**LC 25 : Corrosion humide**

**Niveau :** CPGE

**Prérequis**: Thermodynamique de l’oxydoréduction, diagramme E-pH, cinétique électrochimique

**[1]** Ribeyre, Tout en un Chimie PC-PC\*, de Boeck (p386)

**[2]** Fosset, Baudin, Lahitète, Tout en un Chimie PC-PC\*, Dunod ( p336- 343)

**[3]** DURUPTHY et al. Hprépa Chimie 2ème année MP-MP\*-PT-PT\*. Hachette,2004

**[4]** MESPLÈDE et RANDON. 100 manipulations de chimie générale et analytique. Bréal, 2004.

**[5]** Jean SARRAZIN et Michel VERDAGUER. L’oxydoréduction, concepts et expériences. ellipses, 1991

**[6]** Danielle CACHAU - HEREILLAT. Des expériences de la famille Réd-Ox. de boeck, 2007.

**[7]** Préconisations d’installation d’un ballon d’ECS face à la corrosion galvanique [[lien](http://www.apper-solaire.org/Pages/Fiches/Ballons/Preconisations%20d%20installation%20ballon%20ECS%20face%20a%20la%20corrosion%20galvanique/index.pdf)]

**[8]** Frédéric Legrand, Corrosion humide [[lien](https://www.f-legrand.fr/scidoc/srcdoc/sciphys/electrochim/corrosion/corrosion-pdf.pdf)]

1. **Phénomène de corrosion**
2. **Corrosion différentielle**
3. **Protection contre la corrosion**

**Intro : [1] [2]**

La corrosion est donc un enjeu industriel important cas 5% du PIB des pays industrialisés est destiné à la prise en charge de la corrosion, les dégradations mondiales s’élèvent à plusieurs milliards d’euro par ans.

Transition : Nous allons donc utiliser la chimie pour comprendre ce phénomène et trouver des moyens de s’en protéger .

1. **Phénomène de corrosion**
2. **Définitions**

~Slide image de corrosions

**Corrosion d’un métal: Réaction électrochimique entre un métal et son environnement conduisant à la dégradation du métal par oxydation. [3]**

* **Humide : présence d’eau, O2 et H2O sont les principaux agents oxydants** mais d’autre peuvent intervenir ( MnO4-, ClO-,No3-,Cl2, SO3)

Il n’est pas nécessaire que l’eau contienne d’autre espèces : en 2005 le fond d’un réservoir de la raffinerie de Kallo s’est percé car l’eau de s’écoulait plus.

De façon général : on a toujours une anode et une cathode. Le métal se faisant oxyder est l’anode.

Il est possible d’observer des oxydes comme Fe2O3(s) ou Al2O3(s) se former lors d’une corrosion. Ces oxydes n’occupent pas le même volume que le métal dont ils sont issus, déformant ainsi le matériaux (Grilles d’acier dans le béton)

**Corrosion uniforme : les zones cathodique et anodique se déplacent sur la surface du métal, celui-ci est corrodé uniformément.**

~Slide : corrosion homogène d’une épave en fer

**Corrosion différentielle : la corrosion ne se fait pas de manière homogène sur le métal à cause d’une inhomogénéité du milieu ou du métal.**

Transition : On va commencer par étudier la corrosion uniforme, afin de développer des outils qui permettront d’étudier la corrosion de manière générale.

1. **Corrosion uniforme : étude thermodynamique**

Expérience 1 : immerger totalement Clou en fer dans eau acide **[4]**

* Montrer le chapelet de bulles
* Mettre de la phénophtaléine( ion H+) et de l’hexacyanoferrate (III) (+ Fe2+ 🡪 bleu de Prusse) pour mettre en évidence la corrosion.

attention la phénophtaléine est un cancérigène probable ( utiliser le BBT si possible)

La phénophtaléine met en évidence al présence d’ion HO- et l’hexacyanoferrate (III), en se complexant avec Fe2+ devient bleu et met en évidence ces cation métalliques.

~Slide : Diagramme E-pH de l’eau et du fer (concentration de tracé = 10-6mol/L pour le fer )

Effectivement le fer et l’eau ont des domaines de prédominance disjoints en milieu acide, il vont donc pouvoir réagir ensemble selon la réaction d’oxydoréduction :  **[3][2]**

