

Florent Plouy
Loïc Robert

LC 31

Corrosion Humide

Niveau: Classes préparatoires

Pré-requis:

- Réactions d'oxydo-réduction
- Formule de Nernst
- Diagrammes potentiel-pH

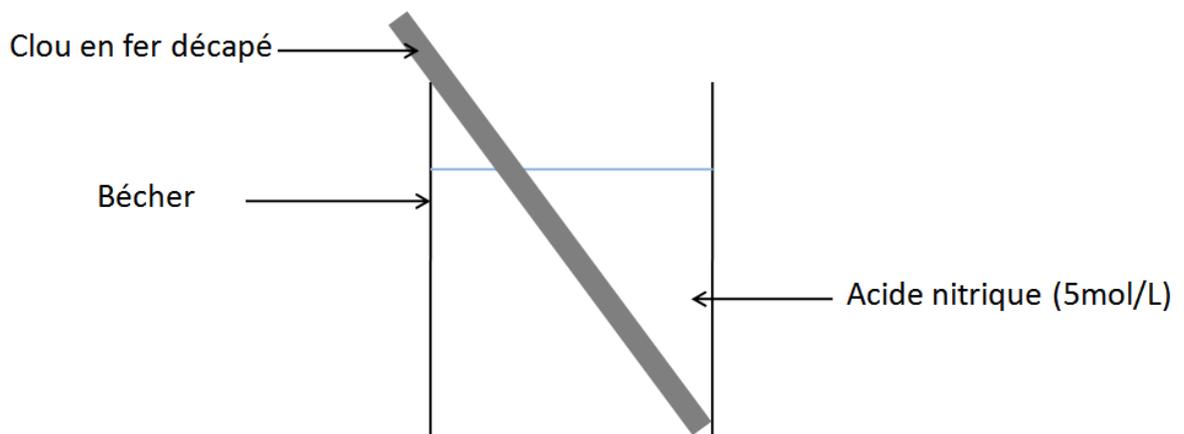
Introduction:

Nous avons déjà vu que les métaux sont sujets à des réactions d'oxydo-réduction, l'exemple le plus parlant étant la rouille du fer. Ces réactions dégradent le métal et il s'agit donc d'un réel problème qui concerne de très nombreux domaines (plusieurs milliards d'euro par an sont perdus par corrosion). Le but de ce cours est de comprendre pourquoi la corrosion a lieu et comment protéger les métaux.

I) Les mécanismes de la corrosion

A) Définition et mise en évidence

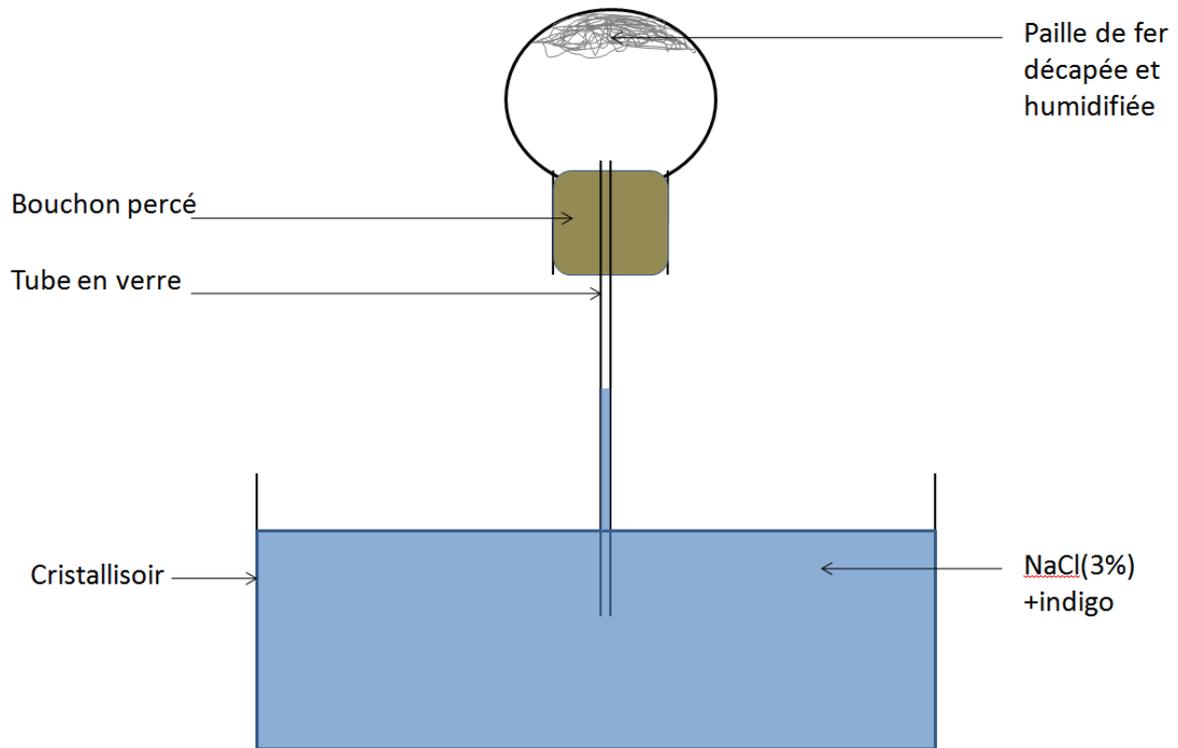
Le terme corrosion regroupe l'ensemble des réactions d'oxydation qui impliquent un métal. Lorsque la corrosion s'effectue au contact d'une solution on parle de corrosion humide. Pour l'illustrer, réalisons l'expérience suivante:



(Pour décaper le clou efficacement, le plonger préalablement dans l'acide chlorhydrique concentré, le rincer et le poncer au papier de verre).

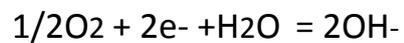
On observe qu'un nuage de liquide brun se dégage du clou, il s'agit de ferII on peut utiliser du ferricyanure de potassium pour le mettre en évidence.

