

LC17 – CORROSION HUMIDE DES MÉTAUX (CPGE)

17 juin 2021

Corentin Naveau & Simon Jeanne

Niveau : CPGE

Prérequis

- réaction redox
- réaction acido-basique
- Diagramme E-pH

Expériences

- ☛ corrosion de clou dans l'agar-agar
- ☛ corrosion du fer et du plomb dans l'acide
- ☛ Diagramme i-E d'une anode sacrificielle
- ☛ anodisation aluminium

Table des matières

1	Corrosion, pas corrosion ?	2
1.1	Stabilité des métaux dans l'eau	2
1.2	Blocage cinétique	2
2	Protection contre la corrosion	3
2.1	Anode sacrificielle	3
2.2	Passivation	4
2.3	Protection cathodique	4

2. Phénomènes de corrosion humide	Tracés des courbes courant-potential
Transformations spontanées : notion de potentiel mixte.	Positionner qualitativement un potentiel mixte sur un tracé de courbes courant-potential.
Potential 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-potential.
Protection contre la corrosion : - revêtement ; - passivation ; - anode sacrificielle ; - protection électrochimique par courant imposé.	Exploiter des tracés de courbes courant-potential pour expliquer qualitativement : - la qualité de la protection par un revêtement métallique ; - le fonctionnement d'une anode sacrificielle. Mettre en œuvre un protocole illustrant les phénomènes de corrosion et de protection.

FIGURE 1 – Programme PSI

Introduction

On connaît tous la corrosion, ce phénomène qui altère les métaux des objets nous entourant. La corrosion est une plaie pour l'industrie : les pièces s'abîment, il faut donc les remplacer régulièrement. On estime l'humanité alloue environ 2% du PIB mondiale à la corrosion !

Dans cette leçon, nous allons surtout nous intéresser à la corrosion en milieu aqueux.

1 Corrosion, pas corrosion ?

1.1 Stabilité des métaux dans l'eau

L'eau joue un rôle important dans la corrosion humide, on a donc envie de tracer son diagramme potentiel pH. Les deux couples de l'eau sont H_2O/H_2 et O_2/H_2O , avec les équations :

$$H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2 \quad (1)$$

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O \quad (2)$$

Leurs équation E-pH :

$$E_1 = -0.06pH \quad (3)$$

$$E_2 = 1.23 - 0.06pH \quad (4)$$

Pour savoir si un métal est stable dans l'eau ou pas, on superpose son diagramme potentiel-pH avec celui de l'eau. Si la zone de stabilité du métal et celle de l'eau se recouvrent, alors le métal est stable. Sinon, il va se corroder.

D'après ces diagrammes, le fer et le plomb sont tout deux instables en milieu acide.

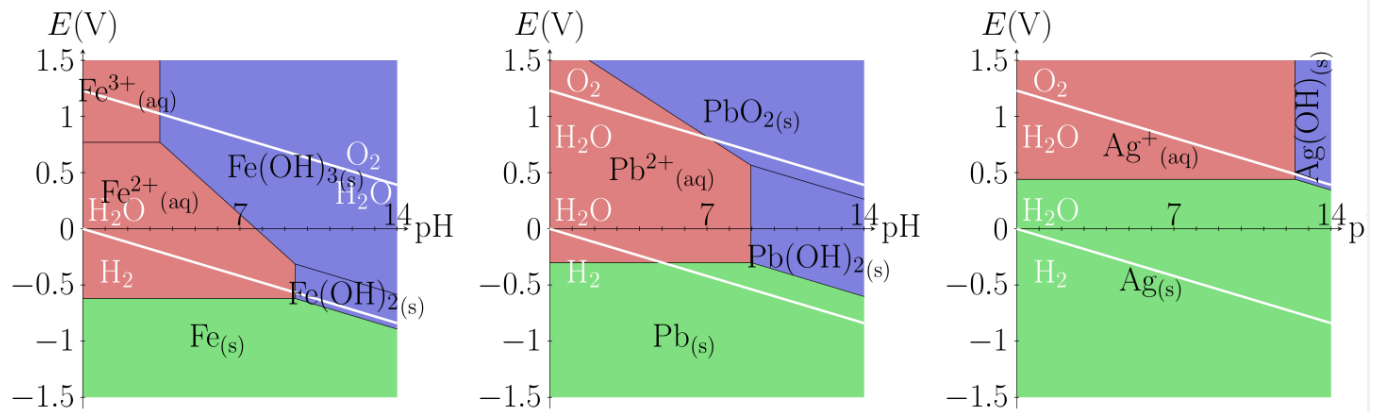
Expérience : On place en barre de fer et une barre de plomb dans de l'acide. On aperçoit un dégagement gazeux autour du fer mais pas autour du plomb.

