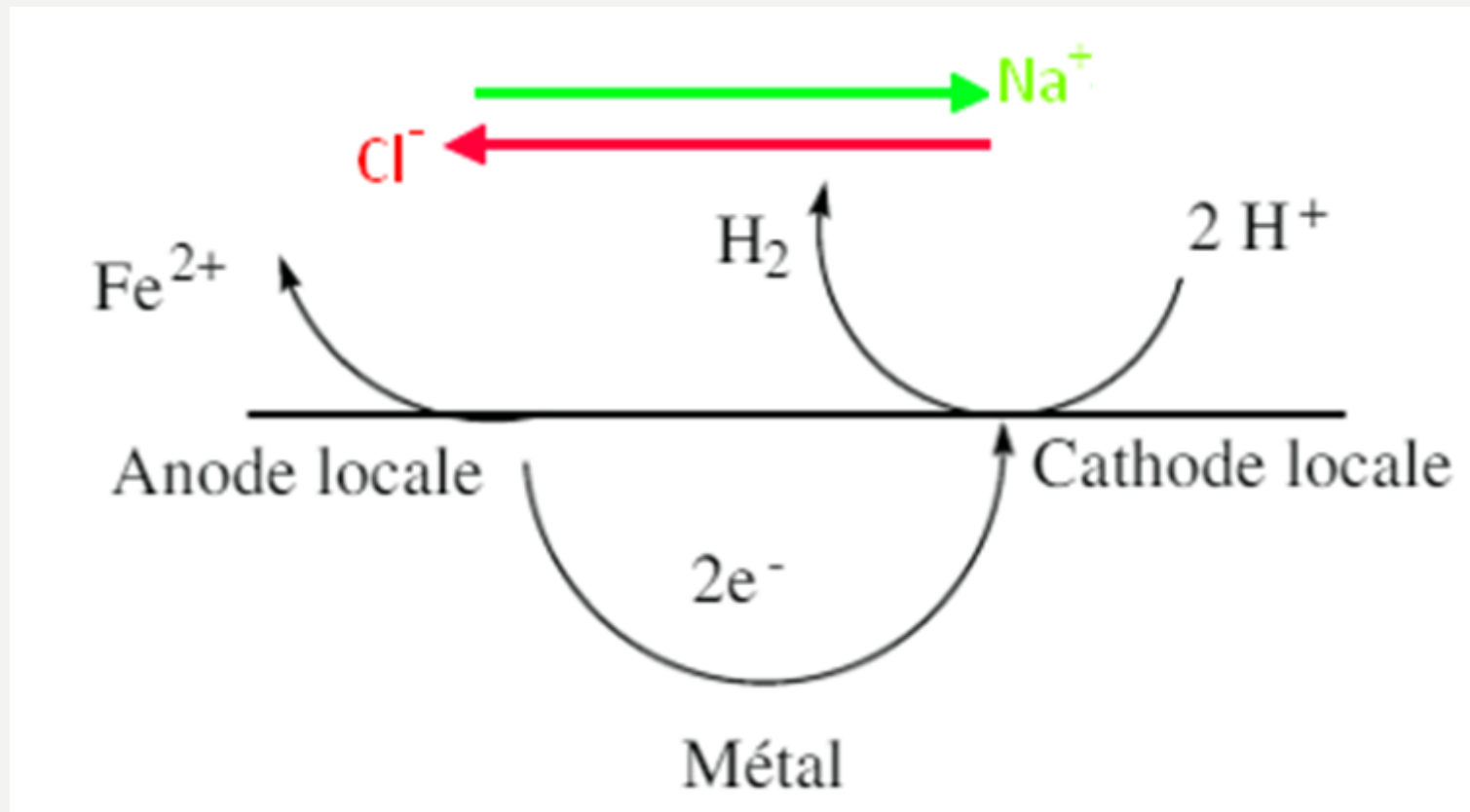


Figure 8 - Oxydation du métal et réduction des ions oxonium à la surface du métal dans l'eau salée

I. CARACTÉRISTIQUE DE LA CORROSION HUMIDE

3) ii. CORROSION HUMIDE DITE DIFFÉRENTIELLE

a) PILES À ÉLECTRODES DISSEMBLABLES (HÉTÉROGÉNÉITÉ DU SUPPORT)