La question qui se pose est de savoir quel est l'oxydant qui a réagit avec le fer, pour le savoir, réalisons l'expérience suivante:



On constate que le niveau d'eau dans le tube a monté et que donc un des réactifs est un gaz. Il s'agit donc soit de O_2 soit N_2 (que l'on va exclure directement car il est très faiblement réactif) les autres composants de l'air sont en concentration bien plus faible et on ne les considère donc pas.

Les réactions en présence sont donc:

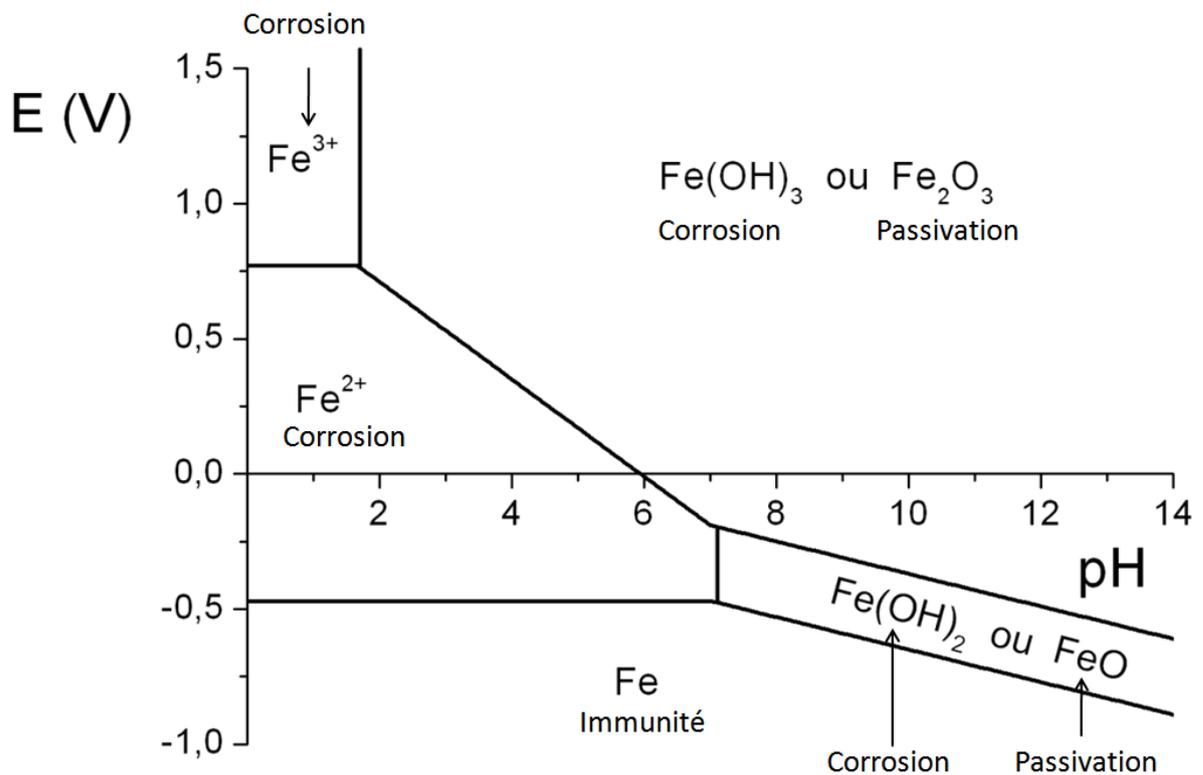


Soit la réaction bilan : $Fe + 1/2 O_2 + H_2O \rightarrow 2OH^- + Fe^{2+}$

B) Prédiction de la corrosion

Il est plus qu'essentiel de pouvoir prévoir quand la corrosion aura lieu, ceci afin de savoir s'il est nécessaire de protéger la structure ou l'objet en question.

Pour cela nous allons utiliser les diagrammes potentiel-pH.



Prenons l'exemple du fer, nous observons qu'il y apparaît des domaines différents selon le pH et du potentiel. Ces zones peuvent être classées en trois catégories que nous allons définir :

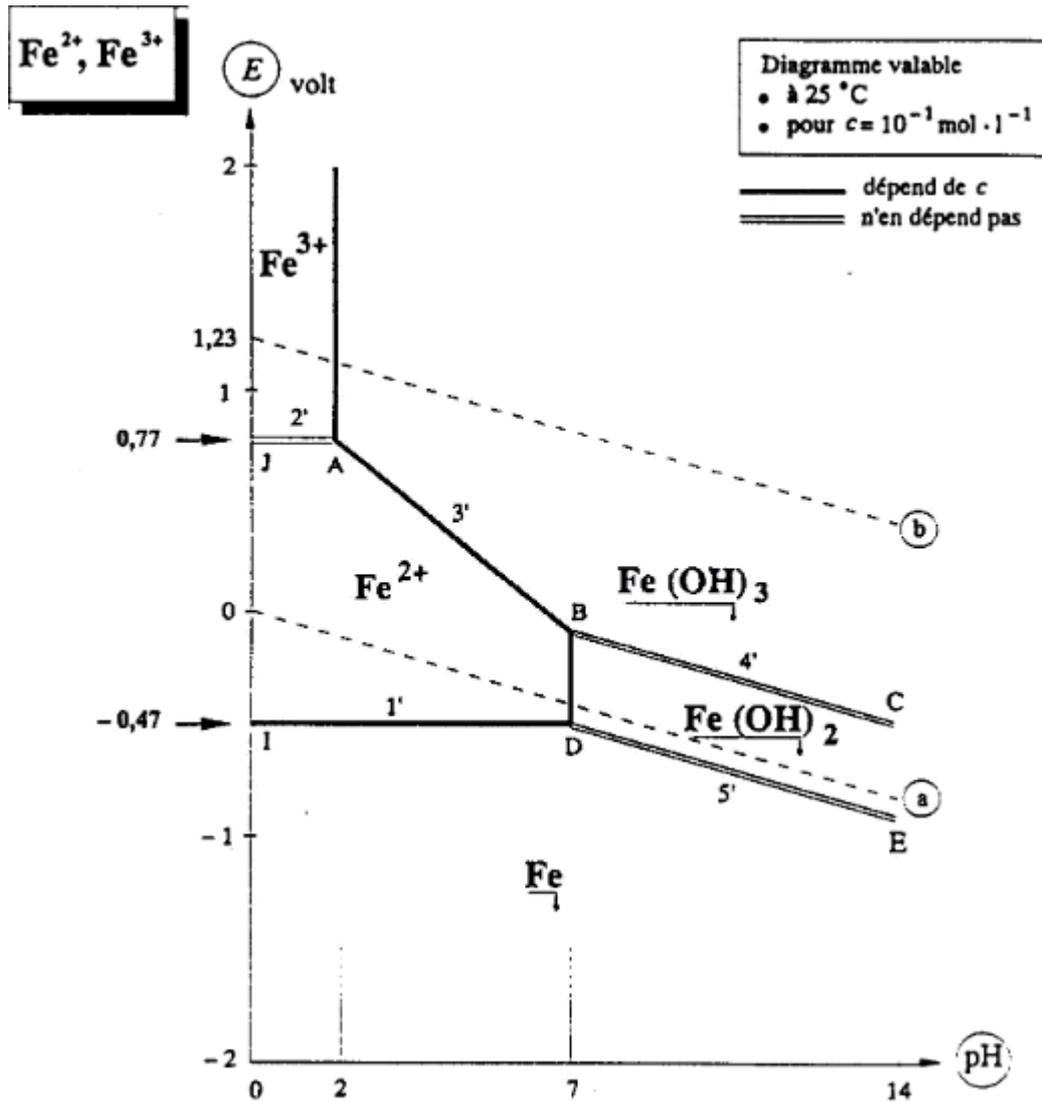
Immunité : Zone dans laquelle le métal est stable thermodynamiquement.

