

LC25 - Corrosion humide des métaux (CPGE)

Cléments (COLLÉAUX et DE LA SALLE)

18 juin 2020

Niveau : CPGE

Bibliographie

↗ Précis Bréal CHimie MP-PT 2004, Mesplède	→
↗ Chime Tout-en-un PSI-PSI, Fosset	→ Chap.8
↗ Sarrazin	→ à lire
↗ Grecias	→ à lire
↗ Chimie MP-PT, Frajman	→ vieux mais bien pour les aspects cinétiques
↗ Vidéo !	→ Lourd
↗ Site !	→ Très bien, à checker pour les clous et tout et tout.
↗ Vidéo	→ Acide chlorhydrique sur différents métaux

Prérequis

- Diagrammes potentiel-pH
- Courbe intensité-potentiel

Expériences

- ☛ Les clous ?

Table des matières

Table des matières	1
1 Présentation de la corrosion	3
1.1 Définition	3
1.2 Stabilité dans l'eau	4
1.3 Potentiel et courant de corrosion	6
2 Corrosion uniforme	7
2.1 Définition et exemples	7
2.2 Facteurs influençant la corrosion uniforme	7
2.3 Protections contre la corrosion uniforme	8
3 Corrosion différentielle	9
3.1 Définition	9
3.2 Aération différentielle	10
3.3 Protection contre la corrosion par anode sacrificielle	11

Programme

9.2. 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, intensité de courant de corrosion, densité de 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. Mettre en œuvre des protocoles illustrant les phénomènes de corrosion et de protection.
Notions et contenus	Capacités exigibles
1. Approche qualitative de la cinétique électrochimique	
Surtension.	Décrire le montage à trois électrodes permettant de mesurer une surtension.
Allure des courbes intensité-potentiel ou densité de courant-potentiel : <ul style="list-style-type: none"> • systèmes rapides et systèmes lents ; • nature de l'électrode ; • courant limite de diffusion ; • vagues successives ; • domaine d'inertie électrochimique du solvant. 	Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant. Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes intensité-potentiel. Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion. À partir de relevés expérimentaux, associer l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif et à la surface immergée de l'électrode. Donner l'allure qualitative de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données de potentiels standard, concentrations et surtensions. Mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant des courbes intensité-potentiel.

FIGURE 1 – Programme MP / PSI / PT

Introduction

Ohlala la corrosion c'est pas bien ça abime les métaux et c'est un gros problème pour l'industrie (5 t d'acier qui disparaissent par seconde à cause de la corrosion, chaque année 2% du PIB mondial part dans la lutte contre la corrosion..), sans parler des risques liés aux utilisations de matériels corrodés (bateaux, voitures, ponts...). Heureusement des solutions ont été trouvées (cf les 2 %) !

Dans cette leçon nous définirons la corrosion, plus précisément la corrosion humide, avant de décrire les moyens de contrer ce phénomène.



FIGURE 2 – Bateau ravagé par la corrosion - Tout comme nos cerveaux après cette leçon..

Vidéo introductive

Balancer ça :

<https://www.youtube.com/watch?v=CqIn60cSSnMt=1m45s>

1 Présentation de la corrosion

1.1 Définition

L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) définit la corrosion comme : "An irreversible interfacial reaction of a material (metal, ceramic, polymer) with its environment which results in consumption of the material or in dissolution into the material of a component of the environment"

Définition : Corrosion

La **corrosion** est une réaction irréversible se déroulant à l'interface entre matériau et son environnement, dont résulte la disparition du matériau ou la *dissolution* d'un composant de l'environnement dans le matériau.

Dissolution

Ne pas ici comprendre *dissolution* comme vu en solubilité mais juste comme le métal qui passe en phase aqueuse.

Au vu du titre assez explicite de la leçon, on se placera dans le cadre de la corrosion des métaux dans un milieu humide (contenant de l'eau). Cela peut être une lame de métal plongée dans l'eau mais aussi une simple pellicule d'eau voire une atmosphère humide.