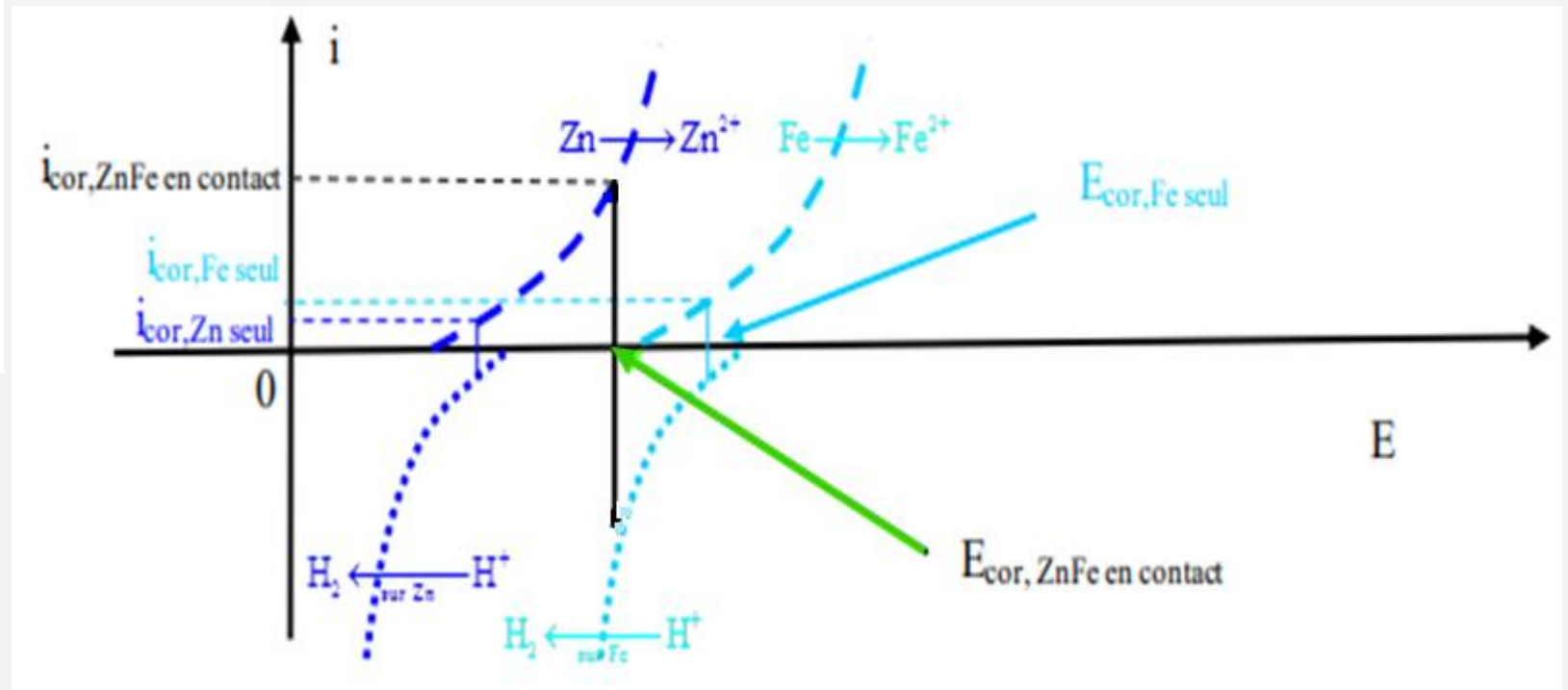
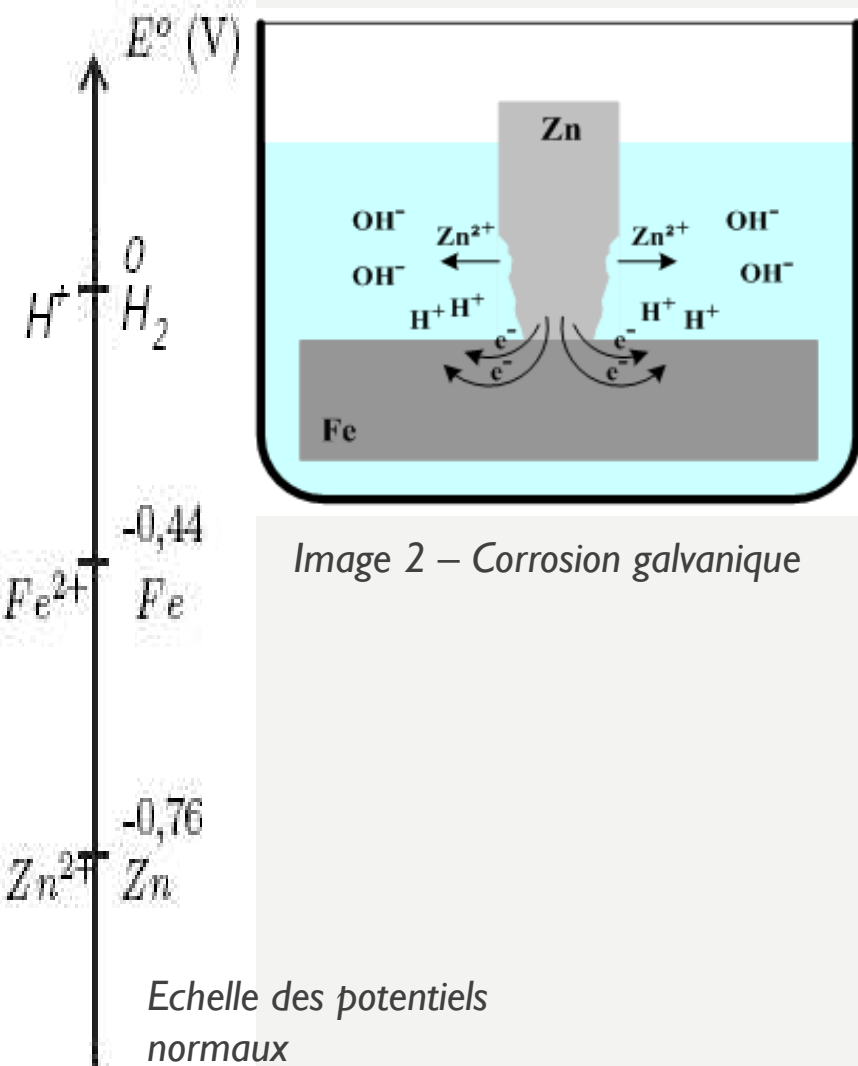


