Sép

LC 25

**Corrosion humide des métaux**

*Niveau : CPGE*

**Bibliographie :**

[1] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Vert-de-gris#:~:text=Vert%20de%20gris%20est%20aussi,d%C3%A9rivation%2C%20un%20nom%20de%20couleur.>

[2] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITÈTE. Chimie tout-en-un PC -PC\*.Dunod,2014.

[3] André DURUPTHY etal.HprépaChimie2èmeannéeMP-MP\*-PT-PT\*.Hachette,2004.

**Expériences :**

* Expériences de corrosion du clou

**Prérequis :**

* Réactions d’oxydoréduction
* Diagrammes E-pH
* Courbes courant-potentiel
* Électrolyse

Pendant la phase de préparation, il faut regarder les listes des potentiels standard

**Introduction :**

La corrosion est le phénomène électrochimique par lequel les métaux et alliages subissent de leur environnement une attaque qui les fait évoluer à l’états d’ions métalliques par une réaction d’oxydation.

L’exemple le plus connu est sans doute la « rouille » *(dont l’un des constituants principaux est Fe(OH)2)* qui est une altération du métal fer. La corrosion du fer est un enjeu industriel essentiel puisqu’environ 20% de la production de fer annuelle sert à remplacer du fer ayant rouillé. Cela représente un coût de plusieurs dizaines de milliards d’euros par an à l’échelle mondiale. (Slide)

*La couleur rougeâtre provient des ions ferriques Fe(III)*

Un autre exemple de corrosion du cuivre est appelé « vert de gris » *(le plus souvent il s’agit d’un carbonate hydraté du cuivre, mais à proximité de l’air marin il peut s’agit de chlorure de cuivre II et en milieu acide, il peut s’agir d’acétate de cuivre).*

*Pour info, l’acier un alliage constitué de fer et de carbone (moins de 2% en masse).*

*L’acier inoxydable est de l’acier dans lequel on a ajouté du chrome (environ 10%) ceci entraine la formation d’un oxyde de chrome en surface qui protège le reste de la pièce. D’autres espèces chimiques peuvent être ajoutées afin de modifier les propriétés mécaniques du matériau.*

Au cours de cette leçon, nous allons utiliser la chimie pour comprendre ce phénomène et trouver des solutions pour s’en protéger.

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

[**https://youtu.be/WcmkdI9t2tg?t=30**](https://youtu.be/WcmkdI9t2tg?t=30)

On distingue en général deux types de corrosion :

[3] La corrosion est dite *sèche* lorsque les agents oxydants ne sont pas en solution. Elle est dite *humide* dans le cas contraire.

Dans cette leçon, nous allons étudier uniquement la corrosion humide (corrosion en solution). Dans ce cas, les agents oxydants sont généralement l’eau et le dioxygène dissous.

*|2] Il existe d’autres espèces susceptibles de corroder le métal : cations métalliques tels que Fe3+ et Sn4+ ou des anions oxydants tels que MnO4-, … et des gaz oxydants dissous tels que le dichlore.*

Dans le tube de gauche, le seul agent oxydant en présence est l’eau.

Dans le tube 2 (eau salée), les agents oxydants sont l’eau, l’oxygène dissous dans l’eau et le sel.

Dans le tube 3 (eau), les agents oxydants sont l’eau et le dioxygène dissous dans l’eau.

Dans le tube 4 (air), le seul agent oxydant est le dioxygène de l’air.

De la rouille apparait uniquement sur les tubes 2 et 3.

En général, on a toujours une anode et une cathode. Le métal subit une oxydation, il est donc l’anode.

En plus de la distinction entre corrosion humide et sèche, on distingue les notions de corrosions *uniforme* et *différentielle.*

Pour une corrosion uniforme : les zones anodiques et cathodiques se déplacent à la surface du métal, celle-ci est détériorée « uniformément ». Dans ce cas, on observe l’apparition sur toute la surface du métal d’une couche d’oxyde (c’est ce que l’on observe dans le cas des clous dans l’eau ou dans l’eau salée).

Corrosion différentielle : certaines parties de la surface sont protégées et constituent des zones cathodiques où l’oxydation n’a pas lieu.

**Nous allons commencer par étudier la corrosion uniforme, afin de développer les outils qui permettent d’étudier la corrosion de manière générale.**

**Pour étudier la corrosion d’un métal, il faut s’intéresser à une équation d’oxydoréduction. Comme on l’a déjà vu deux aspects sont importants pour cette étude de l’oxydoréduction : l’aspect thermodynamique mais également l’aspect cinétique.**

1. **Corrosion uniforme : étude thermodynamique**

L’étude thermodynamique se fait par l’étude des diagrammes E-pH associés.

La convention de tracé pour ces diagrammes est choisie par convention à mol/L : limite de corrosion.