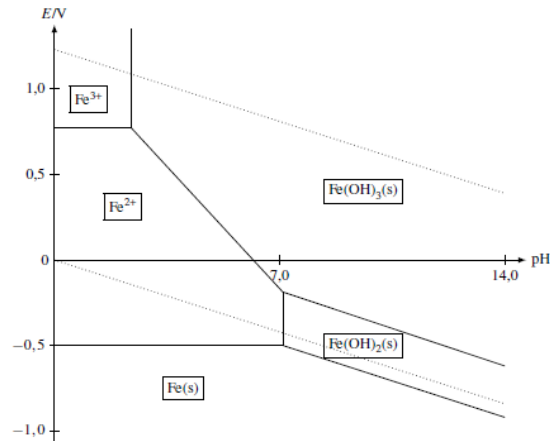


FIGURE 1.1 – Diagramme E-pH du Fer

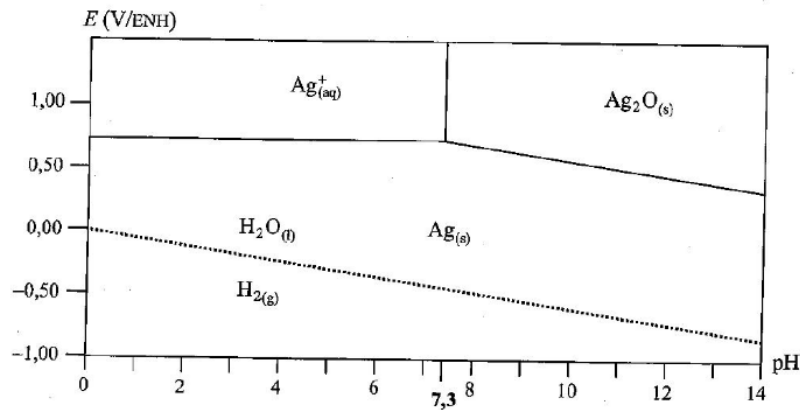


FIGURE 1.2 – Diagramme E-pH de l'Argent

Ainsi, on peut déjà trouver les métaux qui ne subissent pas de corrosion humide : ceux dont le domaine d'existence sous forme solide possède une partie commune avec le domaine de prédominance de l'eau. On peut notamment citer l'Argent.

Sur le diagramme, on voit bien que les deux domaines qui nous intéressent ne sont pas disjoints et sont donc stables : l'eau (et les H^+ qu'elle contient) ne corrodent donc pas l'Argent. Ces propriétés inoxydables en font donc un matériau de choix pour réaliser des revêtements protecteurs et étanches.

Immunité, passivation..

Là c'est le moment où on définit les domaines d'immunité, de passivation et de corrosion mais j'ai toujours pas compris le lien avec la corrosion (dans le domaine d'immunité, le métal est corrodé par l'eau et n'est donc pas du tout immunisé..)

on attend la réponse de Forgeron !

Sur le diagramme on voit que l'on a défini 3 zones particulières :

- une zone où le métal est thermodynamiquement stable : c'est la **zone d'immunité**
- une zone où l'élément métallique considéré prédomine sous forme soluble : c'est la **zone de corrosion**
- une zone où l'élément métallique considéré existe à l'état d'oxydes ou de composés insolubles : c'est la **zone de passivation**.