Figure 9 – Branches anodiques et cathodiques de la courbe intensité potentiel du fer et du zinc dans le milieu corrodant

I. CARACTÉRISTIQUE DE LA CORROSION HUMIDE

3) ii. CORROSION HUMIDE DITE DIFFÉRENTIELLE

b) PILE DE CONCENTRATION (HÉTÉROGÉNÉITÉ DU MILIEU)

Expérience de la goutte d'Evans

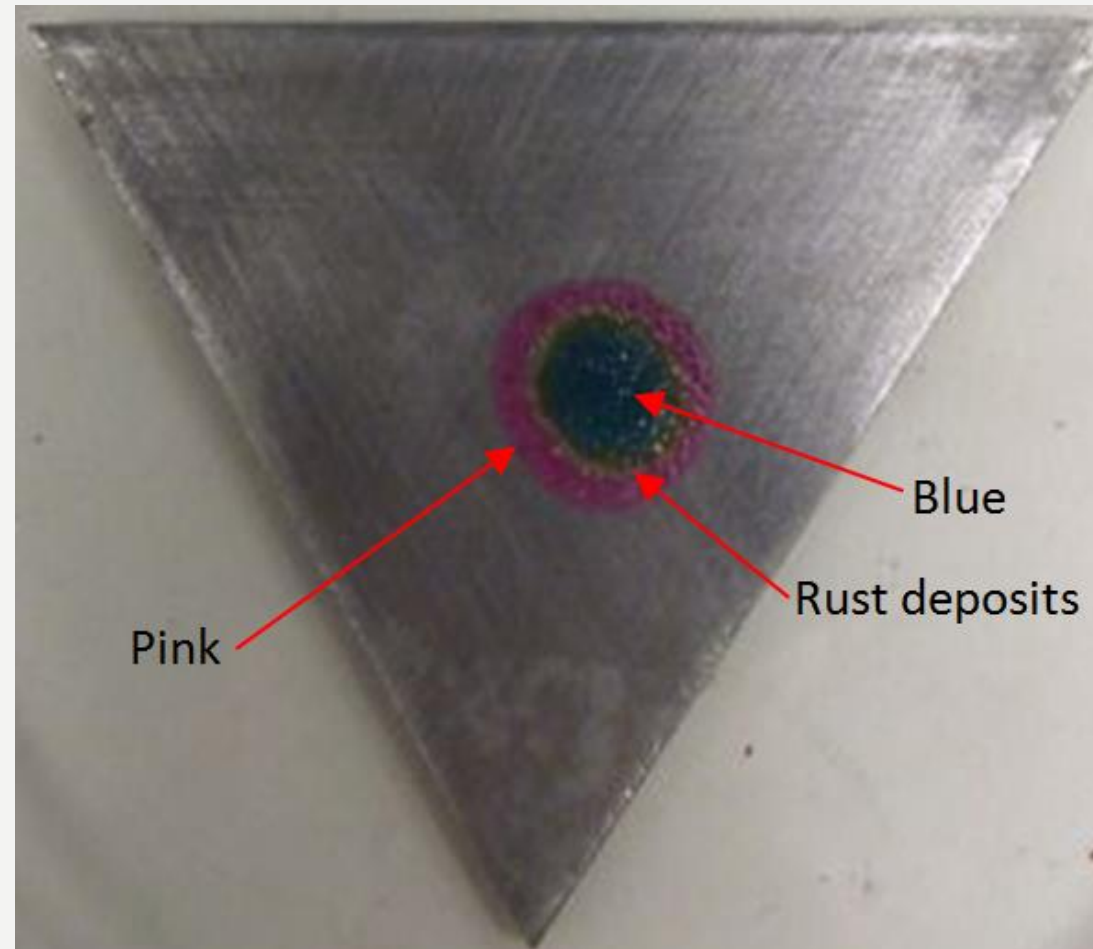


Image 3 – Résultats expérimentaux de l'expérience de la goutte d'Evans

II. PROTECTION CONTRE LA CORROSION

1) REVÊTEMENT

Protection par création d'un film à la surface du métal :

