LC 25 :Corrosion humide des métaux

Prés requis : Réactions d’oxydoréduction, Diagrammes E-pH, Courbes courant-potentiel, Électrolyse

Introduction :

Plus de 20% de la production de fer sert à remplacer le fer rouillé. Cela représente plusieur dizaines de milliard d’euro par an, il est donc essentiel de minimiser ces pertes. La rouille étant un processus chimique, on utilise la chimie pour résoudre ce problème.

# I]La Corrosion

## A)Définitions

Corrosion humide : ensemble des phénomènes par lesquels un métal tend à s’oxyder sous l’influence de réactifs en solution.

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

Corrosion uniforme : les zones anodiques et cathodiques se déplacent à la surface du métal, celle-ci est « rongée » uniformément.   
Corrosion différentielle : certaines parties de la surface sont protégées et constituent des zones cathodiques où l’oxydation n’a pas lieu.  
On va commencer par étudier la corrosion uniforme, afin de développer les outils qui permettent d’étudier la corrosion de manière générale.

Pour étudier l’oxydo-réduction et donc la corrosion, il nous faut nous intéresser aux aspects thermodynamiques via les diagrammes E-ph et cinétique via les courbes intensité potentiel.

## B)Corrosion uniforme : étude thermodynamique

Afin d’étudier les réactions d’oxydoréduction en milieux aqueux, on doit tracer des diagrammes  
potentiel-pH. Convention de tracé : limite de corrosion.  
On plonge un clou dans de l’eau en milieu acide/basique : corrosion dans le domaine acide, formation d’un oxyde dans le domaine basique. Donner les équations de réaction.

immunité: domaine d’existence thermodynamiquement stable du M(s)

corrosion: domaine d’existence des espèces dissoutes

passivité: domaine d’existence des espèces protectrices de la corrosion

Leur définition est indépendante du diagramme de stabilité de l’eau! Cependant, en superposant le diagramme de stabilité de l’eau, on peut voir les réactions qui auront lieu ou non.

On peux l’observer tous les jour, par exemple pour l’opéra garnier formation du vert de gris.

2Cu(s) + O2(g) + H2O(g) + CO2(g) → Cu2(OH)2CO3(s)

Important : il n’y a pas de mouvement d’électrons dans le métal, tous les échanges se font à  
la surface.

Il peut y avoir blocage cinétique.

## C)Corrosion uniforme : étude cinétique

La vitesse de corrosion est déduite de la courbe intensité potentiel. On utilise le potentiel mixte et l’intensité à l’anode est appelé intensité de corrosion.

En réalité la corrosion n’est pas toujours uniforme

# II]Différents types de corrosion différentielle

## A)Définition

Une corrosion différentielle va avoir lieu lorsque le métal ou le milieu dans lequel il est plongé, a une hétérogénéité quelconque

Par exemple on peut avoir des zones d’écrouissage dont le potentiel est différent. Entre les zones anodiques et cathodiques, il y a d'une part un courant électronique dans le métal, d'autre part un courant ionique dans le milieu. Ce phénomène est donc d'autant plus efficace que le milieu est conducteur. Dans l'eau de mer, la corrosion différentielle se fait très facilement.

On a donc des micro piles locales, il n’y a plus échange direct d’électrons entre oxydant et réducteur mais des courants macroscopique.

## B)Corrosion galvanique

Fer plus cuivre, on montre la courbe Intensité potentiel du fer+ cuivre sur l’eau, la présence de cuivre accélère la réaction, cela a été un problème pour la statue de la liberté.

On a remplacé le fer par de l’acier inoxydable

Message : de deux métaux mis en contact, c’est le plus réducteur qui se corrode.

## C)Corrosion par aération différentielle

Électrodes identiques mais concentrations en O2 différentes.  
Le dioxygène se dissout en haut du tube à essai. La région cathodique est celle où la concentration en dioxygène dissous est la plus forte, la zone anodique celle où cette concentration est la plus faible. La réaction qui se produit tend à faire disparaître cette différence.

De façon générale, ce sont toutes les inhomogénéités qui vont amener des phénomènes de  
corrosion : gradients de températures.  
Dans les bateaux, ce sont les zones les plus profondes qui sont donc touchées par ce type de  
corrosion !

Comment s’franchir de la corrosion

# III]Protection contre la corrosion

## A)Par revêtement

Idée la plus simple : protéger le métal risquant de se faire oxyder par un revêtement qui ne  
s’oxyde pas. Exemple du téflon (polymère organique fluoré ) sur l’acier inox pour protéger la Statue de la Liberté   
Ce n’est pas toujours possible, par contre on peut recouvrir d’un autre métal qui se passivera. Le zinc est très utile car il forme de l’hydrocarbonate de zinc. Environ 40 % de la production  
française de zinc sert à protéger contre la corrosion!   
On a réalisé à partir du milieu du XIXème siècle ce dépôt en plongeant le fer dans du zinc  
fondu. Méthode plus simple et réalisable en laboratoire : électrozingage

Problème, ce n’est pas toujours possible.

## B)Par anode sacrificielle

Pour protéger le fer, on constitue un circuit électrique dans lequel il joue le rôle de cathode  
en le reliant à un métal plus réducteur, comme le zinc. Il reçoit alors un courant d’électrons :  
le dioxygène est réduit à son contact sans que lui-même ne s’oxyde. En effet c’est le métal

plus réducteur qui s’oxyde (mais qui est bien plus facile à remplacer) Exemple de la courbe courant potentiel du zinc et du fer

Conclusion :

La corrosion est un phénomène électrochimique qui naît très généralement lorsqu’il existe  
des gradients dans le système.  
On peut utiliser la connaissance des réactions d’oxydoréduction pour la contrôler, mais on  
ne peut pas vraiment l’éviter.