On retire les barres, et on rend les solutions basiques (on ajoute de la soude). Côté fer, les ions Fe^{2+} précipite sous forme de l'hydroxyde $Fe(OH)_2$. Côté plomb, il ne se passe rien. Pourtant la thermodynamique nous dit que sommes passé par des situations instable et que, pas conséquent, il devrait y avoir réaction !

1.2 Blocage cinétique

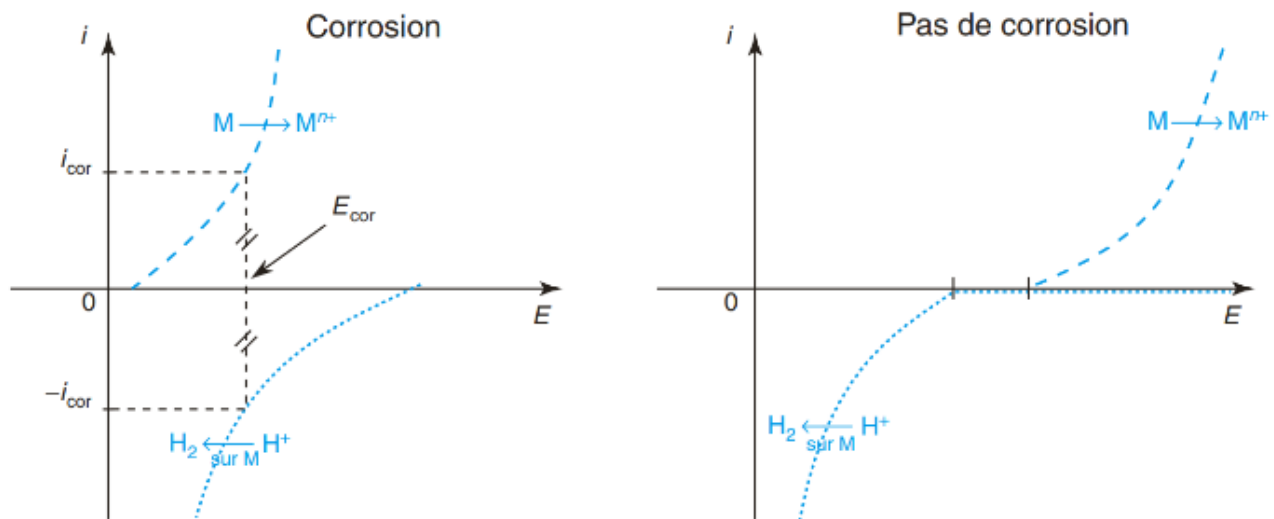
Pour comprendre pourquoi il n'y a pas de corrosion pour le plomb, il faut s'attarder sur les courbes i-E.

Lors de la corrosion, le métal (cathode) cède des électrons à l'anode (l'eau). Par conservation du nombre total d'électron, Le potentiel de corrosion est tel que les courants anodique et cathodique.



Ainsi, si la réaction $H^+ + e^- = 0.5H_2$ à lieu en dessous d'un certain potentiel E_1 , et la corrosion du métal au dessus d'un autre potentiel E_2 (potentiels qui diffèrent des potentiels standards de Nernst à cause des effets de surtension), alors deux situations sont possibles.