- Peintures organiques ou minérales (protection physique)
→ problème : pouvoir couvrant et adhérence
- Dépôt d'un film métallique par immersion dans un bain de métal fondu ou par électrolyse ;
- Formation d'un oxyde passivant ou d'un phosphate en surface (protection chimique).

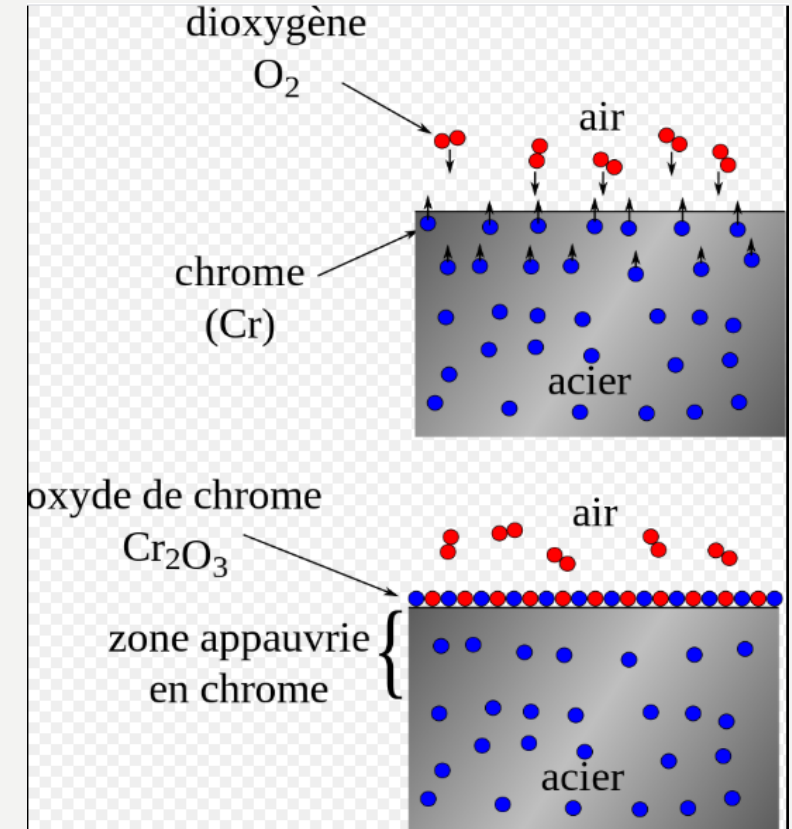


Image 4 - Mécanisme de passivation d'un acier inoxydable

II. PROTECTION CONTRE LA CORROSION

2) PASSIVATION

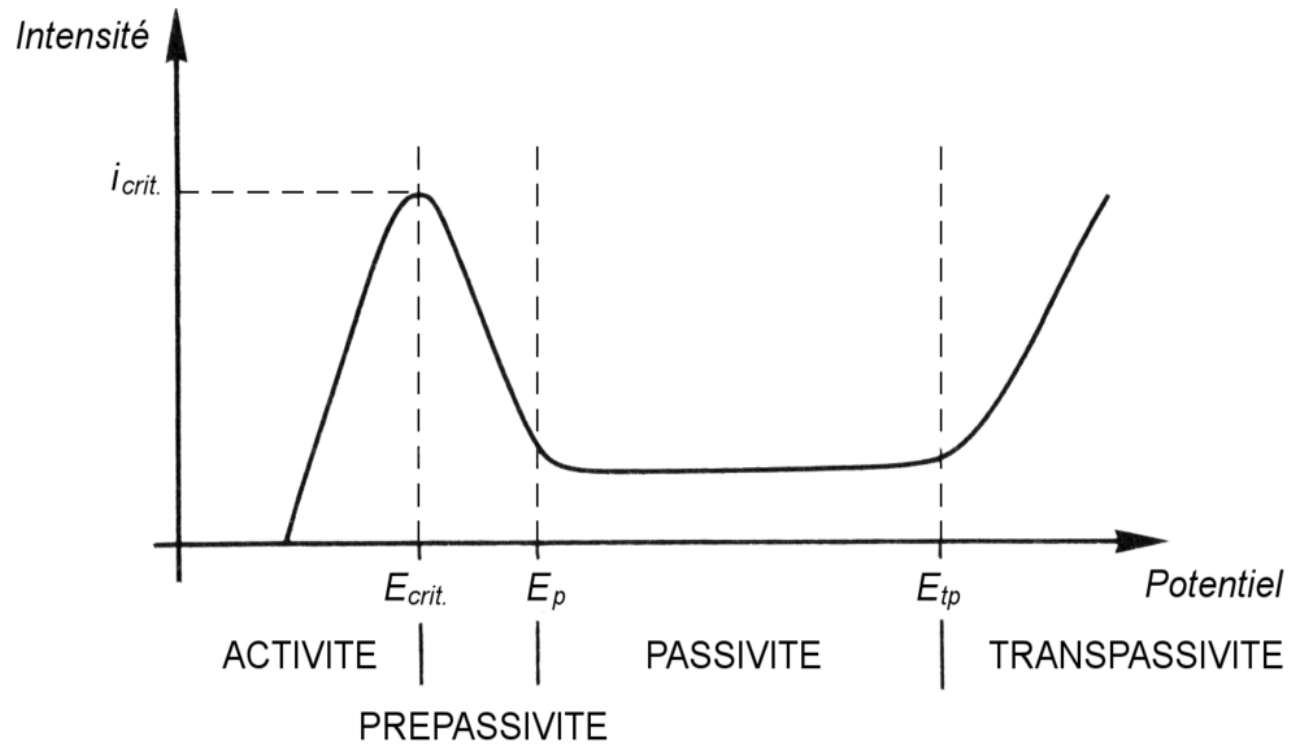


Figure 10 – Courbe de polarisation d'un alliage métallique passivable

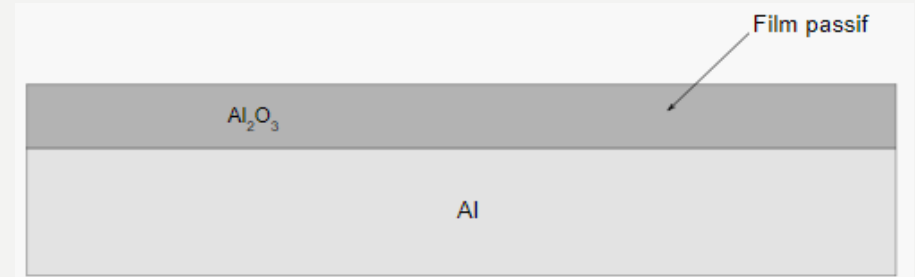


Image 5 – Schéma d'un morceau d'aluminium passivé

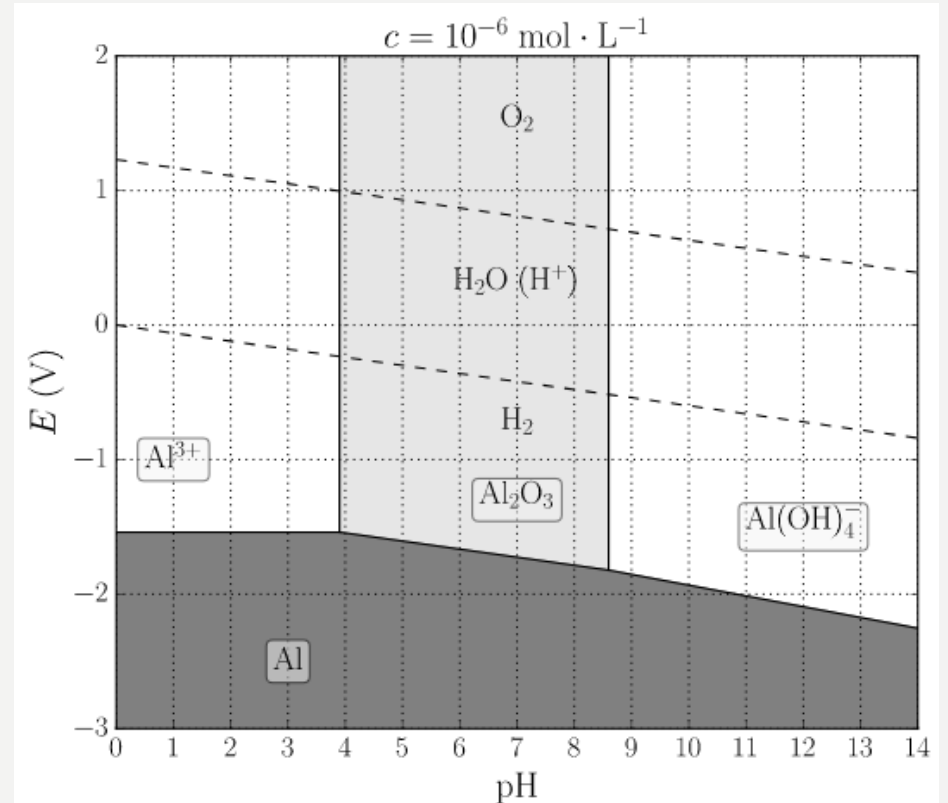