Corrosion : Zones dans lesquelles le métal est attaqué, formation d'ions.

Passivation : Zones dans lesquelles le métal se corrode pour former un solide.

Pour prévoir dans quelle partie du diagramme le métal étudié se trouve, il faut s'intéresser à son environnement (pH de la solution et oxydants en présence).

Prenons l'exemple du fer dans l'eau à pH neutre:



On observe que l'intersection entre le domaine du fer et celui de l'eau est nulle, on en déduit que le fer s'oxydera au contact de l'eau (même si cette réaction n'est pas quantitative). Néanmoins dans les cas généraux, il réajuster les diagrammes au milieu dont le pH, la concentration en ions et en O₂ varie.

II) Méthodes de protection des métaux

Nous venons de voir que la corrosion du fer s'effectue dans des conditions faciles à obtenir, donc chaque outil, construction ou autre contenant du fer est amené à se corroder. Le but de ce chapitre est de voir s'il est possible de protéger le fer et les autres métaux en règle générale. Nous verrons qu'il existe plusieurs méthodes plus ou moins coûteuses et plus ou moins adaptées à telle ou telle utilisation.

A) Protection cathodique

1) Protection par courant imposé

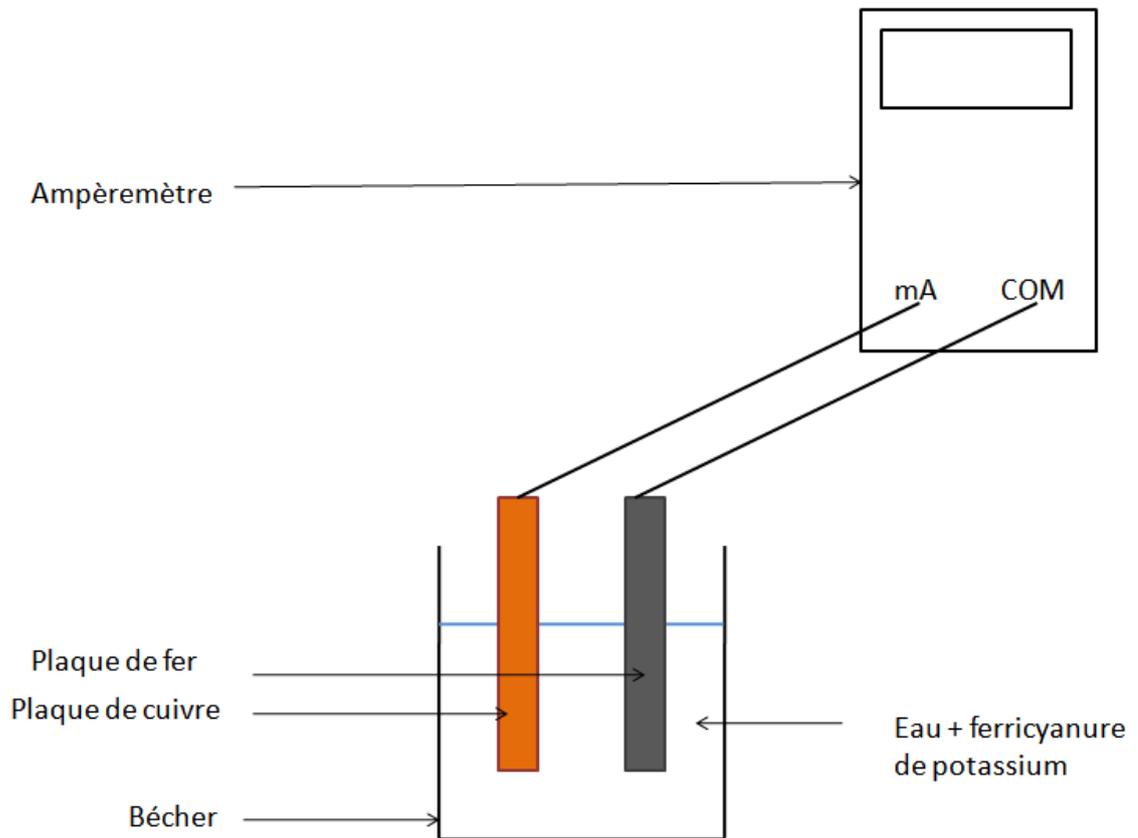
Lors de la décharge d'une pile, une oxydation (du fer par exemple) s'effectue à l'anode et les électrons circulent de celle-ci jusqu'à la cathode. Le principe de la protection par courant imposé est d'appliquer un courant en sens inverse grâce à une alimentation externe afin d'empêcher la circulation des électrons dans le sens naturel et par la même de stopper l'oxydation qui se produit à l'anode.