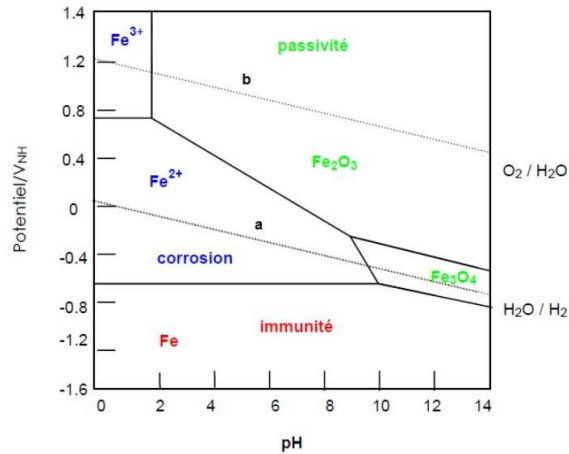


FIGURE 1.3 – Les trois domaines du Fer

On voit sur le diagramme E-pH du plmob que à pH très faible (ce qu'on peut vérifier avec du papier pH maus dans une solution à plusieurs M d'acide chlorydrique..) il devrait y avoir corrosion et donc dégagement de H₂ mais on peut observer que non! La réponse est à chercher du côté de la cinétique et des courbes i-E!

1.3 Potentiel et courant de corrosion

Comme vu dans les cours précédents, la cinétique d'une réaction d'oxydo-réduction est donnée par les courbes i-E car la vitesse de réaction est proportionnelle au courant de corrosion!

$$v_{ox} = \frac{1}{n\mathcal{F}} j_{ox}$$

avec v_{ox} la vitesse de la corrosion et j_{ox} la densité de courant volumique d'oxydation.

Et pour trouver la valeur du courant de corrosion on bosse comme d'hab sur les courbes i-E. La figure suivante montre les courbes i-E des réactions de la corrosion du Zinc et du Fer. Il est important de préciser que les portions de courbes associées à la réduction des ions H⁺ sont représentées **sur l'électrode correspondant au métal étudié**. Ainsi, pour les courbes de gauche, celles du Zinc, la réduction des ions H⁺ se fait sur électrode de Zinc.

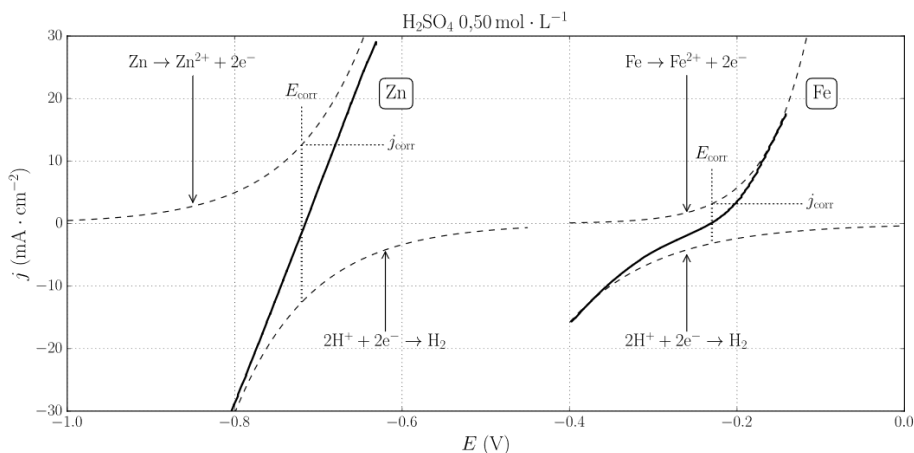


FIGURE 1.4 – Comparaison des courbes i-E pour la corrosion du Zinc et du Fer f-legrand.fr

On constate que le courant de corrosion est supérieur pour le Zinc que pour le Fer, ce qui est signifie que la corrosion par un milieu acide est plus rapide pour le Zinc, et c'est ce qui est constaté expérimentalement. C'est aussi un retard cinétique qui bloque la corrosion du Plomb.

Maintenant que nous avons vu les outils pour étudier la corrosion, intéressons-nous maintenant aux deux types de corrosions humides.

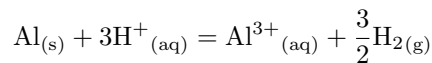
2 Corrosion uniforme

2.1 Définition et exemples

Définition : Corrosion uniforme

La **corrosion uniforme** est une corrosion entre un oxydant et réducteur ne présentant, ni l'un ni l'autre, aucune inhomogénéité.