- Soit $E_1 < E_2$, dans ce cas il y a une seule solution possible, qui fixe une vitesse de réaction non nulle (c'est le cas du fer).
- Soit $E_1 > E_2$, dans ce cas il y a une plage de solutions possibles, qui fixe une vitesse de réaction nulle (c'est le cas du plomb). L'oxydation n'a pas lieu, quand bien même elle est thermodynamiquement favorisée !



2 Protection contre la corrosion

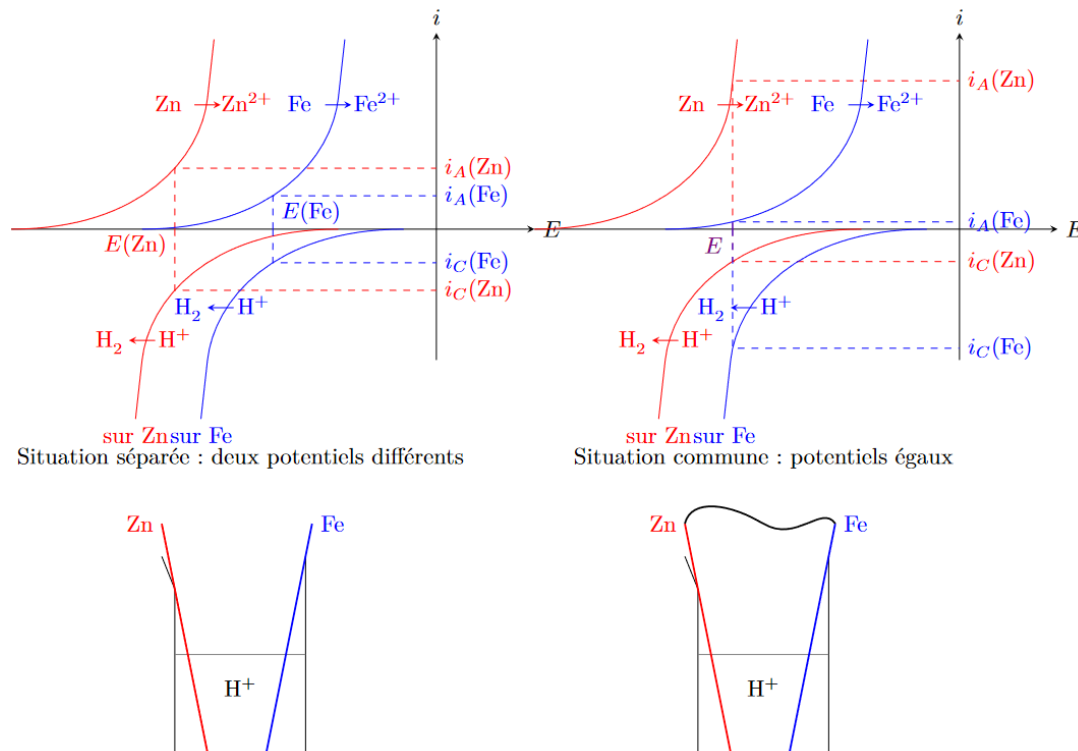
Nous venons de voir dans quelle circonstance à lieu la corrosion, maintenant voyons comment l'empêcher !

2.1 Anode sacrificielle

Expérience : on place des clous dans l'agar agar (TP corrosion et accumulateurs). Le gèle devient bleu en présence d'ion fer (là où il y a oxydation) et rose en présence d'ion OH^- . On voit que le clou s'oxyde lorsqu'il est seul ou entouré de cuivre. Mais pas s'il est entouré de zinc ! Pourquoi ?

Lorsque deux métaux sont en contact, leurs potentiels deviennent égaux. Ainsi, on a un système à deux cathodes : le fer et le zinc, et à deux anodes : l'eau sur le zinc et l'eau sur le fer. Par conservation du nombre d'électrons, la somme des 2 courants cathodiques et des deux courants anodiques doit être nulle ! Regardons ce que cela donne sur un schéma.

