LC 26 – Corrosion humide des métaux

Niveau : CPGE (PSI-MP)

Prérequis : Oxydoréduction, diagrammes E-pH, Courbes i-E

Biblio :

[1] HPrépa Chimie 2ème année, PC/PC\*, hachette

[2] Tout-en-un PSI PSI\*, Dunod

[3] Chimie PSI PSI\* 2ème année, Nouvelle édition, Lavoisier, collection Méthodes et annales, Grécias-Tejedor

[4] Chimie PSI PSI\* 2ème année, Nouvelle édition, Lavoisier, Collection Référence Prépas, Pierre Grécias

[5] D. Cachau-Herreillat. *Des expériences de la famille Réd-Ox*, volume 2e édition. De Boeck, 2011. (Prendre la 1ère edition aussi)

[6] R. Barbe and J.-F. LeMaréchal. La Chimie Expérimentale, volume 2. Chimie organique et minérale. Dunod, 2007

Message : aboutissement du cours d’oxydoréduction. La corrosion est un enjeu industriel et économique majeur, qu’il nous faut comprendre pour mettre en place des procédés capables d’en limiter les effets.

Intro : **[1] p.375**, Parmi les réactions spontanées, les réactions de corrosion et leur contrôle thermodynamique et cinétique sont d’une énorme importance pratique et économique : chaque année, la corrosion humide provoque la destruction d’environ 150 millions de tonnes de fer ou d’acier, soit environ le cinquième de la production mondiale ! Les conséquences économiques sont désastreuses : au coût de remplacement des pièces corrodées, s’ajoute celui des arrêts de fonctionnement nécessaires à leur changement ou à leur réparation. La protection du fer et de l’acier, et plus généralement de tous les métaux corrodables, est donc un objectif prioritaire.

**Exp** : Mise en évidence de la corrosion : montrer la première boite de pétri avec la corrosion. **[5] p.171** **et 1ère édition p.159**

L’objectif de cette leçon est de comprendre le phénomène pour être capable de développer des stratégies de protection d’un métal comme le fer/acier (utilisé pour les bateaux, les bâtiments, les cuves etc...) contre la corrosion.

1. Etude générale du phénomène de corrosion
2. Définitions

**[3] p.199** Corrosion : oxydation de ce métal en profondeur (à l’état d’ion métallique)

Corrosion sèche : par le dioxygène de l’air (ou d’autres réactifs gazeux)

Corrosion humide : par des agents oxydants en solution ( dissous, ou ). La corrosion humide peut se faire à cause de l’humidité de l’air, des pluies sur les objets métalliques, des objets enterrés ou carrément immergés.

**[4] p.291**, équation d’oxydation du métal (fer, zinc, cuivre), de réduction d’un oxydant (eau, O2) puis réaction de corrosion du métal.

**[3] p.199** La corrosion humide peut-être chimique : corrosion uniforme ou électrochimique : corrosion différentielle. On s’intéresse dans cette partie à la corrosion uniforme.

**[2] p.324** Corrosion uniforme lorsque l’intégralité d’une pièce métallique est corrodée de façon parfaitement homogène sur toute sa surface. Transfert des électrons du réducteur (métal) vers l’oxydant (eau ou O2 dissous). Pas de circulation d’électrons dans la pièce métallique.

Transition : En pratique, la corrosion uniforme apparaît principalement lorsqu’elle est favorisée thermodynamiquement et cinétiquement.

1. Aspects thermodynamiques

**[2] p.325** diagrammes E-pH : facilité thermo de la corrosion. **PWP.** diagramme E-pH du Fer dans l’eau à faire sur ChimGéné. Concentration de tracé (10^-6 : metal subissant la corrosion donne naissance à des substances solubles en solution dont c = ctracé)

Définition et présentation des domaines d’immunité, de passivation et de corrosion sur le diagramme. **[1] p.399**

Transition **:** En milieu acide, la corrosion du fer par l’eau est thermodynamiquement favorisée. Elle l’est d’ailleurs d’autant plus en milieu aéré (il existe du dioxygène dissous en solution) (oxydation par O2). Qu’en est-il d’un point de vue cinétique ?

1. Aspects cinétiques

**[2] p.314-315** On a vu dans le cours d’oxydoréduction que l’aspect cinétique est déduit de l’étude des courbes intensité-potentiel. On trace la demie-vague d’oxydation du fer solide en, et la demie-vague de réduction de *H*2*O* en *H*2,

**à** *pH* = 0. Valeurs pour une concentration en Fer de 10^-6 sont :



En corrosion uniforme, le métal, ici le fer n’est pas parcouru par un courant d’ensemble : constitue un volume équipotentiel : tous les électrons émis lors de l’oxydation sont consommés lors de la réduction de sorte que l’on a nécessairement. Le potentiel pris par l’électrode est appelé potentiel mixte et en ce point. Est l’intensité de corrosion.

Transition **:** Lorsque, comme on vient de le voir pour le fer dans l’eau à pH=7, la réaction de corrosion est lente, elle ne peut être homogène et on voit alors un phénomène de corrosion hétérogène, appelé corrosion différentielle.