Ainsi dans ce type de corrosion, tout le métal est au même potentiel donc il n'existe pas de déplacement d'électrons. La corrosion du métal et la réduction de H^+ se font au même endroit. Parmi les exemples, on peut citer les corrosions acides du Zinc et du Fer déjà mentionner, mais ce ne sont pas les seuls exemples, on a aussi le même phénomène pour l'Aluminium :



2.2 Facteurs influençant la corrosion uniforme

vidéo

Le métal

Évidemment le métal joue un rôle dans la corrosion uniforme. Ceci via des considérations thermodynamiques (le cuivre ne s'oxyde pas spontanément) et cinétique (l'oxydation du plomb est bloquée cinétiquement). Pour la cinétique, on peut reprendre les courbes i-E déjà détaillées car il s'agissait de corrosion homogène.

Le pH ou le potentiel

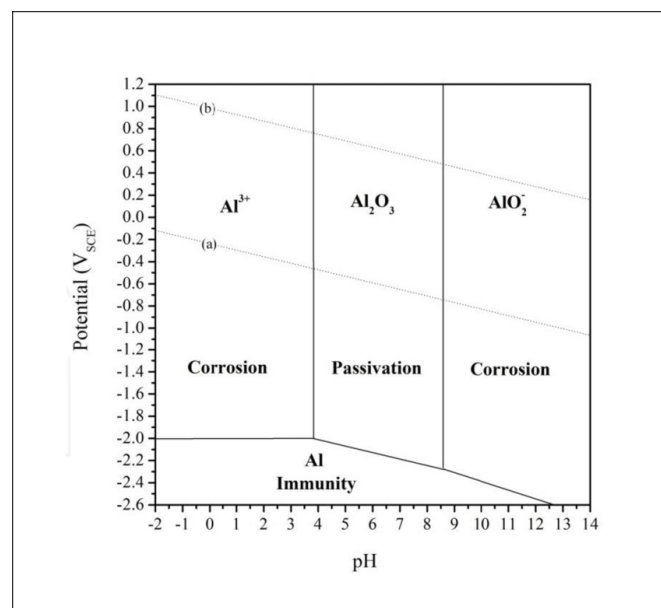


FIGURE 2.1 – Superposition des diagrammes de l'eau et de l'aluminium

Mais aussi l'acidité va jouer un rôle : le pH a une influence dans les courbes potentiel-pH. Ainsi le potentiel de l'eau est plus élevé en milieu acide, donc la corrosion y est plus forte. On peut voir son utilité (même sa nécessité) directement dans l'équation précédemment établie.

Un autre effet du pH est de modifier la forme prédominante du métal. Par exemple dans le cas de l'aluminium, une augmentation du pH peut favoriser la forme Al_2O_3 (alumine), passive.

Manip' : Influence du pH

📌 *Cachau p.187*

"Mettre de la ferraille dans l'acide et ça fait pshhhhh" 📌 *Camille Normand*

On peut remonter la vidéo :

https://youtu.be/pR5_RL4b_Wg

On peut faire la même remarque pour le potentiel.

La salinité

En plus, la salinité de la solution va affecter la corrosion. On entend par solution saline, une solution dans laquelle est dissoute au moins un sel ionique (typiquement NaCl). Dans une solution saline, la conductivité est augmentée donc les électrons peuvent mieux circuler, ce qui augmente la corrosion.

Manip' : Influence de la salinité

Préparer 2 béchers :

- Un avec de l'eau salée
- L'autre avec de l'eau distillée

Leur ajouter une solution de ferro-cyanure, plonger un clou pendant 10 secondes dans chacune de ces solutions et constater que la solution salée est plus colorée.

Cette vidéo montre l'influence de la salinité entre autre !

2.3 Protections contre la corrosion uniforme

Revêtement

On peut envisager une solution qui semble toute bête : déposer une couche de matériaux inerte à la surface du métal afin d'empêcher le contact avec l'eau. On utilise parfois un métal plus noble comme protecteur : il s'agit d'un métal dont le potentiel est supérieur à celui du couple (H^+ , H_2) comme le cuivre $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V/ESH}$.