L'inconvénient évident de cette méthode est la dépense en énergie permanente qu'elle nécessite mais elle est utile pour protéger des canalisations ou autres structures immergées et difficiles à atteindre.

2) Protection par anode sacrificielle

Nous allons ici chercher à utiliser les propriétés d'une pile pour protéger un métal. En effet, nous savons qu'aux électrodes d'une pile, la réaction à l'anode corrode le métal et cède ainsi des électrons tandis que le métal est protégé à la cathode. Toutefois le potentiel de l'anode est inférieur à celui de la cathode, il faut donc utiliser un métal de potentiel inférieur au fer pour le protéger.

Mettons le en évidence avec une expérience simple:



Si on utilise une électrode de cuivre on observe que l'eau devient bleue ce qui signifie que le ferricyanure de potassium nous indique qu'il y a du Fer II dans la solution. En revanche si je remplace la plaque de cuivre par une plaque de zinc, il y a protection du fer.

Cette méthode a l'avantage de ne pas coûter d'énergie (ne pas croire qu'elle nous en donne, on fabrique une pile mais la réaction est très lente et l'énergie produite n'est donc pas récupérable), elle permet de protéger le métal désiré mais elle a le mauvais goût de consommer le métal à l'anode (d'où le nom d'anode sacrificielle). Il faut donc utiliser cette méthode dans des conditions bien particulières notamment pour la protection de la coque des bateaux. Pour contrôler cette méthode de protection, il est aussi possible de la combiner avec la protection par courant imposé.

B) Protection par revêtement

Les méthodes précédentes laissaient le métal à nu, ici l'objectif est d'empêcher les agents chimiques corrosifs d'atteindre physiquement le métal en le recouvrant avec un film protecteur. Il peut être métallique ou non:

1) Passivation

La passivation consiste à déplacer le métal dans une de ses zones de passivation (de préférence dans celui où le solide est le plus rigide et le moins perméable). Ainsi une couche d'oxyde se formera à la surface du métal et le protégera de l'oxydation.

Pour protéger un clou en fer, je le plonge dans de l'acide nitrique fumant, on observe que son oxydation dure pendant un temps court puis s'arrête, le clou est donc protégé (si je le replonge dans l'acide nitrique à 5mol/L, il ne se passe rien).

Nous pouvons alors nous intéresser aux méthodes de dépassivation. Si je raye la couche d'oxyde avec une baguette en verre, le fer sera à nu et l'oxydation pourra reprendre. Il est aussi possible de plonger le clou plus profondément dans l'acide nitrique à 5mol/L (là où le clou n'a pas été passivé) et l'oxydation reprendra son cours. La dernière méthode est de relier l'électrode de fer à une électrode de cuivre.

2) Revêtement métallique

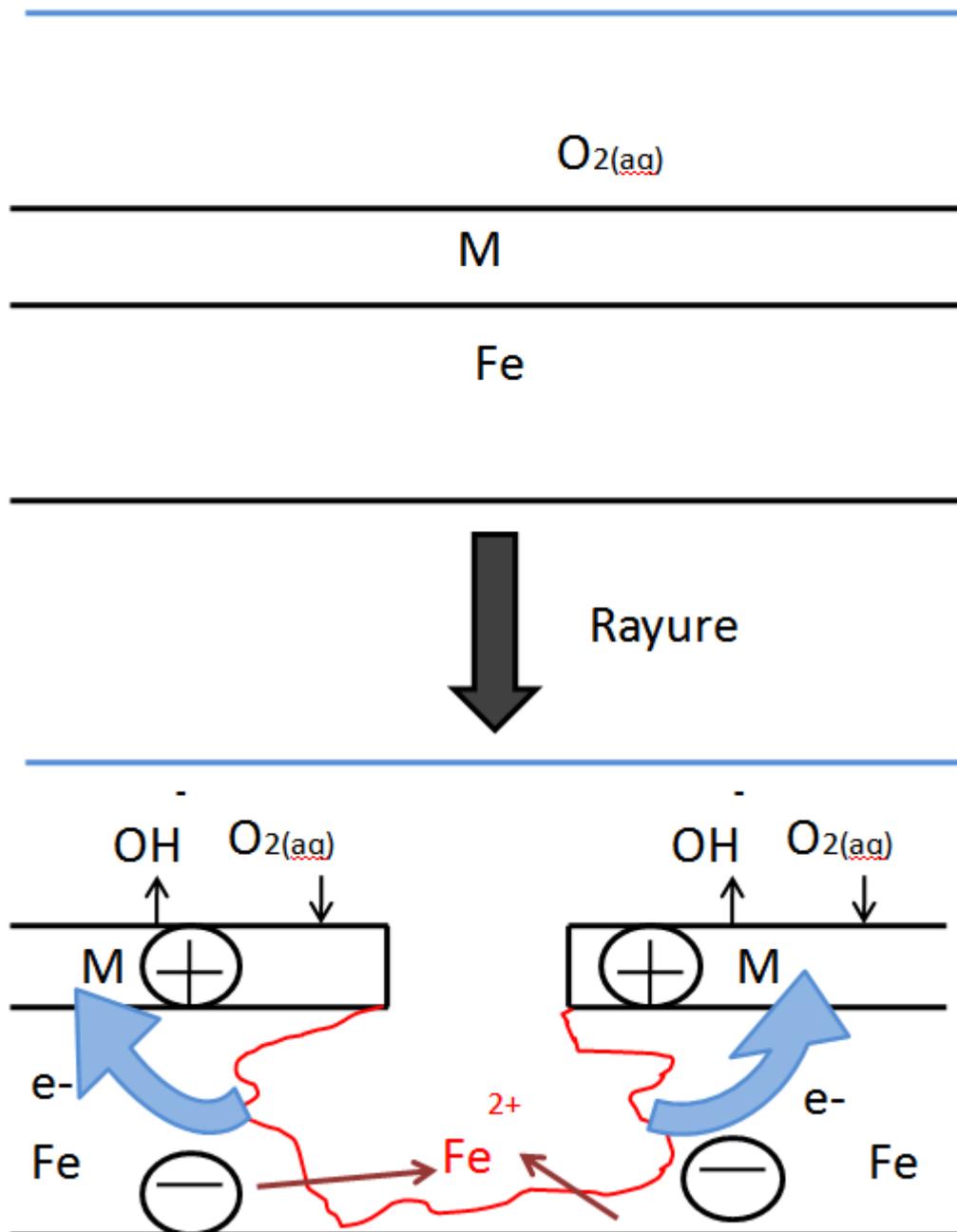
Il est possible de protéger une pièce métallique par un autre métal qui n'est pas corrodable dans le milieu considéré. Il y a alors deux possibilités: soit le potentiel du métal protecteur est supérieur à celui du fer, soit il est inférieur.