1. Facteurs influençant la corrosion
2. Corrosion différentielle

**[4] p.292** Lorsque l’attaque s’exerce de façon différente en deux zones de la surface du métal : circulation d’électrons au sein du métal pour relier ces deux zones : corrosion dite électrochimique. Elle fait intervenir des micropiles : cathode / anode, progressivement détruite au cours de la réaction. **[1] p.400.**

Ce sont les ions présents en solution sui conduisent la charge en dehors du métal. La corrosion est d’autant plus efficace que la solution est ionique, typiquement l’eau de mer.

**Exp** : même que toute à l’heure avec de l’eau salée.

Transition : s’intéresser à un autre facteur

1. Influence de l’aération

Une surface abimée augmente l’aire efficace de la réaction chimique et s’oxyde ainsi plus rapidement

Exp : Goutte d’Evans, **[5] p.166 PWP**

**[4] p.301** Schéma pile d’Evans et réactions. C’est dans la zone la moins oxygénée que le fer se corrode. Dans l’autre zone, le dioxygène est consommé ce qui tend à diminuer le différentiel d’aération. Ainsi si une pièce en fer présente une fissure, c’est dans la partie la plus profonde de la fissure, donc la moins aérée que se produit la corrosion. Ce produit en profondeur : peut entrainer la perforation s’il s’agit d’une plaque.

Transition **:** Pour revenir à notre introduction sur les enjeux industriels, on doit maintenant se poser la question de comment protéger un métal de la corrosion.

1. Stratégie de protection – **[2] p.300**
2. Protection par passivation – Protection chimique

**Exp**: Tracé de la courbe i-E du fer. Potentiel de Flade. Voir **[5], p. 269.**

**[1] p.401**, **[4] p.305, [2] p.329** On a déjà évoqué le sujet sur le diagramme E-pH, il existe un domaine où le métal est passivé. C’est un phénomène que l’on peut aussi voir sur les courbes intensité-potentiel. Pour les valeurs de potentiel immédiatement supérieures à Epassivation aussi appelé Eflade, le courant diminue très brutalement et prend une valeur à peu près constante qui dépend de la nature du métal. Dans cette zone, le métal est dit passivé, protégé de la corrosion. Il y a formation d’une couche protectrice à la surface du métal. C’est le cas de l’aluminium et du chrome. En revanche, pour le fer, cette intensité reste notable et cela correspond à une protection bcp plus limitée contre la corrosion. **PWP**

Transition : Autre méthode, plus efficace de protection contre la corrosion

1. Protection par traitement de surface – protection physique

**[1] p.401** et **[4] p.304** (Enlever cette partie si pas de temps). Recouvrir le métal d’une couche protectrice ! Par exemple, un verni/peinture neutre inoxydable, un dépôt de couche protectrice par réaction chimique (parkérisation) - ex : Fe plongé dans FePO4 chaud donne une couche de phosphate de fer, dépôt d’une couche d’un autre métal (galvanisation) soit plus électropositif mais qui se passive bien, comme le zinc, ou moins électropositif, comme le chrome, qui ne va donc pas corroder. Ok pour des petites pièces type visserie etc, éventuellement jusqu’à la camionnette... mais pas trop jouable pour protéger la coque d’un bateau. **PWP**

Transition : Autre méthode de protection contre la corrosion

1. Protection par une anode sacrificielle

**[3] p.306** et **[1] p. 403**

**Exp** : Faire les expériences de clou en fer enroulé de zinc ou cuivre respectivement dans deux boîtes de pétri différentes et étudier leur corrosion. **[5], p.171** en remplaçant le magnésium par du zinc.. On peut faire la pile d’Evans pour avoir un expérience quantitative.

On explique enfin pourquoi au contact du zinc la corrosion est évitée. Voir une anode sacrificielle de bateau **PWP**. On peut s’amuser à faire la petite application numérique pour la coque de navire présentée dans **[6], p.253**. 40% de la production française de zinc sont consacrés à protéger l’acier de la corrosion !

CCl : lorsqu’un métal plonge dans une solution présentant des différences de concentration d’éléments électro actifs, il y a corrosion :

* Dans la zone la plus diluée ;
* Dans la zone la moins aérée ;

Ouvrir sur une autre méthode pour protéger l’acier : la présence de Nickel et/ou de chrome dans l’alliage : Nickel-Chrome ! Mais cher, donc la plupart du temps c’est acier + protection. On peut aussi parler (et se renseigner) de protection par courant/potentiel imposé.

Commentaires/remarques :

* les solides qui se forment sont le plus souvent des oxydes et non des hydroxydes car, si ceux-ci se forment rapidement, ils sont généralement moins stables que les oxydes correspondants, ex : pour le Fer, on a à la place de .
* Le domaine de passivation est plus subtil que celui qui apparaît sur le diagramme E-pH : il peut être plus petit, si un des solides formés est en fait poreux et ne forme pas une couche imperméable sur le métal. Au contraire, il peut être plus grand dans certaines conditions. Par exemple, le *CO*2 de l’air peut se dissoudre dans l’eau et donner *HCO*3- qui, lors de la corrosion du zinc en *Zn*2+, forme un précipité imperméable : *Zn*(*HCO*3)2.