

# LC-25- Corrosion humide des métaux

Programme PSI

2. Phénomènes de corrosion humide	
Transformations spontanées : notion de potentiel mixte.	Positionner qualitativement un potentiel mixte sur un tracé de courbes courant-potentiel.
Potentiel de corrosion, courant de corrosion. Corrosion uniforme en milieu acide ou en milieu neutre oxygéné.	Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion uniforme à l'aide de données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques.  Citer des facteurs aggravants de la corrosion.
Corrosion différentielle par hétérogénéité du support ou du milieu.	Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion différentielle faisant intervenir deux métaux à l'aide de courbes courant-potentiel.
Protection contre la corrosion : – revêtement ; – passivation ; – anode sacrificielle ; – protection électrochimique par courant imposé.	Exploiter des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement : – la qualité de la protection par un revêtement métallique ; – le fonctionnement d'une anode sacrificielle.  <b>Mettre en œuvre un protocole illustrant les phénomènes de corrosion et de protection.</b>

## Notes de cours (livre rose + Isabelle)

- **Le sens des mots : réaction/cellule électrochimique** : relation entre un courant électrique (flux d'électron) et des porteurs de charges ioniques. Transfert de charge par réaction d'oxydoréduction.
- **Electrode simple /electrode mixte** : avoir en tête que la corrosion est liée à l'électrode mixte (il n'y a plus de réaction (car équilibre redox) mais bien une réaction d'oxydoréduction avec 2 couples différents. Une réaction chimique a lieu dans le second cas (corrosion->potentiel de corrosion = potentiel mixte).
- **Les trois phénomènes qui expliquent le déplacement des espèces en solutions** : (i) la convection (ii) l'électromigration sous l'effet d'un champ pour les espèces chargées (iii) la diffusion. La convection est négligeable dans la couche limite. La contribution des espèces chargées étudiées au courant de migration est souvent faible et la migration ne permet pas un approvisionnement suffisant à proximité de l'électrode (p308 livre rose 2<sup>e</sup> année).
- **Le courant surfacique j est une mesure de la vitesse de la réaction.**
- **L'étude d'une électrode (conducteur + couple(s) rédox) nécessite un montage à 3 électrodes :**
- **Limitation par transfert de charge** : le transfert de charge limite la vitesse de la réaction (c'est le facteur cinétiquement déterminant).
- **Le mur du solvant** : réduction du proton  $H^+ \rightarrow H_2$ , oxydation de l'eau  $H_2O \rightarrow O_2$ .
- **Relation en fonctionnement pile et génératrice ??? notion de chute ohmique**

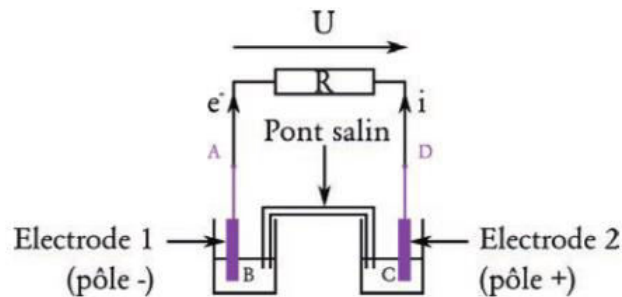


Figure 7.16 : Représentation schématique d'une pile

**Attention !** La représentation précédente est schématique. Dans une pile réelle il n'y a pas de pont salin, qui présenterait une résistance trop importante. Les réactifs sont souvent à l'état solide, et l'électrolyte est gélifié, dans un seul compartiment.