Lorsque le zinc et le fer ne sont pas en contact, leurs deux potentiels sont différents, et les deux s'oxydent. Lorsqu'on les mets en contact, on force un même potentiel aux deux électrodes, mais on autorise aussi les électrons à circuler entre les deux. Dans ces conditions, on lit sur le diagramme i - E que la réduction de l'eau a lieu sur le fer (celui-ci joue le rôle de cathode). Les électrons voyagent ensuite vers le zinc qui s'oxyde. Il fait office d'anode. On parle alors de corrosion différentielle (en opposition à la corrosion homogène).



On parle d'anode sacrificielle : on peut protéger une pièce de fer en plaçant un morceau d'un métal dont le potentiel standard est inférieur à celui du fer : celui va alors s'oxyder à la place du fer. Dans le cas du clou entouré de cuivre, c'est le fer qui se sacrifie pour protéger le cuivre. (couple $Zn/Zn^{2+} = -0.76$, couple $Fe/Fe^{2+} = -0.44$, couple $Cu/Cu^{2+} = 0.34$).

Expérience : On peut réaliser un diagramme $i-E$ (diagramme Evans) des deux électrodes (celle à protéger, celle à sacrifier). Voir TP corrosion et accumulateur. Problème, il est dur à interpréter (mais c'est quantitatif).

2.2 Passivation

Quand on regarde les diagrammes $E-pH$, on se rend compte que les métaux peuvent se réduire en ions, mais ils peuvent aussi se réduire en solide ! Dans ce cas, une couche solide recouvre le métal. Si cette couche a la bonne goutte d'être imperméable, alors le métal en dessous est protégé et la corrosion s'arrête.

Parfois, ce phénomène se produit naturellement, c'est le cas du cuivre. C'est pour cela que les toits parisiens sont verts, couleur de l'oxyde de cuivre !

Parfois, cette protection est inefficace, c'est le cas de la rouille Fe_2O_3 (stade final des oxydes de fer) qui est poreuse et friable.

Expérience : On peut montrer l'anodisation de l'aluminium (voir ci-dessous)

2.3 Protection cathodique

Le principe est simple : on impose à une électrode un potentiel inférieur au potentiel de corrosion de la pièce à protéger. La pièce devient alors la cathode du système : il s'y produit une réduction. Les inconvénients sont multiples : l'anode va s'oxyder, il faudra la changer. Par ailleurs c'est une protection active, qui consomme de l'énergie.



Cette technique est néanmoins utilisée sur les bateaux.

Conclusion

La corrosion des métaux n'est pas universelle. Pour qu'elle se produise, il faut que les conditions thermodynamiques et cinétiques soient réunies. Toutefois, quand il y a corrosion, il faut s'en protéger ! En particulier pour la navigation (l'eau riche en sel conduit bien le courant, accélérant la cinétique de la corrosion). Pour cela il existe différentes techniques comme la passivation (très efficace pour le cuivre ou l'aluminium), ou l'utilisation d'anode sacrificielle.

