

# LC 18 - Corrosion humide des métaux

Biblios: Grécias MP-PT

Pré-requis:

- Thermodynamique et cinétique de l'oxydoréduction
- Diagrammes E-pH

La corrosion est le phénomène par lequel un métal subit une attaque par leur environnement qui le fait retourner à l'état d'ion métalliques. C'est une réaction d'oxydoréduction.

Ces phénomènes sont importants au quotidien : on trouve souvent les métaux naturels sous forme oxydée. On utilise les métaux dans de nombreux secteurs : canalisations, structure des bâtiments, coques de navires et carlingues d'avion. Il est donc important de comprendre ce phénomène pour trouver des moyens pour s'en protéger.

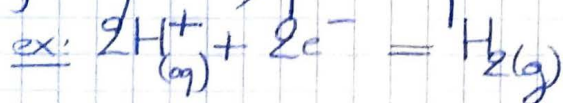


• Réaction d'oxydoréduction entre

- un métal, le réducteur, qui est oxydé :

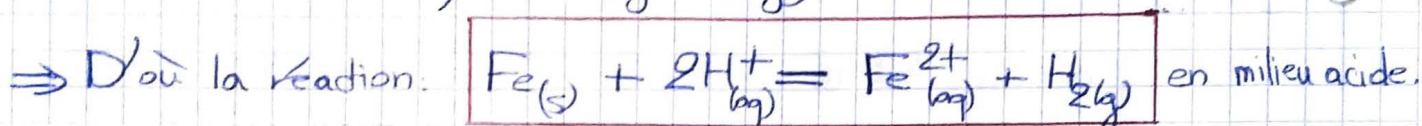


- un agent oxydant, par exemple le dioxygène ou encore l'eau :

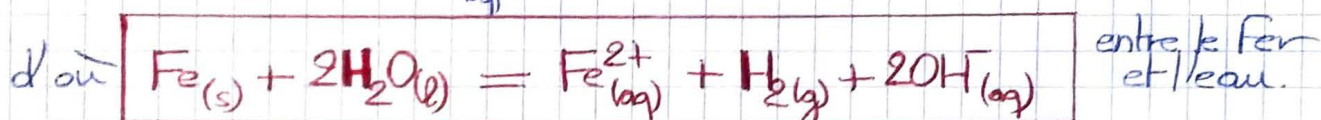
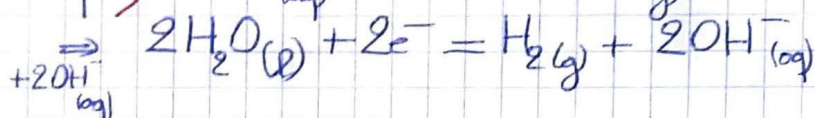


Lorsque l'agent oxydant est en solution dans l'eau (ou si pellicule d'eau recouvre le métal) c'est la corrosion humide, à laquelle nous allons nous intéresser durant cette leçon. (en atmosphère gazeuse sans eau, on parle de corrosion sèche, ex:  $\text{O}_{2(g)}$  ou  $\text{Cl}_{2(g)}$ ).

⇒ D'où la réaction :



En milieu neutre (ou basique)  $2\text{H}_{(aq)}^+ + 2e^- = \text{H}_{2(g)}$



• Manip qualitative (Cachau Redox p 166 et 171) :

\* Préparer 3 boîtes de Pétri contenant du gel d'Agar-agar :

100 mL de solution NaCl à 3%

3 gouttes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 1% dans l'éthanol

1 mL de ferricyanure de potassium à 0,1 mol/L

⇒ test  $\text{OH}^-$  (rose)

6 hexacyanoferrate(III) de potassium ⇒ test  $\text{Fe}^{2+}$



hexacyanoferrate(III) de fer(II)

3g d'agar-agar puis ébullition

⇒ le gel se forme au refroidissement

\* Préparer 3 tubes à essais contenant 1 mL de ferricyanure et un clay et préparer de l'acide chlorhydrique concentré.