On constate expérimentalement que le fer réagit en milieu acide pour former un gaz selon l’équation :

Dans le cas d’une réaction en milieu basique :

*En effet on a :*

Ainsi, pour des conditions acide ou basique on observe un dégagement dihydrogène mais dans la forme acide, il y a corrosion dans la zone acide alors qu’il y a formation d’un oxyde dans la zone basique. Dans tous les cas, on peut dire que ça « rouille ».

[3] Sur un diagramme potentiel-pH, on définit donc plusieurs domaines :

* Domaine d’immunité : toute attaque du métal est thermodynamiquement impossible car le métal est la forme stable dans ce domaine
* Domaine de corrosion : attaque du métal thermodynamiquement possible et conduit à des espèces solubles ou perméables, ce qui permet la poursuite de l’oxydation du métal
* Domaine de passivation : attaque du métal thermodynamiquement possible mais où l’oxyde formé constitue une couche imperméable qui rend une attaque ultérieure infiniment lente.

(Slide) Diagramme E-pH pour le fer avec les différents domaines

(Chimgéné) Tracé du diagramme E-pH du Fer avec une convention de tracé de 1.10-6 mol/L

Ces définitions sont indépendantes du diagramme E-pH de l’eau mais en superposant ces deux diagrammes, on voit quelle réaction peut avoir lieu.

Exemple de passivation : acier inoxydable : il s’agit d’un acier (alliage fer et carbone de l’ordre de 1,2 % pour l’inox) et on ajoute du chrome (environ 10-11%). En surface, il se forme un oxyde de chrome (Cr2O3) qui protège l’alliage (c’est une couche passivante).

*On peut ajouter d’autre éléments chimiques pour modifier les propriétés mécaniques de l’alliage.*

Remarque importante : pour la corrosion uniforme, tout se passe en surface, il n’y a pas de mouvements d’électrons au sein du métal.

**(Chimgéné) Tracé du diagramme E-pH du Fer avec une convention de tracé de 1.10-6 mol/L**

**Transition : Avec l’étude du diagramme potentiel-pH, on s’attend a observer la corrosion du zinc par l’eau. Cependant, expérimentalement, on ne l’observe pas. Cette réaction n’a pas lieu à cause de la cinétique de la réaction d’oxydo-réduction comme nous allons le voir en étudiant les courbes courant-potentiel.**

1. **Corrosion uniforme : étude cinétique**

(Slide) Courbe courant-potentiel pour le fer dans l’eau.

Définition du potentiel mixte : correspond au potentiel pour lequel les courants anodiques et cathodiques sont égaux en valeur absolue. Le montrer sur le cas de la courbe i-E du fer.

Dans le cas de la corrosion, on parle également de potentiel de corrosion.

L’intensité anodique est appelée dans le cadre de l’étude de la corrosion *intensité de corrosion*.

On peut par exemple observer un blocage cinétique pour le zinc.

(Slide) Courbe courant-potentiel pour le zinc

1. **Différents types de corrosion différentielle**
2. **Définition**

La corrosion différentielle est mise en jeu dans le cas d’un milieu corrosif inhomogène (gradient de concentration ou température *(à ne pas dire mais cela est dit est dû aux diagrammes d’Ellingham ; il y a une variation de l’enthalpie standard de réaction en fonction de la température.)*).

(Slide) Corrosion différentielle sur le clou

Les zones travaillées sur le clou sont appelées *zones d’écrouissage.*

*On place un clou dans un gel d’agar-agar.*

*Deux révélateurs : hexacyanoferrate (bleu en présence de Fe2+) et phénolphtaléine (rose en présence de HO-).*

Au niveau des zones d’écrouissage, on observe l’oxydation du Fe(s)

Au niveau des zones non travaillées sur le clou, on observe la réduction du dioxygène :

On peut réécrire cette équation en divisant par 2 et en ajoutant des ions comme suit :

Cette fois, on constate qu’il y a un déplacement des électrons dans le volume du clou.

Les inhomogénéités de concentration en dioxygène font apparaitre un processus de corrosion différentielle.

L’eau de mer est donc un facteur aggravant car son côté conducteur entraine une meilleure conduction des ions en solution.

*L’oxydation se ferait au niveau des zones d’écrouissage car le dioxygène circulerait moins bien dans ces zones au sein du métal (à cause d’une modification de la structure cristalline). Or le dioxygène sert d’oxydant et se réduit en eau. Cependant, cette explication est encore débattue dans la communauté.*

*Cette difficulté de circulation du dioxygène dans les zones d’écrouissage entraine le fait que ces zones sont les anodes et donc les lieux d’oxydation du fer.*

On a donc à faire à des micropiles : il n’y a plus de potentiel mixte mais des forces électromotrices, et les électrons se déplace de façon macroscopique.

