

# LC 26 : Corrosion humide des métaux

---

Binôme : Pierre Janiszewski, Clara Schattner (passage le 10/11/15)

Correctrice : Marie Masson

## Messages à faire passer :

- Occasion de **mettre en pratique les outils** qui auraient été vus précédemment dans le cycle « oxydo-réduction » (en particulier les diagrammes E-pH et les courbes intensité-potentiel) pour expliquer un phénomène quotidien, très courant et qui représente une vraie problématique industrielle : la corrosion humide des métaux
- La corrosion est un phénomène complexe, souvent contre-intuitif, qu'on peut modéliser par des **pires**
- **Démarche** : on essaie de caractériser la corrosion pour mieux s'en protéger => les méthodes de protection reviennent à se placer des les conditions défavorables de la corrosion

## Biblio :

- Miomandre
- Sarrazin
- BUP n°109 « La Passivation du fer sous le choc » (p.767) par J. Piard
- (Barbe Maréchal)

**Attention** : dans les livres il n'y a pas toujours toutes les explications (+ ce n'est plus vraiment au programme donc dans les livres récents, il n'y a pas de cours, juste une analyse documentaire) => leçon à vraiment préparer avant !

## Prérequis :

- thermodynamique de l'oxydo-réduction (en particulier, diagrammes E-pH)
- cinétique électrochimique (en particulier, courbes i-E)

## Plan :

### I – Etude du phénomène de corrosion uniforme

- 1- Etude thermodynamique
- 2- Etude cinétique

### II – Caractéristiques de la corrosion différentielle

- 1- Aération différentielle (*exp*)
- 2- Corrosion galvanique (*exp*)

### III- Stratégies de protection contre la corrosion

- 1- Protection par revêtement
- 2- Protection électrochimique
- 3- Protection par passivation (*exp*)

## Expériences

Expérience 1 : expérience introductive. Paille dans un ballon  
Barbe Maréchal p.250

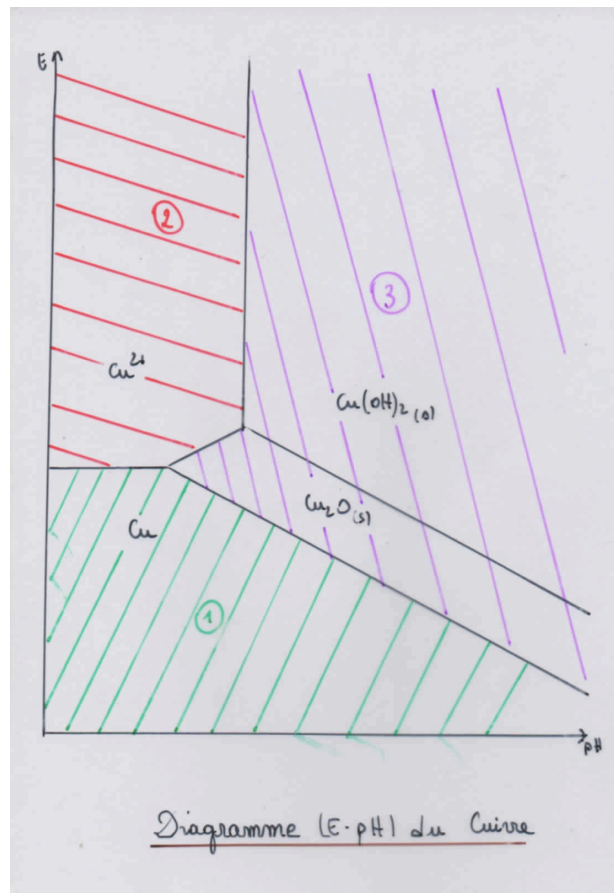
Expérience 2 : aération différentielle  
TP « Electrochimie » exp 2

Expérience 3 : Anode sacrificielle et corrosion galvanique  
Sarrazin p.295, TP « Electrochimie »  
(Possibilité de faire des piles avec lames de métal ou simplement des clous avec du fil dans boîtes de Pétri. La seconde option est plus visuelle)