Avantage

Théoriquement si tout va bien, on n'a pas besoin d'entretenir la protection

Inconvénient

Si la peinture se troue, alors le métal en dessous se fait oxyder.

C'est la méthode qui est utilisée par exemple pour les voitures, vélos ...

Protection cathodique par courant imposé

La protection cathodique consiste à forcer la circulation d'un courant inverse au sens spontané (on transforme le métal en cathode). Pour y parvenir, il existe deux façons de faire : par anode sacrificielle (cf. partie suivant) ou bien par courant imposé.

Comme on vient de le dire, on peut utiliser un générateur à courant continu pour forcer le métal à rester dans son domaine d'immunité.

Avantage

Pas besoin de couche supplémentaire

Inconvénient

Nécessite beaucoup d'énergie, ce qui en fait une méthode quasi-jamais utilisée
De plus la formation de $H_{2(g)}$ peut provoquer un affaiblissement du métal.

Passivation

Une autre solution est d'utiliser une forme oxydée du métal pour faire office de couche protectrice. On utilise cette technique par exemple pour l'aluminium.

Expérience : Passivation de l'aluminium

➤ JFLM1 p.184 ou Cachau redox

⊖ 20 min (prépa) + 2 min (live)

On prépare les deux plaques en préparation et en live on les plonge dans de l'acide chlorhydrique à 1M. Si on a coloré les plaques observer que la couleur s'en va sur la plaque non traitée, sinon observer que seule cette plaque présente un dégagement gazeux.

On peut trouver ça chelou de se placer en milieu acide parce que ça devrait former Al^{3+} ... Mais en fait on a le même problème en pire en milieu basique à cause de la formation de $Al(OH)_4^-$ (pire parce que cette réaction est beaucoup plus rapide). Donc au début, certes on crée du Al^{3+} , mais à force d'en créer, dans le diagramme E-pH, la frontière avec l'alumine se déplace vers la gauche. Il arrive donc un moment où l'on crée bien de l'alumine!

Avantage

Comme pour le revêtement par espèce inerte : si tout va bien, on n'a pas besoin d'entretenir la protection

Inconvénient

Idem : s'il venait à arriver que la peinture se troue, alors le métal en dessous se fait bouffer à vitesse grand V (cf. partie suivante)

| *Mais la situation précédente est plutôt rare, souvent les milieux présentent des inhomogénéités...*

3 Corrosion différentielle

3.1 Définition

Définition : Corrosion différentielle

Lors de la **corrosion différentielle** l'oxydation du métal ne se fait pas au même endroit que la réduction de l'eau.

Cette corrosion découle de deux propriétés du milieu :

- Le milieu présente des inhomogénéités. Ça peut être parce que la concentration d'une espèce varie dans l'espace, ou bien parce qu'il existe deux métaux. Ce sont ces deux différents cas que l'on va étudier plus tard
- Cette différence de localisation est possible car les métaux sont des conducteurs. Ainsi, les électrons peuvent passer d'un point (anode) à un autre (cathode)

But

Dans les deux parties qui suivent, on traite chacun de ces points en les illustrant par des exemples / applications

De façon générale, si l'oxydation et la réduction n'ont pas lieu au même endroit, c'est qu'on a déplacement des électrons (donc une pile). Ce déplacement est créé par une différence de potentiel, directement liée aux inhomogénéités.

3.2 Aération différentielle

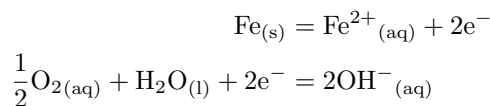
✦ *Les nouveau précis bréal, MP PT ancien ancien programme p.202*

Ici le métal n'est plus recouvert par une solution homogène... Prenons encore l'exemple de notre magnifique bateau (non, pas de goutte d'EVANS tant pis... Ou alors juste en expérience quali si jamais y a besoin).