1/ On place un clou dans le TAE s'il est bien décapé, pas de coloration  
s'il est mal décapé, légère coloration

TAE 1: clou décapé + ferricyanure  $\Rightarrow$  nada

TAE 2: clou "hétérogène" + ferricyanure  $\Rightarrow$  bleu

TAE 3: clou décapé + ferricyanure + acide  $\Rightarrow$  bleu +++ } puis vert

$\Rightarrow$  les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont oxydés en  $\text{Fe}^{3+}$  qui forme du "vert de Berlin"  
avec le ferricyanure. Vert de Berlin = ferricyanure de Fer(III)

Conclusion: la corrosion est provoquée par:

- un agent extérieur: l'attaque acide (eau, dioxygène dissout)
- un facteur lié au matériau: surface hétérogène (défaut, rayures etc)

2/ Dans les boîtes de Pétri

B1: kémin, clou en fer + 10 mL de gel

$\Rightarrow$  zones bleues au niveau des parties usinées:  $\text{Fe}^{2+}$  produit (oxydation)  
 $\Rightarrow$  réduction ailleurs:  $\text{OH}^-$  produit, donc zones roses

B2: clou en fer tordu + 10 mL de gel

$\Rightarrow$  zone bleue au niveau du "pli" du clou

B3: clou en fer enrobé de zinc

$\Rightarrow$  on n'observe plus de zones bleues, mais un léger halo blanc autour  
du zinc (précipité de  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$ ): le zinc a été visiblement  
oxydé mais pas le fer.

Pourquoi le clou n'est pas attaqué uniformément?

Le zinc protège-t-il le fer? Et si oui pourquoi?

En bref: il y a des facteurs liés à l'environnement: air oxydant, eau (humidité)  
et d'autres liés au matériau: hétérogénéités de surface, de composition

On va distinguer deux types de phénomènes de corrosion:

- la corrosion uniforme
- la corrosion différentielle



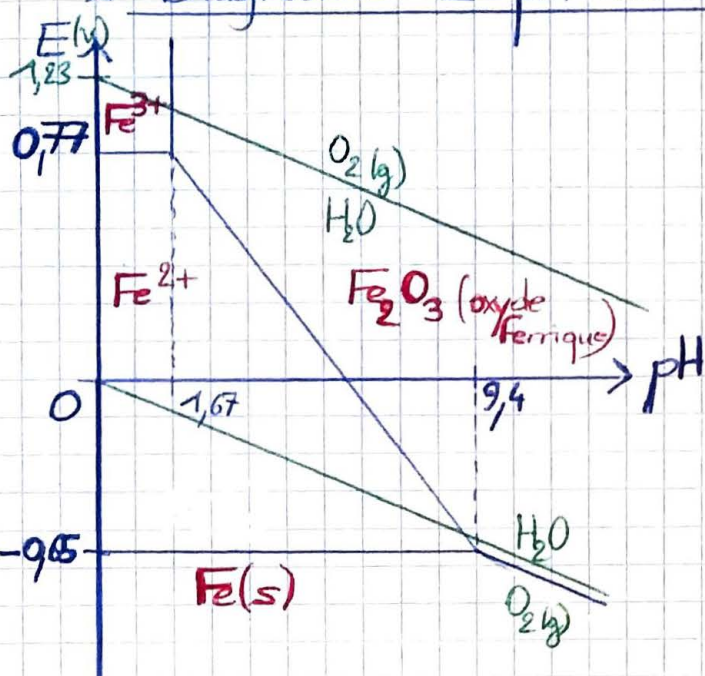
# I - Corrosion uniforme

Il y a corrosion uniforme si toute la surface du métal est attaquée de la même façon. Dans ce cas, il n'y a pas de circulation d'électrons dans le métal.

La surface du métal doit être homogène, le mélange réactionnel à son contact aussi.