Dans le premier cas, s'il y a un choc ou une rayure qui dégrade la protection localement, alors le métal à protéger ne le sera plus et la corrosion pourra commencer.

Pour mieux comprendre, étudions le cas du fer protégé par un métal M de potentiel standard $E^\circ(M^{n+}/M) > E^\circ(Fe^{2+}/Fe)$. Les réactions qui vont se dérouler en cas de rayure sont les suivantes:

Au niveau du fer: $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$

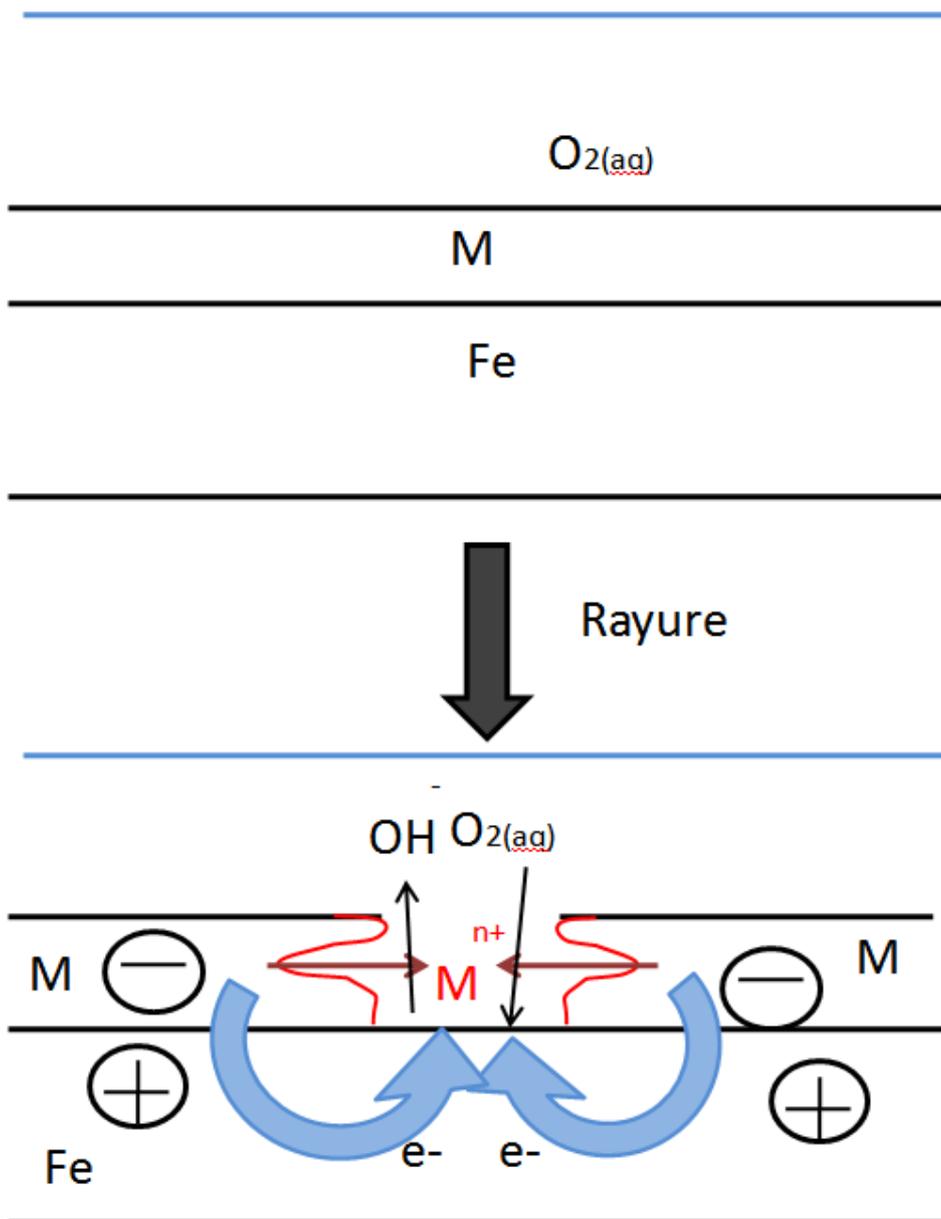
Au niveau du métal protecteur : $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$



Dans le cas $E^\circ(\text{Mn}^+/\text{M}) < E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$, après une rayure ce sera le métal protecteur qui se corrodera en premier, les réactions qui se produiront alors seront les suivantes:

Au niveau du Fer : $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$

Au niveau du métal protecteur : $\text{M} \rightarrow \text{Mn}^+ + \text{n e}^-$