Figure 11 – Diagramme potentiel-pH de l'aluminium

II. PROTECTION CONTRE LA CORROSION

3) ANODE SACRIFICIELLE



Image 6 – Anode sacrificielle zinc sur une coque de bateau

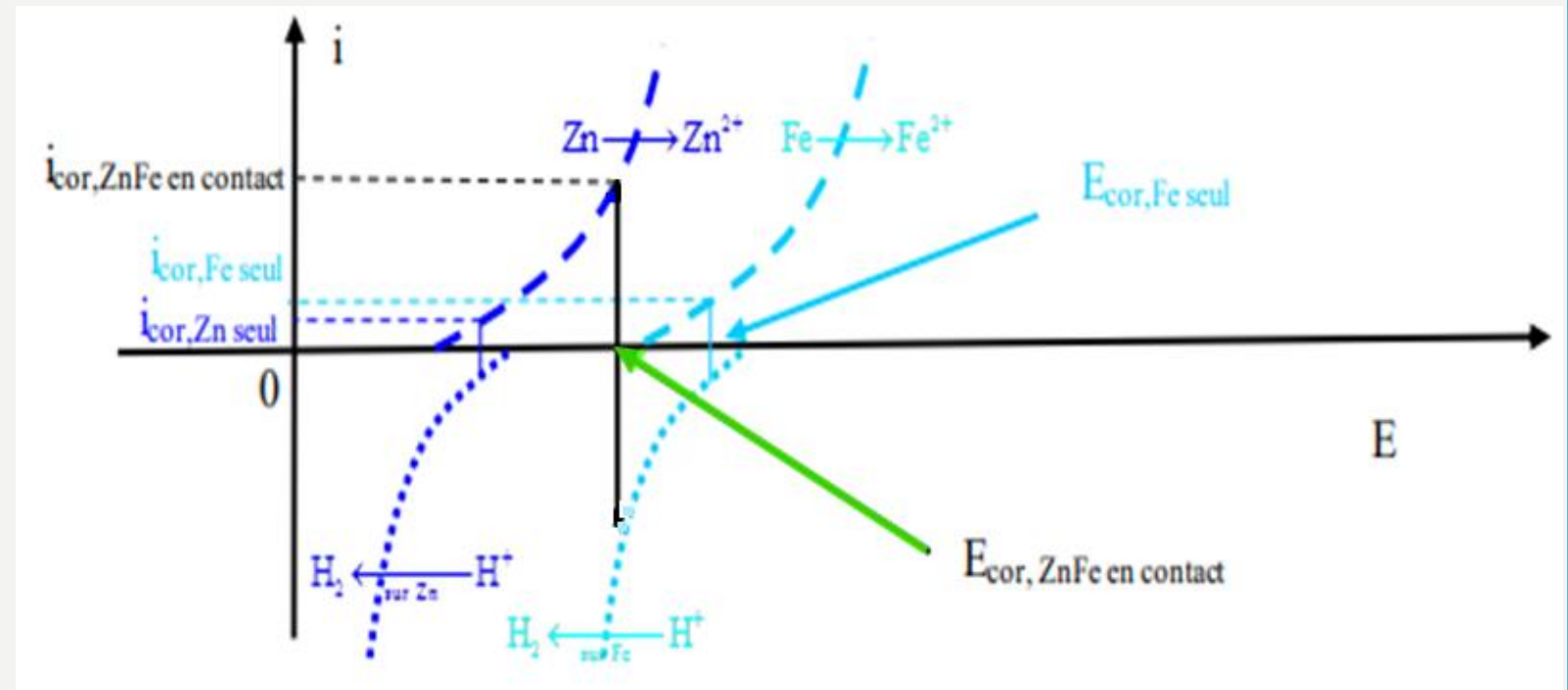


Figure 9 – Principe de l'anode sacrificielle

II. PROTECTION CONTRE LA CORROSION

4) ELECTROCHIMIQUE PAR COURANT IMPOSÉ

→ Protection cathodique : Zone I

→ Protection anodique : Zone 3

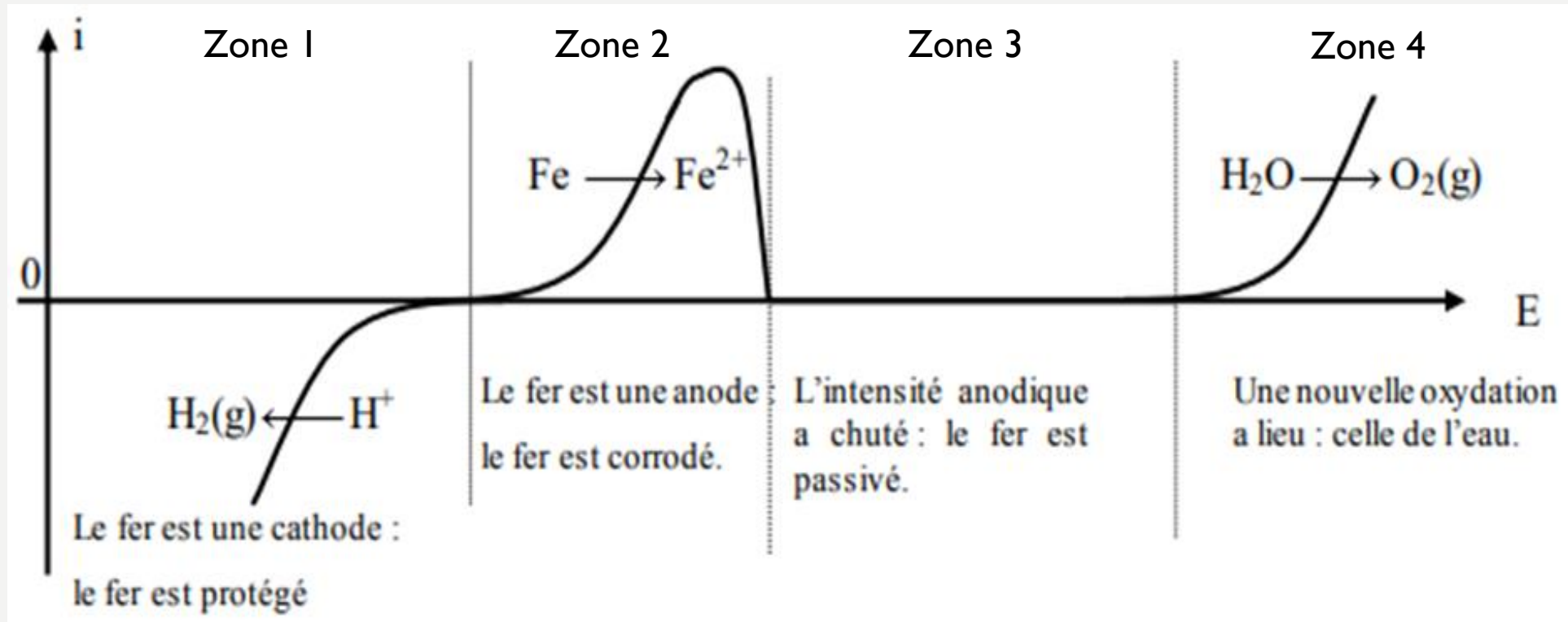


Figure 3 – Courbe intensité-potentiel du fer en solution d'acide dilué

CONCLUSION



Connaître la corrosion est un enjeu crucial !

- Corrosion humide :
 - Commun et très courant.
 - Thermodynamiquement favorisé
 - Oxydation du métal et réduction de l'oxydant