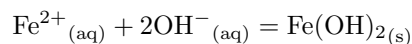
La concentration diminue avec la profondeur (10% d'oxygène en moins en bas de la quille environ) puisque le dioxygène est apporté par l'air. Puisque le potentiel du couple de l'eau est

$$E = E^\circ + \log \frac{[\text{O}_2]}{c^\circ}$$

Alors le potentiel diminue également avec la profondeur. Ainsi, les électrons libérés par la corrosion du fer vont remonter dans la coque et venir réduire le dioxygène **dissout dans l'eau**.



Ainsi on observe formation de rouille



En fait la coque du bateau agit comme une grosse pile :) Mais c'est bizarre parce que un métal, ça devrait être au même potentiel partout... Bah là il faut prendre en compte la résistivité propre ainsi que les contacts entre les pièces qui donnent au métal une résistance, permettant ainsi que s'établisse une différence de potentiel.

En plus l'eau elle est salée, du coup zbre combo! (cf. partie précédente)

Manip' : Goutte d'EVANS

Aller on se fait plaisir : dans de l'eau foutre du sel, de la phénolphtaléine et un truc qui devient bleu en présence de Fe^{2+} (hexacyanoferrate de potassium)... Poser cette solution sur une plaque de métal et constater que la partie extérieur est rose (phénolphtaléine en milieu basique par création de HO^-), tandis que la partie intérieur est bleu (formation de Fe^{2+}). Si on attend suffisamment, on voit aussi apparaître la rouille entre les deux!

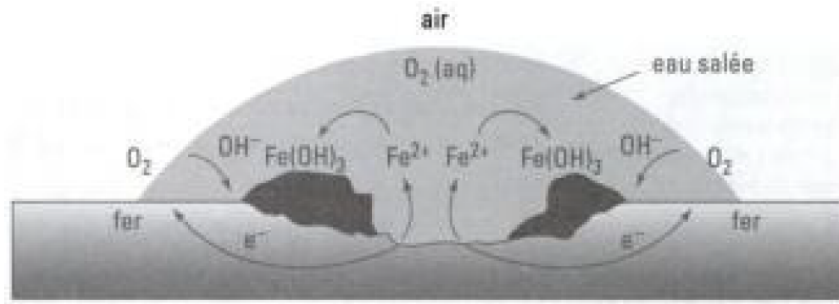


FIGURE 3.1 – Représentation de la circulation des ions et électrons dans la goutte et dans le métal.

3.3 Protection contre la corrosion par anode sacrificielle

✦ *J'intègre p.300*

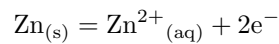
Ici, pas de différence de concentration. Par contre on se propose d'étudier le cas où deux métaux sont en contact. C'est donc bien un cas de corrosion différentielle puisque le milieu métallique n'est pas unique.

Manip' : Pile de corrosion

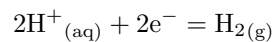
✦ *Sarrazin p.287 + JFLM 1/2*

L'idée est de foutre deux plaques (genre fer / zinc) dans de l'acide chlorydrique et constater un dégagement gazeux sur les deux plaques. Lorsqu'on les branche, le dégagement n'a plus lieu que sur l'une des deux (laquelle haha?) et on peut mesurer l'apparition d'un courant.

En fait le zinc étant plus réducteur, c'est lui qui est oxydé



Alors les électrons partent de la plaque de zinc et rejoignent celle de fer en court-circuit. C'est donc sur cette dernière que va avoir lieu la réduction de l'eau



On peut vérifier que le courant va bien dans le sens du haut potentiel (fer) vers le bas potentiel (zinc). À l'aide d'une électrode de référence, on peut remonter au potentiel mixte E'_M ?