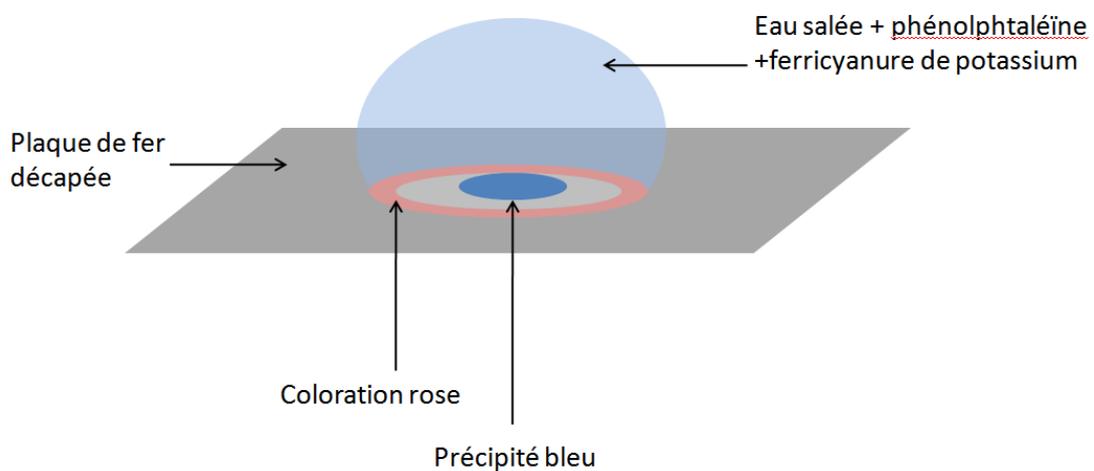
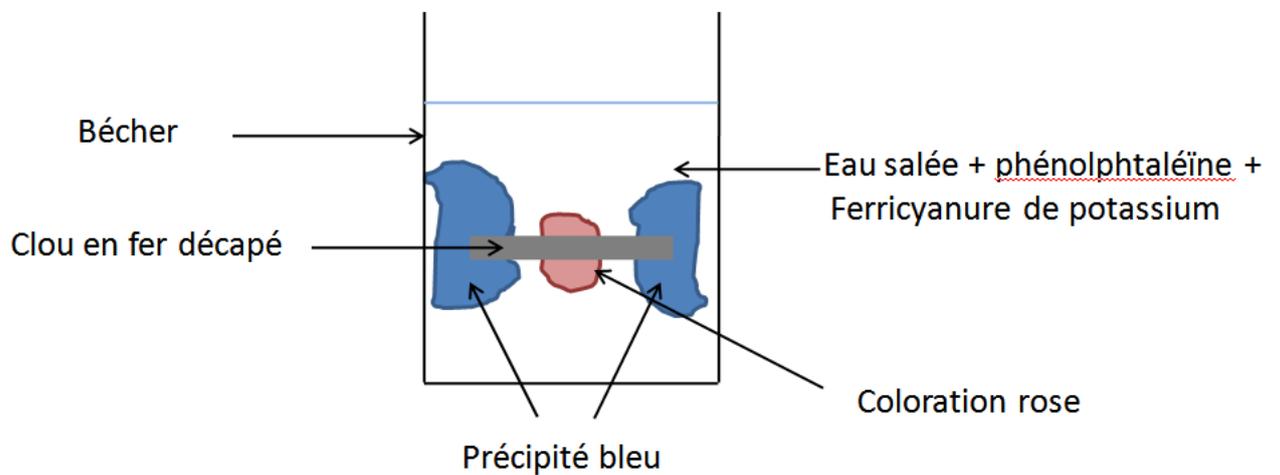


On constate que la deuxième méthode est bien plus avantageuse car même en cas de rayure le fer reste protégé (tant qu'il reste du métal protecteur).

Selon les cas on pourra choisir un métal plus ou moins réducteur par exemple les boites de conserves en fer sont recouvertes d'étain car il est peu coûteux mais s'il y a rayure, le fer s'oxydera. Ce genre de réflexion est très importante pour l'économie d'une entreprise.

III Corrosion différentielle

Les phénomènes liés à la corrosion sont très sensibles aux inhomogénéités, montrons le par deux expériences simples:



Interprétation: Le précipité bleu nous indique que du fer II s'est formé, la coloration rose est signe de milieu basique. Les réactions suivantes s'effectuent donc:

-zone de précipité bleu : $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

-zone de coloration rose: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$

Les électrons circulant librement dans le fer, on forme ainsi une micro-pile.

La question que l'on se pose rapidement est : pourquoi la corrosion est locale et non pas uniforme? La réponse est l'inhomogénéité mais celle-ci provient de facteurs différents selon les cas:

Pour le cas du clou, cela est dû au fait que la pointe et la tête du clou sont les plus facilement attaquables que le reste du clou car elles ont reçu de plus fortes contraintes mécaniques que le centre du clou. (Dans notre cas, le clou ne servant qu'au laboratoire, le résultat peut être inversé car nous décapons le clou à la main et cela est plus facile à réaliser au centre qu'aux bords. Pour la leçon il y a alors deux solutions : soit on observe le résultat et on choisit l'explication adaptée ensuite, soit on triche un peu en ne décapant que la pointe et la tête du clou avec une solution d'HCl concentrée.)

Pour ce qui est de l'expérience de la goutte, il s'agit d'une inhomogénéité de concentration en O_2 , en effet le bord de la goutte est en contact avec l'air et la concentration en dioxygène y est donc plus grande.

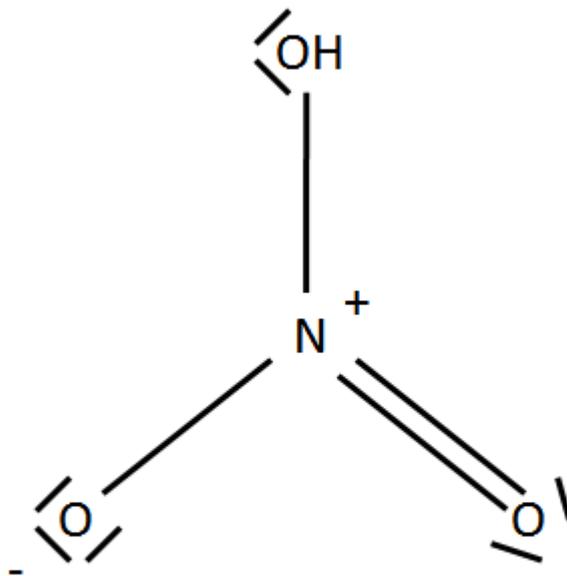
Les phénomènes de corrosion différentielle sont donc importants et à prendre en considération, un exemple simple est la coque des bateaux qui s'oxyde plus facilement sur la quille que sur le reste de la coque.

En conclusion il y a beaucoup de paramètres intervenant lors de la corrosion et il est difficile de tous les prendre en compte et de trouver les justes compromis qui permettent une viabilité économique.