La différence de potentiel aux bornes de la pile  $\phi_D - \phi_A$  est en fait la somme de trois termes :

- la différence de potentiel entre les points A et B,  $\phi_B - \phi_A$ , qui correspond en fait à l'opposé du potentiel d'électrode 1,
- la différence de potentiel entre les points B et C,  $\phi_C - \phi_B$ , qui est le terme dû à la résistance de l'électrolyte, nul en absence de courant,
- la différence de potentiel entre les points C et D,  $\phi_D - \phi_C$ , qui correspond au potentiel d'électrode 2,

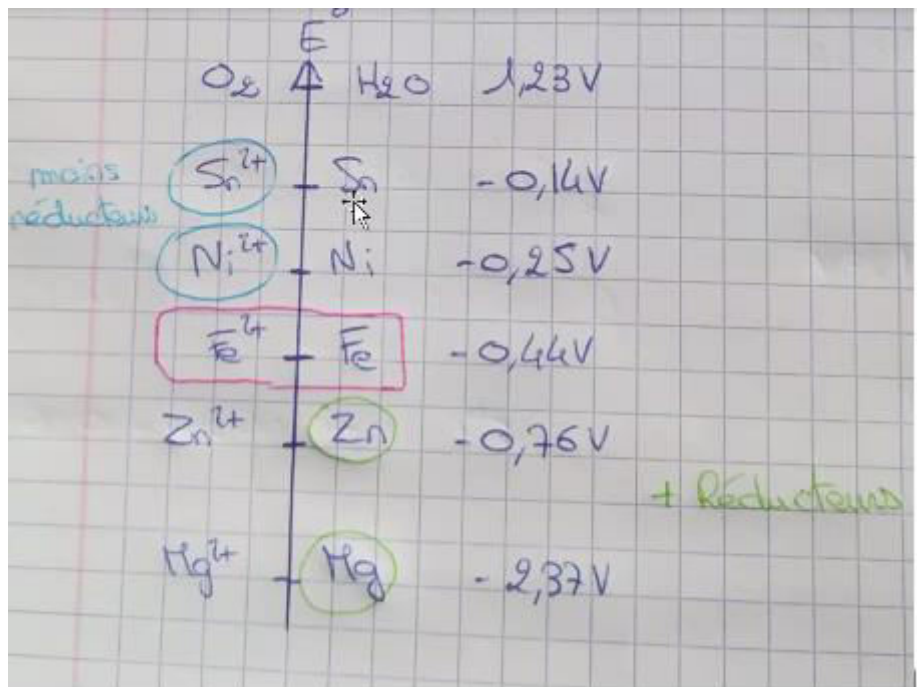
La tension  $U$  aux bornes de la pile a donc pour expression :

$$U = E_2 - E_1 - ri = (E_{2,eq} - E_{1,eq}) + (\eta_{2c} - \eta_{1a}) - ri$$

Les potentiels d'électrode  $E_2$  et  $E_1$  ne sont pas égaux aux potentiels d'équilibre, du fait des surtensions cathodique  $\eta_{2c}$  et anodique  $\eta_{1a}$ .

- 
- Borne incendie
- Chimiquement c'est quoi de la rouille ? Description succincte :  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{eau}$ . Mélange d'oxyde et hydroxyde de fer III. En réalité plus complexe. Il y a des rouilles. Le vert de gris (produit d'oxydation du cuivre  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ) : composé mixte d'hydroxyde de cuivre et du carbonate. Hypothèse simplificatrice pour EpH
- Ciment basique : silicate aluminé. Béton = ciment + gravillon sable. Ciment : matériau composite. Oxyde de calcium, aluminium, oxyde de fer.
- Revenir sur les exemples pour voir si corrosion uniforme ou corrosion différentielle. Corrosion uniforme pas un problème courant ? Pourquoi corrosion uniforme a une cinétique défavorisée. Car la réduction du proton  $\rightarrow$  courbe de réduction proche de courbe d'oxydation. La surtension de la courbe de réduction du proton fait que le courant est très faible. C'est la corrosion différentielle qui pose le plus de problème. LA CORROSION DIFFERENTIEL SE SUPERPOSE A LA CORROSION UNIFORME.
- Domaine de passivation : Ce n'est pas parce que le métal est dans ...
- Corrosion différentielle : Différence de potentiel.
- Carbonatation : Formation de carbonate par réaction  $\text{CO}_2$  qui réagit avec les espèces basiques présentes dans le milieu.  $\rightarrow$  Formation de carbonate et pH diminue.