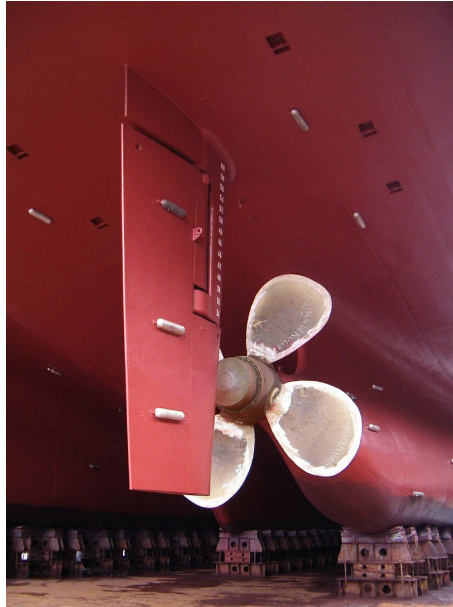


FIGURE 3.3 – Anodes sacrificielles sur la coque d'un navire.

D'autres corrosions ?

Corrosion des polymères (élastique qui part un peu en couille), peinture à l'huile qui s'oxyde et fini par former un polymère.

Cause de l'oxydation des coques ?

Concentration en NaCl donc meilleur électrolyte (facteur aggravant) mais la base c'est différentielle de concentration en O_2

Manière de prévoir à l'avance si un oxyde est plutôt passivant ou s'il sera poreux et permettre la destruction du matériaux ?

Surface efficace, paramètre de pilling bedworth (comparer les densités de l'oxyde et du métal). Si l'oxyde est moins dense, il gonfle et se craquelle.

Différence hydroxydes et oxydes ?

Liés par une réaction de dés-hydratation, la réaction d'oxydation donne un hydroxyde puis celui-ci se déshydrate en oxyde.

Pourquoi une anode en plomb dans la manip d'électrodépôt ? Comment êtes-vous sûr que le seul l'eau est oxydée à l'anode et pas le plomb ?

Pile d'Evans : pourquoi ces réactions et pas d'autres, en particulier pourquoi on équilibre avec OH ? Comment on en déduit que la corrosion a lieu dans le milieu le plus dilué ?

Sur la protection, vous avez dit que le Zinc jouait le rôle d'anode sacrificielle mais aussi qu'il était inerte en solution acide pour des raisons cinétiques, contradiction ?

Diagramme E-pH : conventions de tracé, conventions usuelles quand on étudie la corrosion, domaine d'existence, de prédominance, comment on connaît les frontières verticales, horizontales ? Retrouver la valeur de la verticale sur le Zn. (Ils m'ont donné le pKs)

Courbes i-E : justifier le tracé, potentiels standard, surtensions Platine inerte en solution, d'autres métaux aux mêmes propriétés ? potentiel mixte ?

Vous avez parlé d'alliage, définition ? Vous parlez de l'acier, alliage par substitution ou interstitiel ? En pratique les métaux ne sont pas disponibles à l'état pur, méthodes pour les obtenir en métallurgie ?

Vous avez dit que la corrosion est la formation d'ions par oxydation, pourquoi des ions et pas des hydroxydes ? Les ions posent plus problème car les ions peuvent partir, alors que les oxydes restent sur le métal.

Est-ce qu'il peut y avoir de la corrosion humide à l'air libre ? Oui, pluie ou condensation, on n'est pas obligé de plonger les métaux dans l'eau.

Est-ce qu'on parle de passivation pour le fer ? Oui selon la définition donnée (formation d'oxydes et pas de formation d'ions) mais oxydes poreux donc non passivante. Bien faire la différence entre la zone de passivation dans le diagramme et la passivation qui protège.

Clou dans l'agar-agar : d'où vient la coloration rose ?

Pile dans le cas de l'aération différentielle Le clou est à la fois l'anode et la cathode : zone riche en oxygène = cathode, zone pauvre en dioxygène = anode. C'est une pile en court-circuit.

Goutte d'eau sur du fer : quel type de corrosion ? Corrosion différentielle (goutte d'Evans).