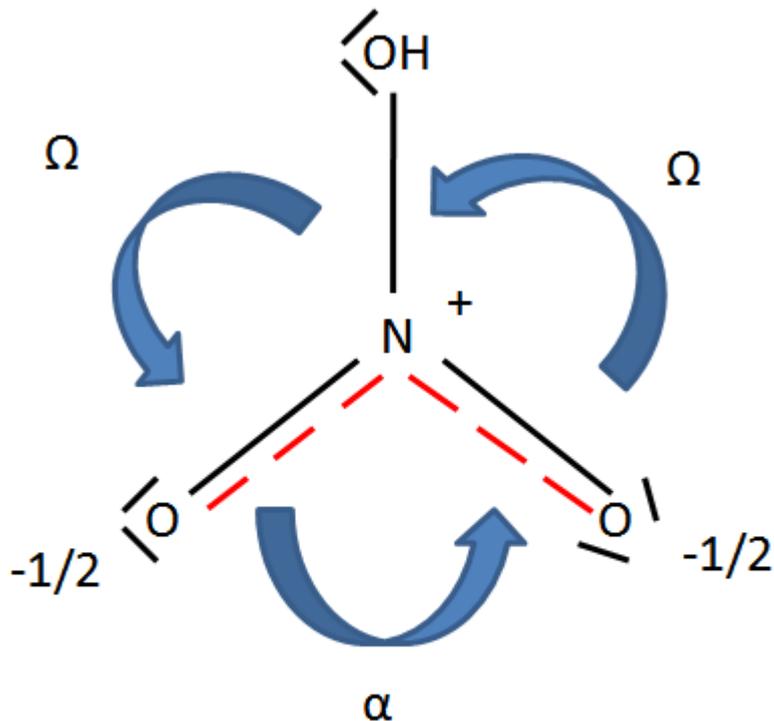
Questions :

-Comment calculer la concentration en dioxygène dissous dans l'eau?
Méthode de Winkler (utilisant la loi de Henry)

-Représenter HNO_3 avec la représentation de Lewis, donner la géométrie et l'hybride de résonance.



Représentation de Lewis



Hybride de résonance

La géométrie est triangulaire, Ω est légèrement inférieur à 120° et α légèrement supérieur (doublet supplémentaire créant des répulsions).

-Donner le $pK_a(\text{HNO}_3)$? $pK_a(\text{HNO}_3) = -1.37$. Calculer le pH de la solution d'acide nitrique à 5mol/L. (cf cours acide base)

-Comment expliquer que la vitesse augmente avec $[\text{H}^+]$?

-Pourquoi $[\text{O}_2]=\text{constante}$ dans l'eau? Le potentiel chimique du dioxygène dans la phase aqueuse est égal à celui du dioxygène dans la phase gazeuse, la concentration en dioxygène dans l'air étant constante, celle dans l'eau est également constante.

-Trouver la constante de solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ grâce au diagramme potentiel-pH.

D'après le diagramme, l'équilibre entre Fe^{3+} et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a lieu à $\text{pH}=2$, le produit de solubilité faisant intervenir les ions hydroxyde, on en déduit rapidement pK_s (en utilisant la concentration de travail du diagramme).

-Quel paramètre utilisant le potentiel des deux électrodes donne le sens d'évolution de la réaction? L'affinité, voir cours sur les piles pour comprendre en détails.

-Pourquoi ne pas utiliser Fe_2O_3 pour passiver le fer ? Cet oxyde est trop peu résistant aux contraintes mécaniques pour protéger le métal efficacement.

-Par quoi est limitée la corrosion du fer dans l'eau? Par la diffusion du dioxygène de l'eau (loi de Fick).

-Dans un domaine du diagramme potentiel-pH du fer, deux oxydes sont présents: Fe_2O_3 et $\text{Fe}(\text{OH})_3$, dans quels cas on obtient l'un ou l'autre? Dans une solution où il n'y a pas d'hydrogène, il se formera Fe_2O_3 . Si il y a présence d'hydrogène (dans l'eau par exemple) il se formera préférentiellement $\text{Fe}(\text{OH})_3$ puis cet oxyde va rendre les ions hydrogène à l'eau pour former Fe_2O_3 (les critères pour démontrer ces affirmations sont d'ordre cinétiques, la thermodynamique indique simplement que les deux oxydes sont stables d'après le diagramme potentiel-pH)

Commentaires:

-Leçon très difficile (voir la plus difficile), la principale raison est que les livres traitant la corrosion ne l'abordent que très brièvement (je n'ai trouvé aucun livre qui soit plus explicite que ce soit pour le cours ou les expériences). Il faut donc avoir préparé des expériences durant l'année (je vais parler d'autres expériences en annexe).

-Il aurait fallu intégrer la cinétique des réactions avec les courbes intensité potentiel qu'il faudra introduire en pré-requis. L'idée générale est qu'à priori la réaction à la surface de l'électrode est instantanée (réaction d'oxydo-réduction) .Mais qu'il faut un temps pour que les réactifs arrivent à l'électrode, ce temps dépend de la diffusion, de la migration et de la convection des réactifs. On comprend facilement que ces temps sont donc plus courts si la concentration en réactif augmente.

-Ne pas oublier de faire apparaitre la concentration de travail ainsi que la température lors du tracé des diagrammes potentiel-pH.

-Il faudrait expliquer plus clairement la corrosion différentielle (de concentration par exemple) en calculant les potentiels chimiques d'une zone concentrée et une zone moins concentrée et observer que la réaction a bien lieu.

-Lors de l'expérience illustrant la corrosion et utilisant l'acide nitrique, il aurait fallu utiliser une solution d'acide chlorhydrique, en effet l'acide

nitrique est un oxydant et brouille ainsi la leçon, on veut montrer par la suite que l'oxydant le plus fréquent est le dioxygène. De plus, l'acide chlorhydrique ne nécessite pas d'une hotte contrairement à l'acide nitrique (formation de NO_2)

-Il faudrait insérer une expérience quantitative et remplacer l'expérience du ballon qui est un peu vieille et ne fonctionne pas toujours (voir annexe).

Annexe:

Mesure de l'influence de la concentration en acide par pesée:

Cette expérience permet de démontrer que la concentration en acide accélère la corrosion du fer, on peut aller jusqu'à mesurer cette vitesse. Pour cela, verser dans plusieurs bécher une concentration mesurée d'acide chlorhydrique. Ajouter une pelote de paille de fer décapée et pesée (après décapage) dans chaque bécher, on prendra des masses égale pour chaque pelote. On s'arrange pour introduire ces pelotes à des temps proches et on lance un chronomètre.