- Un mode de protection : alliage avec du chrome. Un pourcentage minimal de chrome. Le chrome s'oxyde et forme une couche passivante. Oxyde de chrome avec volume massique plus important. Couvre le métal. Acier est rendu passif. Aluminium pas mal (aussi). La couche d'alumine se forme spontanément (couche transparente).
- Agar-agar extrait d'une algue.
- Le sel : Assurer l'électroneutralité du milieu. OK. Il porte sa charge.
- Su ce diagramme, on a choisi de former des espèces différentes (autre simplifications)
- 
- Radiateur d'Isabelle.
- Contraintes mécaniques hétérogénéité plus forte
- Réaction bleu de prusse
- Protection d'un tortillon de cuivre en présence de fer (si on met le tortillon de cuivre seul, est-ce qu'on peut voir la corrosion du cuivre indicateur coloré ?)
- Observation : Oxydation et réduction -> Anode Cathode -> Différence de potentiel (explicable car contrainte mécanique) -> circulation d'électron
- Acier inoxydable ?
- Sur quel critère choisit-on la galvanisation ? Couche uniforme (galvanisation). Electrozincage (tous les interstices)
- Pour la protection par courant imposé, je ne vois pas le lien avec le potentiel de Flade...
- Courant imposé ??  
**Intérêt des métaux** : Utilisation dans différentes activités. Bijoux noirci fer grillage rouillé. Accident Kallo (Belgique), Effondrement du viaduc de gènes, acier rouillé dans la structure. Problème majeur. On s'appuie sur le fer et l'acier.  
Corrosion définition : altération des métaux du à l'interaction du matériau avec son environnement. **On va utiliser la thermodynamique.**
- $Zn(OH)_4^{4-}$ . Diagramme disjoint → réaction est thermodynamiquement possible.
- Effondrement du viaduc à gènes. Béton armé, + tige en acier. pH = 13. Air libre. **Solution** 6'20.  
**Carbonatation** ?? Domaine de passivation du zinc. Fer couche poreuse.
- **Aspect cinétique 8'32** : blocage cinétique. Potentiel mixte, potentiel de corrosion.
- Exemple de protection corrosion. Contrainte mécanique, soudure, milieux différents. Différence de concentration en dioxygène. On présente des facteurs. Hétérogénéité surface + composante du milieu.
- Gel d'agar agar : plus facile à manipuler une fois durcie. Aux extrémités, fer oxydé en ferII sur des zones avec fortes contraintes mécaniques.
- Peut on définir des pressions partielles en milieu liquide ( $O_2$  solvaté),
- Canalisation si différence.
- Repeindre la tour Eiffel tous les 7-8 ans.
- Fer recouvert d'une couche de zinc (galvanisation différence de température de fusion). Ou electrozincage



- Tige en gris zinc.
- 40% de la production de zinc sert à protéger le fer.
- On impose le sens du courant. On ramène la pièce à protéger dans son domaine d'immunité ce qui implique de réduire ce qui a été oxydé.

### Introduction

- La corrosion est la dégradation des métaux à cause des interactions de ce dernier avec l'environnement. On se limite à des réactions d'oxydation des métaux (donc mise en application des outils de thermodynamique  $E_pH + i(E)$ ) en présence d'eau (corrosion humide). On peut partir d'un exemple concret pour justifier la leçon (ex : pont de gène ou accident de Kallo). Comprendre le phénomène de corrosion quand a-t-il lieu, quel sont les facteurs qui interviennent comment le combattre. Citer les chiffres de caroline sur la part de métaux corrodé (exemple aussi du zinc dont une part énorme sert d'anode sacrificielle).
- Dans une première partie on discute du comment ce phénomène à lieu à la lumière des outils que nous avons développé ( $E_pH, i(E)$ ). Dans une deuxième partie, comment lutter contre la corrosion.