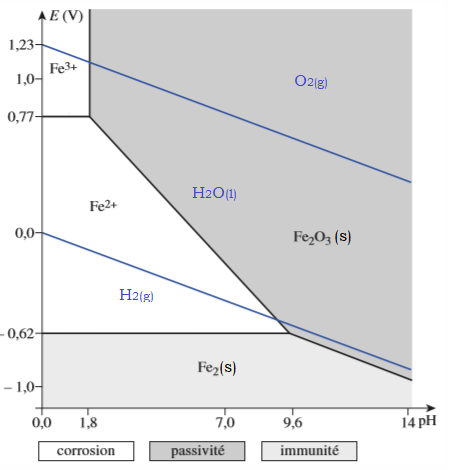
**2H2O + 2 e- = H2(g) + 2 HO-(aq)**

**Fe(s)=Fe2+ + 2 e-**

**……………………………………………………………...**

**Fe(s) + 2H2O(l) = Fe2+(aq)+ H2(g)+2HO-(aq)**

**On peut distinguer plusieurs zones dans le diagramme E-pH :**

****

**Zone de corrosion : domaine de stabilité des ions issus du métal**

**Zone d’immunité : domaine d’absence d’attaque du métal**

**Zone de passivation : domaine d’existence d’oxydes solides.**

Ce diagramme met également en évidence le faite qu’une réaction entre le dioxygène de la solution aqueuse et le fer est thermodynamiquement possible. Or expérimentalement on ne constate pas cette réaction dans notre cas🡪 blocage cinétique

Transition : pour comprendre ce blocage cinétique, on va étudier les courbe intensité-potentiel

1. **Corrosion homogène : étude cinétique**

~Slide : courbe i=f(E) du fer dans l’eau oxygénée

**On a vu en cours de cinétique électrochimique que l’intensité électrique est lié à la vitesse de la réaction via l’équation i=ne-.F.v où F est le constante de Faraday et ne- est le nombre d’électrons échangé lors de la réaction.**

Ici il n’y a qu’une électrode : le clou en fer.

Les réactions d’oxydation et de réduction ont donc lieu sur la même électrode et l’équilibre correspond à l’égalité des intensités anodique et cathodique. **La réaction électrochimique a donc lieu seulement s’il existe un potentiel tel quel ia=|ic|.**

On voit sur la courbe i=f(E) du fer dans l’eau oxygénée qu’un tel potentiel ne peut être défini pour l’oxydation du fer par le dioxygène, la corrosion du fer par le dioxygène dans cette configuration est donc impossible ! (blocage cinétique)

Au contraire on voit qu’on peut définir un tel potentiel pour l’oxydation du fer par l’eau et on appel ce potentiel le potentiel mixte ou potentiel de corrosion.

**Point important : ia=|ic| donc i= ia+ ic=0 . Donc il n’y a pas de courant et donc pas de mouvement d’électron dans le métal pour la corrosion homogène.**

Transition : Nous avons vu le cas simplifié de la corrosion homogène mais la nature présentes très souvent des inhomogénéités. Nous allons donc nous intéresser à ces cas là à travers la corrosion différentielle.

1. **Corrosion différentielle**
2. **Définition**

Expérience 2 : Zones d’écrouissage d’un clou **[5]p290[6]p156**

- En préparation : élimer une zone d’un clou tordu (faire au début de la préparation car très long), le mettre dans l’agar-agar et mettre de la phénophtaléine et de l’hexacyanoferrate (III) pour mettre en évidence la corrosion.

- Devant le jury : identifier les zones où se passe l’oxydation et où se passe la réduction

Ici, les zones où l’oxydation a lieu sont les zones qui ont été mécaniquement « malmenées » lors de la fabrication du clou : cela les a déstructurées cristallographiquement et a réduit la couche d’oxyde passivant qui les protégeait.

**Les zones d’oxydations et de réduction étant distinct, il va y avoir une circulation d’électrons dans le métal entre l’anode et la cathode qui vont constituer des micropiles locales.**

On a désormais affaire à des micropiles : il n’y a plus de potentiel mixte mais des fém, et le courant se déplace de façon macroscopique.

Transition : il existe des situations de la vie courante qui peuvent engager différents types de corrosion différentielle que nous allons présenter deux.

(savoir qu’il existe d’autre sorte [[lien](https://www.cdcorrosion.com/index.php)])

Lancer Expérience 4 : Electrolyse d’une solution de sulfate de zinc (électrozingage) **[6]p232**

-faire tourner l’électrolyse que 15 min

-Attention au sens des électrodes !!

1. **Corrosion galvanique**

**Ici l’hétérogénéité vient de la présence de deux métaux différents**. **[7]**

C’est un problème auquel est confronté les plombier lors de la poses d’un ballon d’eau chaude par exemple : Ils savent qu’il ne faut pas mélanger des conduites en cuivre et en acier (alliage fer-carbone) sinon le l’acier serait détruit par la corrosion.

~Slide : Tuyaux et courbe i=f(E) du fer et du cuivre dans l’eau

Comme on a vu précédemment, la réaction de corrosion n’a lieu que s’il existe un potentiel tel que l’intensité cathodique et anodique soient égales en valeur absolue.