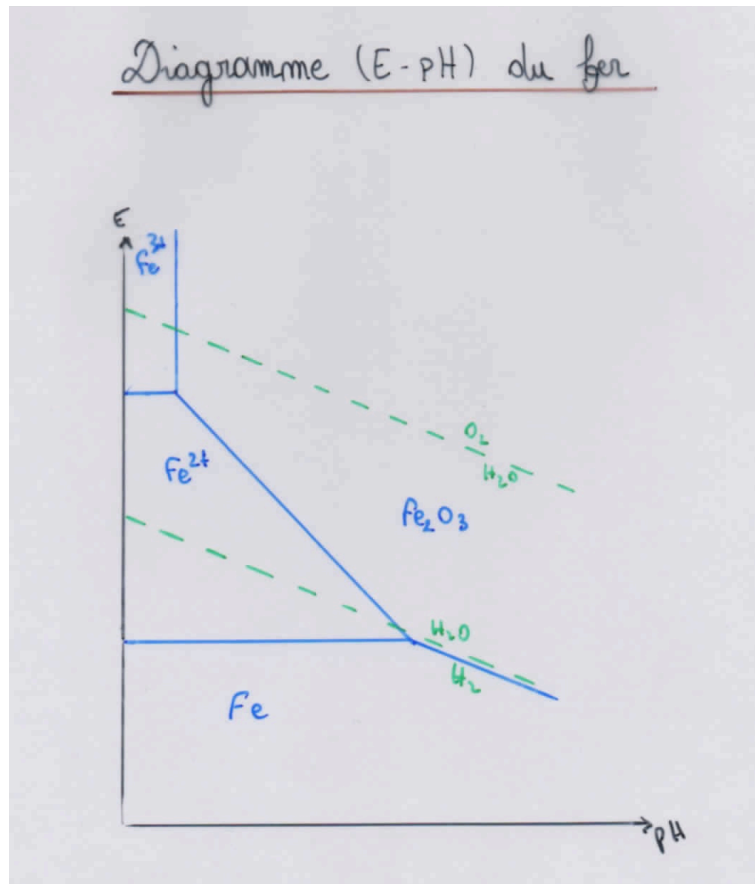
Expérience 4 : passivation du fer  
Sarrazin p.296 (« comportement du fer dans l'acide nitrique : passivation »)

## Transparents

Transparent 1 : diagramme du cuivre



Transparent 2 : diagramme du fer



Transparent 3 : Intro corrosion différentielle, stratégie pour identifier les zones de corrosion et de réduction

\* Mise en évidence de l'oxydation du fer :

= mise en évidence des ions  $Fe^{2+}$   
→ ferricyanure de potassium

$$3 Fe^{2+}_{(aq)} + 2 Fe(CN)_6^{3-}_{(aq)} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2_{(aq)}$$

(bleu)

\* Mise en évidence de la réduction de  $H_2O$  ou  $O_2$  :

$$\begin{cases} 2H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2 \\ H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- = 2OH^- \end{cases}$$

⇒ phénolphtaléine

Transparent 4 : aération différentielle

expérience : aération différentielle

enrichie en  $N_2$

enrichie en  $O_2$

Solution :  
 eau + NaCl  
 + phénolphthaleïne  
 + ferricyanure de potassium

Transparent 5 : passivation du fer dans l'acide nitrique

Passivation du Fer

acide nitrique dilué  
corrosion

$$8HNO_3 + 3Fe_{(s)} = 2NO + 4H_2O + 3Fe(NO_3)_2$$

↓  
NO<sub>2</sub>  
vapeur rouge.

⇒ appaition de  $Fe_3O_4$   
acide nitrique fumant

↓

⇒ on n'observe plus de corrosion  
acide nitrique dilué

↓

choc

↓

vapeurs rouges ⇒ corrosion

## Plan détaillé :

### Intro

- Phénomène très courant, quotidien (objet de fer rouillé) et avec de forts enjeux économiques (5 tonnes de fer corrodé par seconde ! chiffre à vérifier...)
- *Définition* : oxydation d'un élément métallique à l'état d'ion :
$$M(s) \Rightarrow M^{n+}_{(aq)} + ne^{-}$$
- 2 types de corrosion :
  - Corrosion sèche : les oxydants sont sous forme gazeux (en général  $O_{2(g)}$ ,  $Cl_{2(g)}$ ) (mais ce n'est pas le sujet de la leçon)
  - Corrosion humide : les oxydants sont sous forme liquide ou aqueuse ( $H_2O_{(l)}$ ,  $O_{2(aq)}$ ,...)

### Expérience [1] : paille de fer

Mise en évidence du phénomène : l'eau monte dans le tube car l' $O_2$  gazeux se dissout dans l'eau présente sur la paille de fer pour compenser l' $O_{2(aq)}$  dissout qui est consommé par la corrosion (on voit l'apparition de rouille)

- ⇒ la corrosion est un phénomène chimique qui pose des problèmes industriels (fragilisation des structures en métal). On va donc chercher à caractériser ce phénomène par des expériences et grâce aux outils qui auraient été vus dans le cycle oxydo-réduction, afin de mettre en place des stratégies de protection.