## 1/ Aspects thermodynamiques : superposition de diagrammes E-pH eau et métal considéré

### \* Diagramme E-pH du Fer (superposé à celui de l'eau)



• Concentration de travail :  $C_T = 10^{-6} \text{ mol/L}$

⇒ concentration communément admise pour dire qu'il y a corrosion

• Domaine de corrosion :  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$

C'est la région où la forme stable du métal est une forme ionique : pour le Fer, milieu acide ou neutre.

• Domaine d'immunité :  $\text{Fe(s)}$

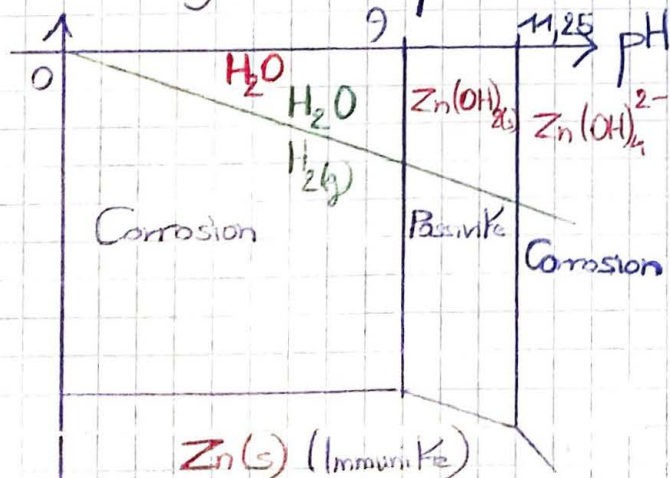
Domaine de stabilité thermodynamique du métal (potentiels négatifs) : la corrosion y est thermodynamiquement impossible !

• Domaine de passivation :  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$

Domaines des oxydes et des hydroxydes, qui recouvrent le métal et forment ainsi une couche protectrice.

⇒ Oxydation en surface seulement (pas pour le Fer, l'oxyde est dans ce cas perméable)

### \* Diagramme E-pH du zinc (superposé à celui de l'eau)



Montrer rapidement, insister sur :

- le précipité d'hydroxyde de zinc, responsable d'une passivation efficace par formation d'une couche imperméable de surface

- la comparaison avec le Fer : l'oxyde ferrique n'est pas imperméable, le Fer rouille en profondeur ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ).

⇒ Le zinc se corrodé moins que le Fer, bien qu'il soit un réducteur plus fort.



## 2° Aspects cinétiques

\* Manip quantitative : potentiel de Flade du Fer (Cachau Redox p 268)

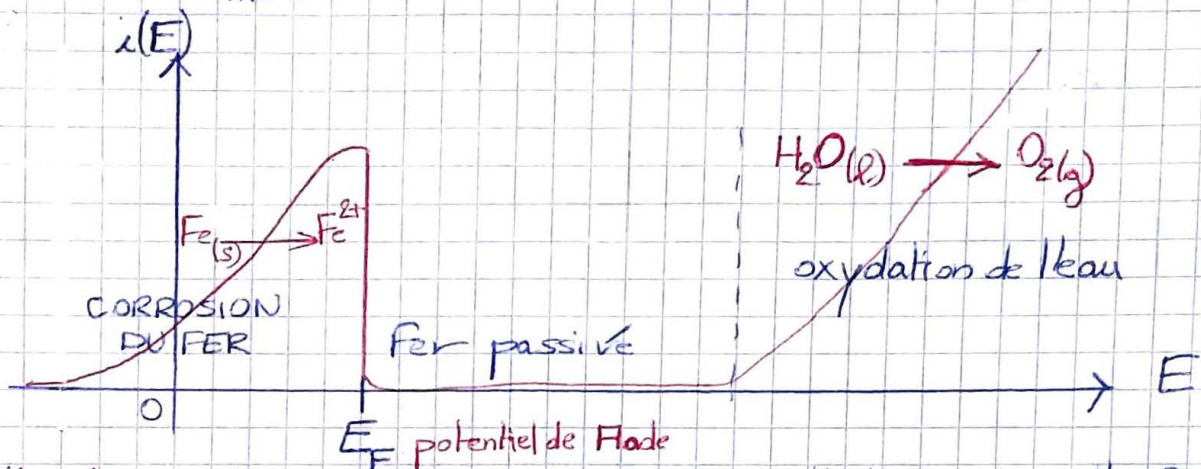
On réalise la courbe  $i(E)$  d'un acier (alliage de Fer et de carbone)