Le but de cette expérience est de peser la masse de fer au bout d'un certain temps (utiliser des solution très diluées et lancer l'expérience dès le début de la préparation, en 4 heures l'expérience devrait être quantitative). Par pesée on tirera les conclusions qui s'imposent et on pourra mesurer les vitesses de corrosion.

Attention tout de même, je n'ai pas effectué l'expérience, j'ai suggéré d'utiliser de la paille de fer pour avoir des masses rigoureusement égales (cela ne serait pas le cas avec les clous fournis) mais il se peut que d'autres problèmes surviennent. Je ne connais également pas les masses de fer et les concentrations en acide à utiliser pour que l'expérience s'effectue correctement.

Corrosion différentielle (modifiée):

Selon le clou utilisé, les résultats de l'expérience peuvent varier, ainsi, on peut tordre le clou franchement afin de l'esquinter au niveau où le clou est plié. Ainsi la corrosion s'effectuera préférentiellement à cet endroit, et les résultats varient beaucoup moins.

Un autre problème de cette expérience est que la coloration rose de la phénolphthaléine et le précipité bleu du ferrocyanure de potassium se diluent dans le cristalliseur et empêchent d'observer le résultat de façon claire. Une astuce est d'utiliser du gel Agar Agar afin de mieux localiser les colorations. Il faut noter que cette expérience est donc à réaliser en préparation afin que le gel ait le temps de prendre (il faudrait un jour pour qu'il prenne complètement mais en 4 heures on a un résultat satisfaisant, il est donc nécessaire de lancer l'expérience très tôt!).

Tracé de la courbe intensité-potentiel du fer:

Nb : Je vais réaliser cette expérience en fin d'année (Mr Piard m'a dit que je pourrais pas essayer avant), je vais donc manquer de détails et d'indications pour les précautions expérimentales.

Intérêts du montage:

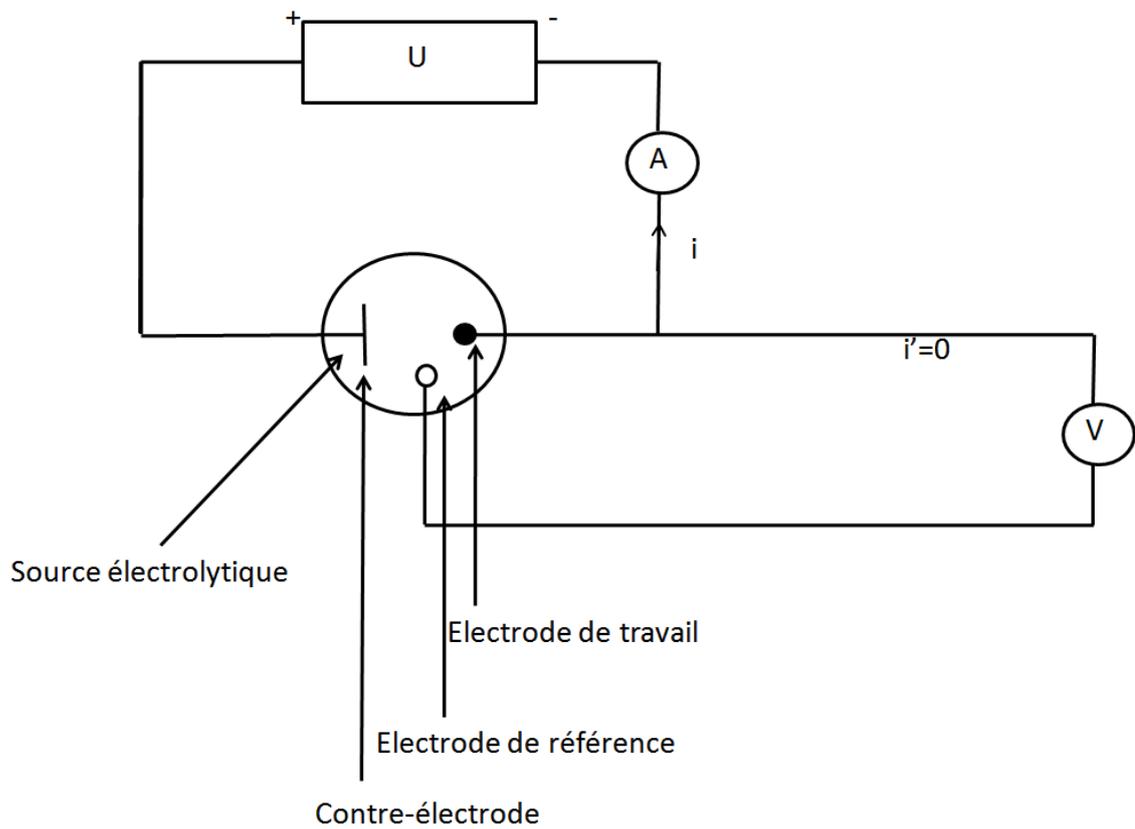
- permet de montrer une courbe intensité potentiel (et son tracé) sans avoir réexpliqué le cours relatif.

- permet une mesure du potentiel standard du fer avec une grande reproductibilité et fiabilité (Attention! Le potentiel standard dépend de la température).

- montre les domaines de passivation, de corrosion et d'immunité (il faudra faire un choix entre corrosion et passivation ou bien préparer des solutions de pH différents).

On utilise trois électrodes, une contre électrode (CE) , une électrode de travail (T) et une électrode de référence (ER) (respectivement une électrode en graphite, électrode de platine et électrode au calomel saturé). Il faut rapprocher les électrodes le plus possible pour réduire les pertes ohmiques mais attention, il ne faut pas qu'elles se touchent pour éviter les court circuits.

Le schéma de principe est le suivant :



Néanmoins il présente rapidement ses limites, pour palier aux différents problèmes on peut utiliser un potentiostat ou un générateur de rampe pour réaliser l'expérience. Les deux méthodes sont détaillées dans les BUP 102 et 840.