*Dans le cas d’un contact entre deux métaux, on parle de corrosion galvanique avec existence de zones anodiques et cathodiques.*

**Transition : En général la corrosion a lieu avec le dioxygène. On a étudié les inhomogénéités du métal, on peut également s’intéresser aux effets d’inhomogénéités en dioxygène.**

1. **Aération différentielle**

On peut regarder le cas d’un piquet dans la terre (ou un clou dans le gel d’agar-agar).

(Slide) Sur la photo, la tête du clou est à l’air libre tandis que la pointe est plongée dans la solution d’agar-agar.

Le seul paramètre qui est modifié dans cette expérience est la concentration en dioxygène le long du clou.

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.

Ce type de corrosion est difficile à détecter et à éviter car ce sont les zones les moins aérées qui sont touchées.

Pour les bateaux, ce sont les zones les plus profondes qui sont donc touchées.

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

* *Comme une pile de concentration : la concentration en dioxygène 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 du tube et donc consommer le dioxygène du haut et le fer en bas*
* *Comme une différence de passivation : la zone la plus pauvre aura en oxygène aura un pH plus faible et la passivation du fer sera donc moins efficace. Elle sera dont le lieu de l’oxydation du fer*

*Pour parler d’aération différentielle, on pourrait aussi parler goutte d’Evans (regarder le schéma sur le cours de Claire).*

**Transition : Maintenant que l’on a compris le fonctionnement de la corrosion, on peut chercher à s’en protéger**

1. **Protection contre la corrosion**
2. **Par revêtement**

La méthode la plus simple : la peinture qui empêche le contact entre le dioxygène ou l’eau et le métal. Cependant, la moindre rayure entraine la corrosion du matériau.

Passivation : métaux comme l’aluminium ou le chrome. En effet, pour un milieu pas trop acide, ces métaux s’oxydent et se recouvrent d’une couche d’hydroxyde (ou d’oxyde). Ces couches (contrairement à la rouille) ont des propriétés adéquates : elles sont imperméables, ont de bonnes propriétés couvrantes et sont électriquement isolantes.

Une fois la couche formée, il n’y a plus de contact entre le dioxygène de l’air, l’eau et le métal.

*On parle d’alumine pour l’oxyde de l’aluminium : Al2O3 et Cr2O3 pour l’oxyde de chrome.*

Dans le cas de la passivation du fer, la couche passivante est perméable, ce qui entraine la continuité de la corrosion sous la couche d’oxyde.

Ainsi, pour protéger le fer, on peut le recouvrir en le plongeant par exemple dans du zinc liquide et c’est le zinc qui s’oxyde et se passive. On parle de *galvanisation.* En France, 40% de la production de zinc sert à protéger le fer de la corrosion.

(Slide) Image de gauche : on a recouvert le clou avec un fil de zinc. On n’observe pas de zones colorées en bleu, il n’y a donc pas de Fe2+ (il n’y a donc pas de corrosion du fer)

Image de gauche : utilisation d’un processus de galvanisation sur la partie centrale du clou.

On peut également réaliser une électrolyse. On parle dans ce cas d’*électrozingage.*

Trouver une slide ou une vidéo explicative

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

*Dans l’eau, le revêtement de zinc s’oxyde en Zn2+, mais cette action 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 dépose sur le revêtement.*

**Transition : ce n’est pas toujours possible de protéger par revêtement. Par exemple pour les bateaux… Il faut trouver une façon plus simple de protéger le métal de la corrosion. On met en œuvre le caractère électrochimique de la réaction.**

1. **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 plus facile à remplacer).

(Slide) Courbe i-E pour expliquer le principe de fonctionnement de l’anode sacrificielle et image d’anode sur les bateaux.

**Conclusion :**

**Au cours de cette leçon, nous avons que la corrosion est un processus électrochimique et comment la connaissance des réactions d’oxydo-réduction permet de contrôler ce phénomène, sans l’éviter réellement.**

**Il existe d’autres méthodes de protection pour lesquels aucun remplacement n’est nécessaire.**

***On peut par exemple protéger en imposant un courant (sous-marins et canalisation) :***

* ***Protection cathodique : on porte un métal à un potentiel suffisamment négatif pour qu’il soit parcouru par un courant de réduction et ne puisse donc pas être le siège d’une réaction d’oxydation. Inconvénient : emploi d’un générateur (consommation d’énergie) et dégagement de dihydrogène à la surface du métal ce qui peut fragiliser la structure***
* ***Protection anodique : concerne les métaux passivables. Le métal est porté à un potentiel suffisamment élevé pour avoir formation de la couche protectrice.***

***Potentiel de Flade (cf page wiki pour voir ce qui se passe)***