 - Différents facteurs d'influence (air, pluie acide, eau de mer, composition, surface, température, concentration de l'oxydant)
 - Type :
 - Uniforme ou généralisée,
 - Différentielle → galvanique (pile à électrodes dissemblables)
→ aération différentielle (pile de concentration)
 - Courant de corrosion = vitesse de dégradation du métal.
 - 4 types de protection :
 - le revêtement,
 - la passivation,
 - l'anode sacrificielle,
 - l'électrochimique par courant imposé.
- stopper le transfert d'électron de l'oxydation ou le transport de matière.

BIBLIOGRAPHIE

- Chimie tout-en-un : PSI, B. Fosset, Dunod
- LC26 : Corrosion humide des métaux, Damien Riou
 - Chimie : 2e année : PSI-PSI*, P. Grélias, Tec&Doc, Lavoisier
 - BUP 85 I, Illustration d'un cours de protection contre la corrosion des matériaux, Vacandio
 - L'oxydoréduction : concepts et expériences, J. Sarrazin, M. Verdaguer, Ellipses

Web :

- Corrosion des clous : <https://www.youtube.com/watch?v=WcmkdI9t2tg>
- Corrosion Experiment gel (Protocole) : <https://www.youtube.com/watch?v=gfjmemaHHI4>
- Expérience de la chute d'Evans (Image 1, 3) : <https://daveh88.wordpress.com/2015/01/03/corrosion-laboratory/>
- Passivation (Figure 10, image 4) : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Passivation>
- Aspect thermo et cinétique (Figure 2,3,4,5,7,9) : <http://www.ipest.rnu.tn/html/Journee/corrosion.pdf>