## I- Comment le métal se corrode ? (Corrosion uniforme et différentielle)

### A- Corrosion uniforme

- La corrosion uniforme comme son nom l'indique agit uniformément sur le métal et s'opposera à un autre mécanisme de corrosion qui n'est pas uniforme → différentiel (basé sur des inhomogénéités du métal)
- On superpose le diagramme  $E_pH$  du fer avec celui de l'eau. On remarque que le fer et l'eau ont des domaines de stabilité (à mettre en prérequis) disjoint. Donc la réaction entre le fer et l'eau est **thermodynamiquement** possible. Pour prévoir si la réaction a lieu, le mieux est de regarder le diagramme  $i(E)$  qui combine une partie des aspects thermodynamiques mais ajoute la cinétique c'est-à-dire est-ce que la réaction va être infiniment lente, ou rapide. Pour les pH élevés, on pourrait s'attendre à ce qu'une couche d'oxyde de fer forme une barrière protectrice zone de passivation (et non passivité !). Malheureusement, cette couche est poreuse et donc ne permet pas une protection efficace.

- Pour la représentation dans le diagramme  $i(E)$ , on fait le choix pédagogique de représenter la courbe d'oxydation et la courbe de réduction séparément pour bien mettre en évidence la présence de courant. On précise qu'en pratique avec le montage à 3 électrodes, la seule courbe obtenue est la somme.
- Cas du zinc, thermodynamiquement (E<sub>ph</sub>), réaction possible. Mais en revanche, cinétiquement elle est d'autant plus lente que le zinc est pur. Il ne faut pas oublier de dire que les courbes sont représentées pour une électrode donnée et que les valeurs des surtensions dépendent de l'état des électrodes (C'est cette différence qui va être à l'origine de la corrosion différentielle) ! La mécanique intellectuelle qui permet de trouver les potentiels de corrosion est intéressante. (elle est basée sur l'égalité des électrons échangés)

## B- Corrosion différentielle

- Expérience : on plonge un clou (**PREALABLEMENT PONCE ET RINCE !! Pour enlever l'oxyde de fer dû à la corrosion uniforme !**)
- On explique l'environnement (indicateur coloré [phénolphthaléine et pas bleu de bromothymol car l'autre indicateur coloré est bleu !], pourquoi agar-agar (gel)).
- On constate : Des zones basiques → réduction de l'eau (ou dioxygène) et des zones caractérisées par l'oxydation du fer. Ces zones ne sont pas au même endroit. Les électrons ont dû circuler d'un endroit à l'autre. Donc il y avait une différence de potentiel. Les électrons vont vers les potentiels les plus forts. Donc vers la zone rouge. Comment expliquer la différence de potentiel ?
- On a vu dans l'exemple du zinc que le potentiel de corrosion dépendait de l'état du matériau. Pour le clou il y a une différence entre l'état des extrémités et du centre qui ne sont pas usiné de la même façon (pas les mêmes contraintes mécaniques). Donc des potentiels de corrosion différents. (faire un schéma avec deux courbes de corrosion uniforme **On voit que le phénomène de corrosion uniforme se superpose au phénomène de corrosion différentiel !!**) Visiblement, le potentiel des zones du milieu est plus fort que ceux des zones aux extrémités. Sauf pour le clou plié.
- Nous venons de voir 1 phénomène qui pouvait engendrer des différences de potentiels de corrosion, regardons-en d'autres ! (différence d'aération).
- Pour la différence d'aération, il ne faut pas se baser sur les courbes  $i(E)$  de caroline mais sur celle de Super-Isabelle !! Il n'y a qu'une seule courbe pour l'oxydation car on suppose que le métal n'a pas subi de contrainte mécanique. En revanche, il faut deux courbes d'oxydation car elles n'ont pas la même « origine » sur l'axe des abscisses (pas le même potentiel de nernst) et pas la même saturation car concentrations différentes !

## II- Méthodes de protection

A- Traitement de surface

B- Anode Sacrificielle

C- Courant imposé