3. ANODISATION DE L'ALUMINIUM

3.1. Protocole [2, p182]

3 C.13		Anodisation de l'aluminium	
Durée :	Préparation	10 min	Bibliographie :
	Manipulation	30 min	
		[43] [68] [87] [90] [97]	
Prérequis		Objectifs	Thème d'enseignement
Savoir : - Réaliser une électrolyse.		- Montrer la protection anodique de l'aluminium.	- Électrolyse - Protection d'un métal
Matériel		Réactifs	
bêchers de 250 mL alimentation stabilisée plaque d'aluminium électrode de plomb plaque chauffante		H_2SO_4 , solution à $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ■ ■ NaOH , solution à ~ 6 à $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ■ ■ $\text{NH}_3(\text{aq})$, solution à $\sim 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ■ ■ $\text{HCl}(\text{aq})$, solution à $\sim 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ solution d'éosine à 1 % Acétone, ■	
Principe			
On effectue l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique avec une plaque d'aluminium comme anode. La cathode peut être en plomb ou en graphite. L'oxydation anodique de Al correspond à :			
$\text{Al}_{(\text{s})} = \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{e}^-$			
Le milieu est très acide et à la cathode se produit la réduction des ions H_3O^+ .			
Mode opératoire			
a) Préparation de la lame 			
Décaper soigneusement la lame d'aluminium : après lavage à l'acétone pour enlever toute trace de graisse, laisser tremper la lame dans de la soude concentrée (6 à $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) pendant 1 min, puis rincer soigneusement à l'eau.			
b) Électrolyse 			
Introduire environ 100 mL de solution à $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique dans un bécher de 250 mL.			
Relier la lame d'aluminium au pôle \oplus de l'alimentation et la maintenir de façon à ce qu'elle soit immergée sur environ 2 à 3 cm. Relier une lame de plomb au pôle \ominus . Régler le générateur de façon à ce que la différence de potentiel appliquée soit $\approx 8 \text{ V}$ pendant 10 à 15 min.			
c) Coloration de la lame			
Sortir la lame du bain électrolytique et la rincer à l'eau puis avec de la solution à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ammoniac, puis à l'eau distillée ; la tremper dans un bécher contenant la solution d'éosine à 1 %. Tremper de même une lame non traitée dans le bain colorant et chauffer pendant environ 5 minutes. Tremper ensuite dans un bain d'eau distillée à ébullition ($\sim 10 \text{ min}$).			
d) Mise en évidence de la protection			
Tremper les deux lames dans une solution d'acide (HCl à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par exemple). Observer.			

①

Compléments théoriques

Avec un potentiel de référence de $-1,66 \text{ V}$ pour le couple $\text{Al}^{3+} / \text{Al}$, l'aluminium est un des métaux les plus réducteurs. Il s'oxyde spontanément à l'air en se couvrant d'une couche d'alumine, Al_2O_3 , mais cette couche n'a pas un très grand pouvoir protecteur : la croissance de la couche d'alumine n'est pas contrôlée, la barrière n'est pas étanche.

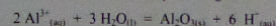
L'anodisation industrielle, au contraire, permet d'obtenir une couche de protection uniforme dont on sait maîtriser l'épaisseur. De plus, la dernière étape (bain dans de l'eau à plus de 70°C) consiste à « colmater » les pores de la couche formée afin de la rendre étanche aux agents de corrosion.

À la cathode : réduction des protons $2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$

À l'anode : oxydation de l'aluminium : $\text{Al}_{(\text{s})} = \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{e}^-$ $E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ V}$

mais aussi de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 4 \text{e}^-$ $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$

L'oxygène formé se combine à l'aluminium, la réaction pouvant globalement s'écrire :



L'alumine forme ce que l'on appelle une « couche barrière », très mince. Comme Al_2O_3 est un isolant, la réaction ne peut se poursuivre que grâce à la compétition entre une légère dissolution de cette couche par l'acide sulfurique d'une part et sa croissance d'autre part. Il se forme des pores autour desquels se développe la couche protectrice.

La croissance se fait de l'extérieur vers l'intérieur du support. L'épaisseur de la couche d'oxyde formé dépend du rapport entre :

- la vitesse de dissolution de Al_2O_3 par l'acide du bain, vitesse qui est fonction de la température ;
- et la vitesse d'oxydation du métal, qui, elle, est fonction de la densité du courant d'électrolyse.

Il faut bien noter que cette couche d'alumine se forme aux dépens du substrat (dont l'épaisseur diminue) et ne constitue pas un dépôt tel que ceux d'étain, de zinc ou de nickel décrits par la manipulation 3 C.11.

Compléments culturels

L'aluminium est élaboré par électrolyse de l'alumine extraite de la bauxite. Il faut 4 tonnes de bauxite pour obtenir 2 tonnes d'alumine qui conduiront à 1 tonne d'aluminium. Il s'agit d'une électrolyse « ignée », l'oxyde étant dissout dans un fondant, la cryolithe, à 1000°C . L'aluminium fondu se dépose au fond du bain d'électrolyse d'où il est extrait pour être transporté à la fonderie où il est additionné de différents métaux afin d'obtenir des alliages aux propriétés voulues.