BIBLIOGRAPHIE

Illustrations

- Figure 1 : https://eduscol.education.fr/rnchimie/chi_gen/dossiers/kh/03_diagramme_pot_ph_fer.pdf
- Figure 11 : <https://www.f-legrand.fr/scidoc/docmml/sciphys/electrochim/corrosion/corrosion.html>
- Image 2 :
https://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?w=&h=&cache=cache&media=galvanic_corrosion.png
- Image 5 : <https://www.annabac.com/annales-bac/comment-proteger-la-coque-d-un-bateau-de-la-corrosion>

ANNEXES

L'oxydoréduction, J.Sarrazin, M.Verdaguer

■ EXPERIENCE 5.2/4
Zones d'érouissage

Produits et matériel
– solution aqueuse de chlorure de sodium à 3% ; solution éthanolique de phénolphaléine à 1% ; solution aqueuse de ferricyanure de potassium à 1%.
– clous en fer ; agar-agar.
– boîtes de Pétri (6 à 8 cm de diamètre).

Mode opératoire
On nettoie deux clous, comme indiqué au chapitre 1, § E1.1. L'un des clous est placé au fond d'une boîte de Pétri. L'autre clou est tordu plusieurs fois au même endroit, puis déposé au fond d'une boîte de Pétri.
On prépare par ailleurs un gel d'agar-agar de la façon suivante : on porte à ébullition 100 cm³ de la solution de chlorure de sodium et on ajoute 3 g d'agar-agar en poursuivant l'ébullition pendant une dizaine de minutes, sous agitation vigoureuse. Puis on ajoute 1 cm³ de la solution de phénolphaléine et 2 cm³ de la solution de ferricyanure.
Laisser refroidir. Quand le gel commence à prendre, verser le mélange dans les boîtes de Pétri de façon à ce que chaque clou soit entièrement recouvert (utiliser le gel restant pour les expériences E5.2/6, E5.2/10 et E5.2/11). Après refroidissement, chaque clou est ainsi enfermé dans un gel et l'ensemble est aisément manipulable. Après quelques heures (expériences à préparer la veille du jour de la démonstration), on observe :

a) une coloration bleue à la pointe et à la tête du clou et, pour le clou qui a été tordu, aux endroits où il a été tordu et où les pinces ont été placées pour le tordre.
b) une coloration rose le long des autres parties du clou.

L'expérience est présentable pendant plusieurs jours car la diffusion dans le gel est relativement lente (cf. figure E5.14).




Figure E5.14

La statue de la liberté

Le phénomène de corrosion est visible de façon quotidienne, et un exemple intéressant est rencontré dans le cas de la Statue de la Liberté à New-York. Cette statue qui est constituée de lames de cuivre fixées à une armature en fer, a souffert d'une attaque massive de la corrosion. Une intervention a été nécessaire dans les années 1980 afin de tenter d'infléchir le phénomène.

- Les réactions électrochimiques

D'un point de vue chimique, il est facile de comprendre pourquoi le phénomène a lieu et menace la statue de l'intérieur. L'association fer-cuivre constitue une pile de corrosion (pile en court-circuit) dont l'anode est constituée par l'armature en fer et la cathode est constituée par le cuivre. À la surface de l'armature en fer, on assiste à la réaction : $\text{Fe}_{(s)} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ tandis qu'à la surface cuivrée (cathode), on assiste à une réduction (par exemple du dioxygène) selon l'équation : $\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$. Notons que la nature exacte de la réaction de réduction importe peu, il peut aussi s'agir d'une réduction d'oxydes d'azote, d'oxydes de soufre, etc. Le point crucial à retenir est que cette réaction provoque une dégradation profonde de l'armature en fer. Ce phénomène était bien connu de EIFFEL qui élaborait la structure, et des feuilles d'amiante ont été glissées entre les lames de cuivre afin de limiter la conduction électrique. Cette solution s'est révélée insuffisante au bout d'une centaine d'année ! La solution apportée dans les années 1980 a consisté en un remplacement total de la structure en fer (alors dangereusement corrodée) par de l'acier inoxydable, plus résistant à la corrosion. Cette solution n'est pas allée sans difficulté car l'acier présente ses propres inconvénients, en particulier il devient friable lorsqu'il est manipulé pour obtenir des formes précises. Il a donc fallu opérer à forte température pour rendre à l'acier sa flexibilité, ce qui a eu pour inconvénient d'annuler sa résistance à la corrosion ! La résistance à la corrosion a pu être rendue par action d'acide nitrique sur la surface de l'acier (formation d'une couche superficielle d'oxyde protecteur, on parle de passivation du métal). Une solution complémentaire a été de recouvrir de téflon (polymère organique fluoré de formule $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$ l'armature en acier. Quelle gageure pour les chimistes !