• Montage à 3 électrodes :  $\begin{cases} \text{CE: acier / pointe fer (faible sur face)} \\ \text{CE: platine ou graphite} \end{cases}$  sinon Heito saturé

$\Rightarrow$  sur-élévateur  
Ref: calomel saturé (100 mL dans un bœcher, 1 mol/L)

• Ajuster pH à 2,5 avec de l'acide nitrique (6 mol/L), 2 ou 3 gouttes

• Relever  $i_{\text{Anode}}$  et  $V_A = E_T - E_{\text{Ref}}$  de -0,5 V à 2 V



• Aller doucement  
~ 1 min,  $T_{\text{ech}} \sim 0,5$  s  
Agitation faible

Nettoyer l'électrode  
en fer à chaque  
utilisation.

$\Rightarrow$  Fin de corrosion correspond à la formation d'un film protecteur d'oxyde ayant recouvert toute la surface du fer

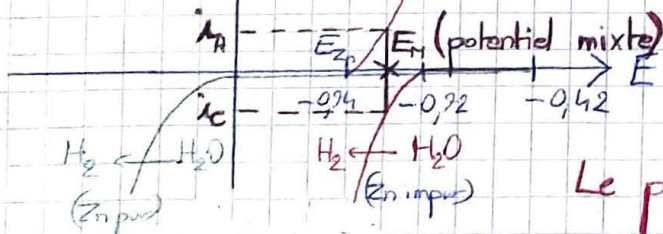
$E_F$  dépend du pH et de l'état de surface de l'électrode, donc difficile de comparer à une valeur tabulée.

## \* Aspects cinétiques de la corrosion du zinc

• Action d'une eau désaérée au d'érée sur le zinc

\* Cas désaéré : à pH = 7,  $E = -0,06 \text{ pH} = -0,42 \text{ V}$  le seul oxydant étant l'eau

$i$  ↑  
 $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$  Surtension cathodique :  $\eta_c = -1 \text{ V}$  (zinc pur)  
 $-0,5 \text{ V}$  (zinc impur usuel)



$$E_{\text{Zn}} = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log C_{\text{Zn}^{2+}}$$

Le potentiel mixte est ici appelé potentiel de corrosion

Il existe un potentiel mixte pour le zinc impur : corrosion puis passivation par formation d'une couche de  $\text{Zn(OH)}_2$ . Processus lent (à faible)

Si zinc pur : il n'existe pas de potentiel mixte  $\Rightarrow$  pas de corrosion



\* Cas acide: il y a deux oxydants:  $O_2(g)$  et  $H_2O(l)$

$O_2(g)$  est le plus fort, c'est lui qui attaque.