Autre méthode de protection ? Par revêtement ou dépôt métallique (de métaux plus réducteurs)

Cas où le contact entre deux métaux pose des problèmes de corrosion ? Contact cuivre-acier (tuyauterie, radiateur, statue de la liberté).

Proportion d'acier produit pour compenser la corrosion ?

Qu'est-ce que l'inox ? C'est un alliage de chrome et d'acier. Le chrome est passivé ce qui protège l'alliage (contrairement à de l'acier recouvert d'un revêtement de chrome).

Tests caractéristiques de Fe²⁺ ? test à la soude et test à l'o-phen

Corrosion pire avec eau douce ou eau dure ? Une eau douce est plus sujette à provoquer des corrosions qu'une eau dure (i.e riche en Ca²⁺ et Mg²⁺) car l'eau dure favorise la formation de couche protectrice de calcaire CaCO₃ sur les canalisations. Par contre, une eau douce est évidemment moins corrosive qu'une eau de mer (moins d'ions, intensité de corrosion + faible).

Vraiment pas de corrosion pour l'inox ? L'inox est un alliage d'acier et de chrome (+ de 10%). Attention au terme « inox » car le chrome s'oxyde justement pour former une couche protectrice de Cr₂O₃ adhérente et compacte.

D'où vient le terme galvanique ? du médecin Luigi Galvani (fin du 18ème siècle) connu pour ses expériences sur les grenouilles et sa controverse avec Volta sur l'origine de l'électricité (très intéressant au niveau épistémologique, pour plus d'infos : <http://www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/zoom/galvanivolta/index.php>)

Autre types de corrosion que corrosion humide ?

Sur la protection, vous avez dit que le Zinc jouait le rôle d'anode sacrificielle mais aussi qu'il était inerte en solution acide pour des raisons cinétiques, contradiction ?

Diagramme E-pH : conventions de tracé, conventions usuelles quand on étudie la corrosion, domaine d'existence, de prédominance.

Courbes i-E : justifier le tracé, potentiels standard, surtensions

Platine inerte en solution, d'autres métaux aux mêmes propriétés ?

Vous avez parlé d'alliage, définition ?

Vous parlez de l'acier, alliage par substitution ou interstitiel ?

En pratique les métaux ne sont pas disponibles à l'état pur, méthodes pour les obtenir en métallurgie ?

L'anode sacrificielle est-elle la seule façon de protéger le fer ? Entre un changement d'anode et un changement de revêtement, qu'est ce qui se fait le plus fréquemment ?

Pourquoi le dépôt de zinc est-il plus efficace que la peinture ?

Dans l'aération différentielle, qu'est ce qui s'oxyde ?

Pourquoi l'aération différentielle se fait dans la zone la moins aérée ? ça paraît paradoxal ?

Quelle est la réaction lors de la mise en évidence avec le ferricyanure de potassium ?

Autre façon de mettre en évidence les ions Fe^{2+} ?

Citer des métaux passivés de façon autonome qu'on n'a pas besoin de protéger. Quelles sont les conditions pour que la passivation soit efficace ? Quelle condition pour que la couche d'oxyde soit efficace ?

Redéfinir le potentiel de corrosion ? Quel est le nom général ?

Pourquoi les courants anodiques et cathodiques sont de signe opposé ?

La corrosion humide a-t-elle lieu que dans l'eau ?

La surtension du zinc impur est-elle toujours de -0,5V ?

Comment éviter la rouille à la jonction fer-cuivre du radiateur ? Comment est protégé le radiateur ?

Autre type de protection ? Galvanisation ? Anodisation ?

Peut-on montrer la jonction entre deux métaux autre que dans l'agar-agar ?

D'où vient le terme galvanique ?

Comment mesurer le côté corrosif de l'eau ? (eau douce / eau de mer).

Commentaires

- Abuser des courbes iE
- S'en servir pour donner les temps de qu'un bout de métal met à se corroder...
- Bien se baser sur le programme
- Bien creuser ce qu'il se passe au niveau chimique