On voit alors que le fer va se faire oxyder par l’eau mais pas le cuivre. Les réactions ayants lieux à la surface des électrodes, l’oxydation du fer se fait sur lui-même et la réduction de l’eau se fait sur le cuivre. **Il y a une circulation d’électron entre le cuivre et le fer.**

Le fer est donc l’anode et le cuivre la cathode et **des deux métaux mis en contact, c’est le plus réducteur qui se corrode.**

Transition : On a vu un premier type d’inhomogénéité, on va voir un deuxième type d’inhomogénéité : inhomogénéité en concentration de dioxygène

1. **Corrosion par aération différentielle**

~Slide : image coque de bateau

Ce type de corrosion s’observe beaucoup dans les milieux marins, dans des milieux riches en NaCl et riche en dioxygène avec une forte agitation, l’oxydation du fer par le dioxygène va avoir lieu et est responsable de la corrosion sur la coque des bateaux en acier. **[8]**

Le dioxygène va donc se réduire dans les zones riches en dioxygène et l’acier s’oxyder dans les zones pauvres en dioxygène. La ligne de flottaison d’un bateau est donc au-dessus de la zone de corrosion.

**De manière générale, ce sont toutes les hétérogénéités qui vont amener des phénomènes de corrosion : gradient de températures, différences de surface …**

On peut comprendre l’aération différentielle de deux façons différentes :

-Comme une pile de concentration : La concentration en O2 est liée au potentiel : une plus grande concentration augmente le potentiel. La réaction aura tendance à égaliser les potentiels entre le haut et le bas de la coque, et va donc consommer O2 en haut et Fer en bas.

- Comme une différence de passivation : La zone la plus pauvre en oxygène aura un pH plus faible et la passivation du fer sera donc moins efficace. Elle sera donc le lieu de l’oxydation du fer.

Transition : On a compris qu’elles sont les origines de la corrosion, on peut donc se demander comment s’en protéger.

1. **Protection contre la corrosion**
2. **Protection par isolement**

Le but est ici d’empêcher les réactions électrochimiques :  **[3] [2][7]**

~Slide manchon et passivation

Dans le cas du plombier, on va **empêcher la circulation du courant électrique entre les deux métaux** en plaçant un isolant entre les deux (manchon galvanique).

On peut également recouvrir le métal réducteur d’une couche productrice :

* **Recouvrement inoxydable comme la peinture**
* **Par passivation du métal.**

Dans le cas de la passivation du métal, on porte ce dernier à un potentiel suffisamment élevé pour qu’il forme une couche d’oxyde sur sa surface et s’isole du milieu extérieur. Pour que ça soit efficace il faut que la couche soit **homogène et non poreuse**.

Dans le cas du fer, on forme bien une couche d’oxyde mais celle-ci est poreuse et donc inefficace. Industriellement, on **recouvre les matériaux fait de fer par un couche de zinc qui va se passiver** et former une couche d’hydrocarbonate de zinc bien homogène et non poreuse.

En laboratoire cette couche de zinc est déposée sur le matériau par électrozingage.

Expérience 4 : Electrolyse d’une solution de sulfate de zinc (électrozingage) **[6]p232**

-faire tourner l’électrolyse que 15 min

-Attention au sens des électrodes !!

Concernant la protection de corrosion du fer par le zinc :

— Dans l’air, le zinc forme une couche d’hydrocarbonate de zinc qui le protège de la corrosion.

— Dans l’eau (de mer par exemple), le revêtement en zinc s’oxyde en Zn2+, mais cette réaction se produit conjointement avec la réduction de l’eau, qui forme des ions HO–. On a ainsi précipitation des ions zinc en Zn(OH)2, qui se redépose sur le revêtement.

Transition : Ces protections ont pour défauts que si une fissure apparait dans le milieu isolant alors le phénomène de corrosion différentiel pour à nouveau avoir lieu. Il faut donc une autre solution pour les structures qui peuvent facilement subir des chocs comme les coques des bateaux par exemple.

1. **Anode sacrificielle**

**Il s’agit de mettre près du métal à protéger un métal plus réducteur qui va s’oxyder à la place de celui-ci et jouer le rôle de l’anode. Cette anode sacrificielle va se corroder à la place du premier métal, d’où son nom.**

~Slide : pour bateau et zinc

Pour les bateaux, on met du zinc qui va donc s’oxyder à la place du fer comme on peut le voir sur la courbe intensité-potentiel.

Cette protection à l’avantage d’être facile à mettre en œuvre mais il faut remplacer le zinc régulièrement.

Environ 40% de la production française de zinc sert à protéger contre la corrosion.

**Conclusion :**

La corrosion est un phénomène électrochimique qui naît généralement d’hétérogénéité dans le système métaux-environnement. La connaissance des processus nous permet de contrôler la corrosion mais jamais de l’éviter à 100%

Nous avons parlé de deux protections possibles, mais il en existe d’autre comme la protection par courant imposé où l’on fait circuler un courant de réduction de sorte à faire baisser le potentiel suffisamment pour que l’oxydation du métal n’ai pas lieu **[2] p 343**