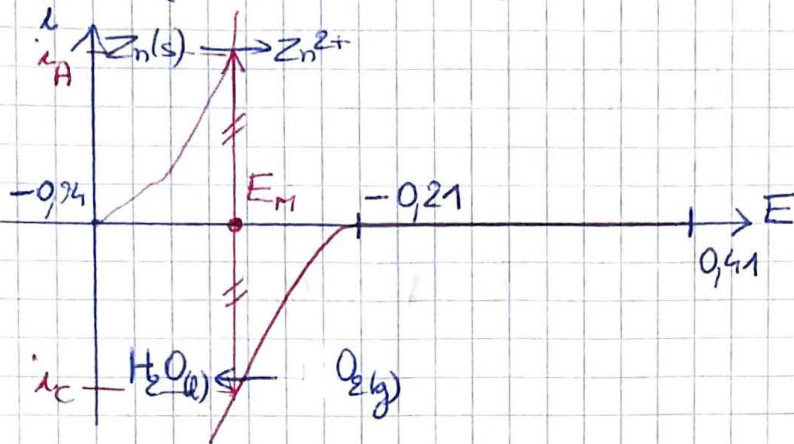
À  $pH=7$  et  $p(O_2) = 0,2 \text{ bar}$ :  $O_2 + 4e^- + 4H^+ = 2H_2O$

$$\Rightarrow E = 1,23 - 0,06 pH + \frac{0,06}{4} \log \frac{P(O_2)}{P^0}$$

$$= 0,41V \quad \text{Rq: } E_{eq} \text{ avec Nernst}$$

et  $\eta_c = -0,6V$  pour du zinc usuel.

est toujours donnée avec une équation en milieu acide



Il existe un potentiel mixte, et il implique une 'forte' vitesse de réaction, les courbes des deux couples étant nettement séparées.

On part d'un milieu neutre:  $O_2 + 4e^- + 2H_2O = 4OH^-$

et  $Zn^{2+} + 2e^- = Zn(s)$

d'où la réaction de corrosion:  $2Zn(s) + O_2(g) + 2H_2O(l) = 4OH^-(aq) + 2Zn^{2+}(aq)$

$\Rightarrow$  Un précipité blanchâtre apparaît vite et protège/passive le zinc.

## II - Corrosion différentielle

Elle suppose une hétérogénéité: de surface (rayures, usinage), de composition (impuretés, contact entre 2 métaux), de concentration du milieu au contact.

Lorsque l'attaque a lieu de façon différente en deux zones de la surface du métal, on dit qu'il y a corrosion différentielle.

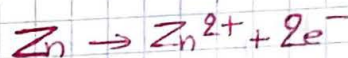
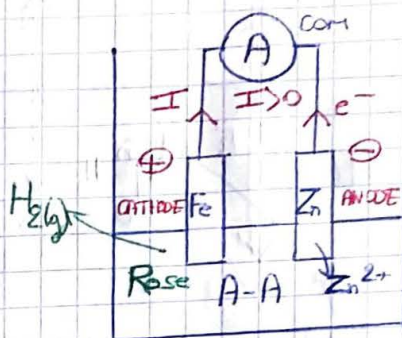
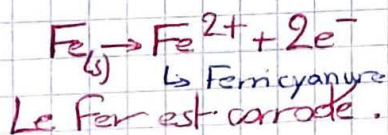
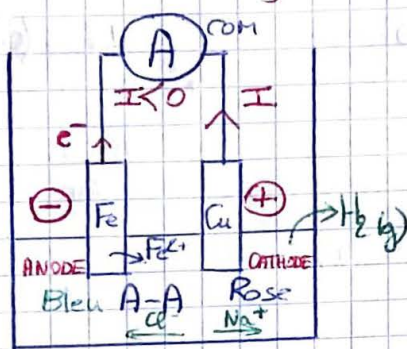
Ex: canalisation en cuivre au contact de fer: corrosion du fer à la jonction  
canalisation en fer enterrée dans deux sols à teneur en  $O_2$  différente  
 $\Rightarrow$  corrosion là où  $O_2$  est la plus faible.

Un courant d'électrons circule dans le métal et dans la solution au contact  $\Rightarrow$  circuit électrique.



Les zones attaquées forment une anode et une cathode lien avec manip du clou  
 fordu : cathode là où c'est rose (réduction de l'eau en milieu neutre)  
 anode là où c'est bleu (oxydation car  $Fe^{2+}$ ),  
 reliées par le métal et la solution. On parle de  
**PILE DE CORROSION**

1°/ Électrodes différentes : on modélise le premier cas (contact entre 2 métaux)  
 • 2 piles de corrosion - gel d'Agar Agar +  $FeCl_3$  et Ferricyanure de potassium  
 ⇒ Mesurer le signe du courant en précisant où est COM



⇒ Le zinc est corrodé et le fer est protégé!