P. BERTHIER découvre la « terre d'alumine des Baux » en 1821 près des Baux-de-Provence. C'est H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE qui, travaillant sur les propriétés de l'aluminium, en réalise la première production industrielle en 1854 et rebaptise le minerai « bauxite » en 1861.

Le procédé électrochimique encore utilisé de nos jours a été mis au point par un chimiste autrichien, K. J. BAYER, en 1887.

Compléments pratiques

Une fois la lame bien découpée, il faut absolument éviter de la toucher avec les doigts dans la partie qui sera immergée dans le bain électrolytique : cela déposerait un film gras qui gênerait la formation d'alumine.

Il est tout à fait possible d'utiliser comme cathode, soit une deuxième lame d'aluminium, qui, elle, ne sera pas modifiée ([43], p. 292), soit une cathode de graphite ([90], p. 298).

Observations

Réalisation de la protection

La lame d'aluminium, de 3 cm de large a été immergée sur 3 cm dans le bain d'électrolyse et l'anodisation a été poursuivie pendant 20 min, sous un courant d'environ 5 A et une différence de potentiel de 8 V.

À défaut d'alizarine ou d'aluminon, différents colorants ont été testés. L'éosine officinale, diluée par 2, donne une coloration d'un rouge intense. La lame est ensuite plongée pendant 10 minutes dans un bain d'eau à ébullition, ce qui a pour effet de colmater les pores de la couche d'alumine et de la rendre ainsi plus étanche.

Notons au passage la différence de comportement des oxydes :

- d'aluminium (Al_2O_3) qui forme « naturellement » une barrière de protection du métal sous-jacent ;
- de fer ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, la « rouille ») qui, lui, est poreux et ne protège nullement le fer sous-jacent : la rouille gagne le cœur du métal.

La figure 3 C.13b montre que, sur une lame non traitée, le colorant ne « mord » pas : la couche d'alumine formée sur la lame d'aluminium anodisé comporte des pores dans lesquels s'insère le colorant ; cela ne peut se produire sur la lame non traitée.

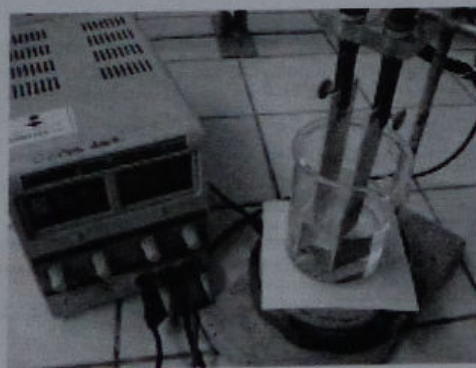


Fig. 3 C.13a : montage pour réaliser l'anodisation d'une lame d'aluminium.

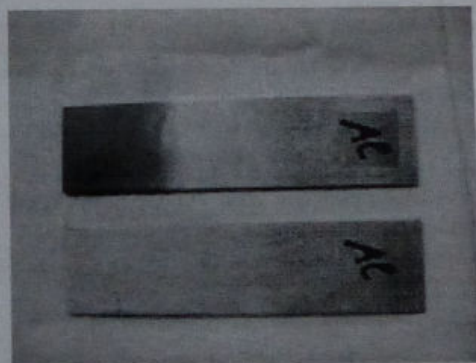


Fig. 3 C.13b : coloration par une solution d'éosine d'une lame d'aluminium anodisé ; en bas, sur une lame non traitée, le colorant ne « mord » pas.

Mise en évidence de la protection

Lorsque l'on plonge une lame traitée et une lame non traitée dans une solution d'acide, on peut observer que le dégagement gazeux est immédiat sur la lame non protégée, alors qu'il est plus long à se produire sur la lame protégée par anodisation.