⇒ Déduire le sens du courant, l'espèce oxydée, l'anode et la cathode.  
 ⇒ Corroborer avec les tests chimiques

Cas 1 : à l'anode  $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

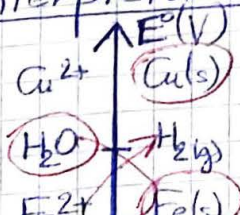
à la cathode :  $2H^+ + 2e^- = H_2(g)$

or, neutre ⇒  $2H_2O + 2e^- = H_2(g) + 2HO^-$

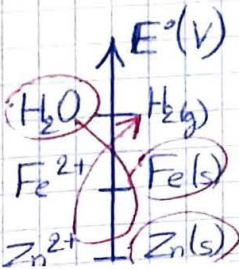
Cas 2 : à l'anode  $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

à la cathode  $2H_2O + 2e^- = H_2(g) + 2HO^-$

• Interprétation : Thermodynamique



le plus fort oxydant  
 réagit avec le plus  
 fort réducteur





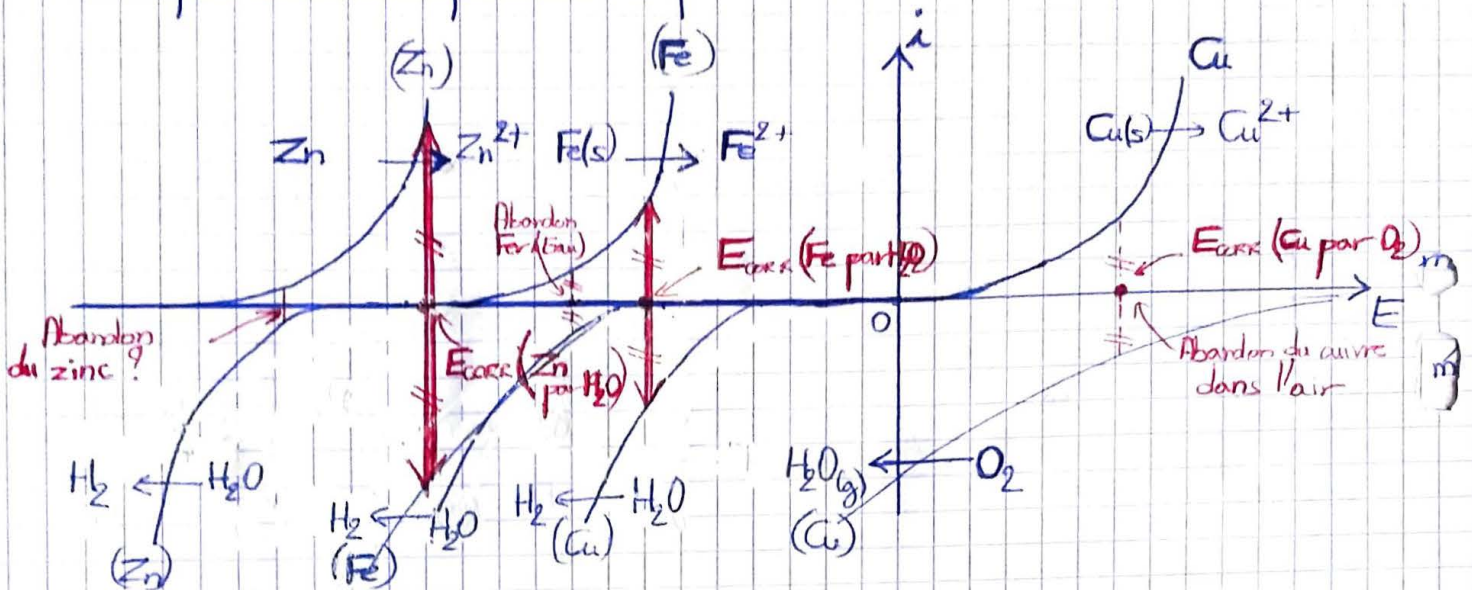
⇒ Le métal qui se corrodé est le plus réducteur.

⇒ On met en évidence une méthode pour protéger un métal

⇒ le relier à un métal plus réducteur (ANODE SACRIFIELLE)

qui va être corrodé à sa place ⇒ remplacer l'anode régulièrement  
 ⇒ Faire le lien avec la manip d'introduction (clou enrobé de zinc)

• Interprétation: aspects cinétiques



Il en résulte plusieurs choses:

- le cuivre n'est pas oxydé par l'eau, seulement par  $O_2$
- si le potentiel d'abandon d'un métal est inférieur au potentiel de corrosion, le métal se corrodé. S'il est supérieur, pas corrosion.

⇒ Cas n°1: le fer s'oxyde, le cuivre ne réagit pas

⇒ Cas n°2: le zinc s'oxyde, pas le fer

### 3/ Electrodes identiques: cas de l'aération différentielle

Manip (préparation): Goutte d'Evans

Plaque de fer + solution d'agar-agar du début. Observer

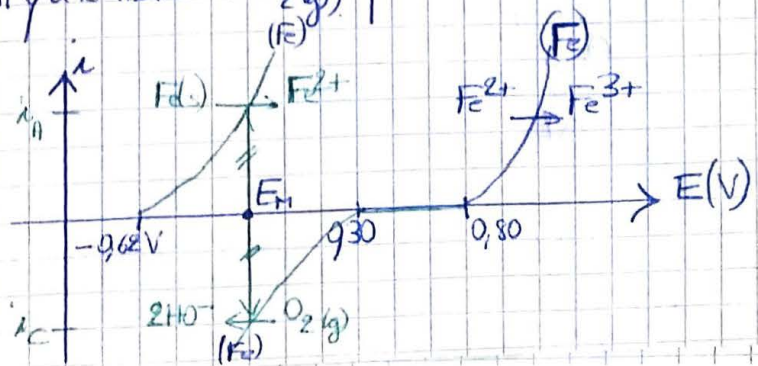
⇒ C'est au centre de la goutte, où il y a le moins de  $O_2(g)$ , que la corrosion a lieu (bleu).  
 C'est rose au bord.

⇒ Il y a aération différentielle.

Par  $O_2/H_2O$  à pH = 7.

$$E = 1,23 - 0,06pH + \frac{0,06}{4} \lg \frac{P_{O_2}}{P_{H_2O}}$$

et surtension  $\eta_c = -0,5V$





De façon générale: lorsqu'un métal plonge dans une solution présentant des différences de concentration en éléments électroactifs; il y a corrosion:

- dans la zone la plus diluée
- dans la zone la moins aérée.

### Conclusion: vers la protection contre la corrosion

⇒ Modulable en III si besoin.

Outre la protection par anode sacrificielle que nous avons vue; on peut imaginer d'autres méthodes pour protéger un métal de la corrosion:

- protection physique: par une pellicule de peinture, on isole le métal du milieu corrosif (ou revêtement plastique)  
ex: peintures de voitures, de coques de navires

⇒ Tant que la peinture tient, la protection tient.

- protection chimique: parkérisation, en plongeant une pièce de fer dans un bain chaud de phosphate de zinc  
⇒ on forme une couche de phosphate de fer imperméable.

- on peut utiliser les diagrammes potentiel-pH et relier le fer au pôle  $\ominus$  d'un générateur. On le porte dans son domaine d'immunité. Le pôle  $\oplus$  est relié à une électrode inerte.

⇒ protection cathodique, utilisée pour protéger les canalisations, les plates-formes métalliques