## I- Etude du phénomène de corrosion humide uniforme

*Définition* : corrosion uniforme = toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon

### 1- Etude thermodynamique

On utilise les diagrammes E-pH, mais avec comme convention  $c_0=10^{-6}$  mol/L (convention : on estime qu'il y a corrosion dès que la concentrations des ions atteint  $10^{-6}$  mol/L)

*Transparent [1]* : diagramme du Cuivre avec les différentes zones définies ci-dessous

*Définitions* :

- zone d'immunité = zone d'existence du métal
- zone de corrosion = zone de prédominance des ions
- zone de passivation = domaines d'existences des oxydes et hydroxydes (ATTENTION : ne pas faire figurer les deux en même temps sur le diagramme : soit les oxydes soit les hydroxydes)

Bien dire que la zone de passivation peut être ou pas une zone de protection, selon la structure de l'oxyde : s'il est poreux, il ne va pas protéger (ex du fer/rouille) mais parfois il peut protéger (ex aluminium/alumine)

Pour prédire si le métal va être attaqué par les oxydants de l'eau, on superpose le diagramme E-pH de l'eau

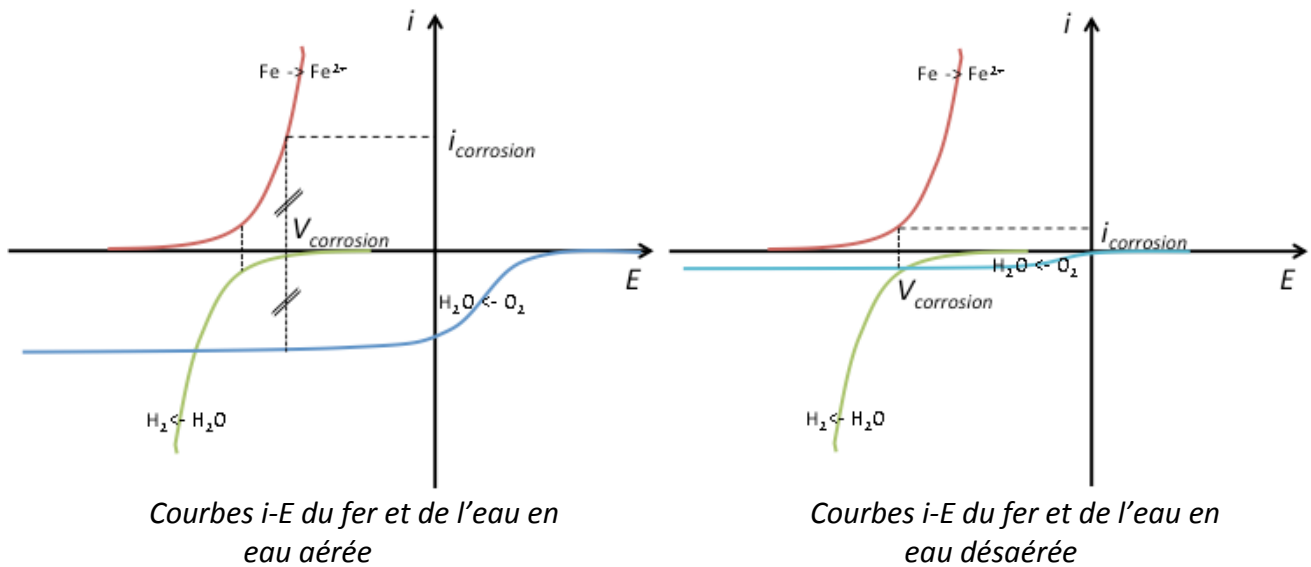
- ⇒ on voit que le cuivre a un domaine commun avec  $H_2O$  mais pas avec  $O_{2(aq)}$
- ⇒ si on regarde sur le diagramme du fer (*Transparent [2]*), on voit que le fer n'a pas de domaine commun, ni avec  $H_2O$ , ni avec  $O_{2(aq)}$ . Pourtant, « zone d'immunité cinétique

de l'eau » recouvre une partie de la zone d'immunité du fer => il y a une zone où le fer ne sera pas attaqué par H<sub>2</sub>O

⇒ il faut faire une étude cinétique pour avoir une vision globale

## 2- Etude cinétique

Par un exemple : un morceau de fer dans une eau agitée (aérée) et dans une eau calme (déaérée)



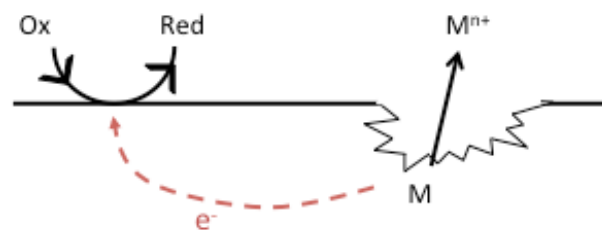
Introduction du vocabulaire (intensité et potentiel de corrosion)

L'intensité de corrosion est importante car on peut la relier par proportionnalité à la vitesse de corrosion (quantité de matière corrodée par seconde) et à la vitesse d'usure (cm/sec -> il faut connaître la géométrie)

On voit sur les courbes que le **fer est beaucoup plus corrodé dans l'eau agitée.**

### Transition

En réalité, le phénomène de corrosion est beaucoup plus complexe car les zones d'oxydation du métal (corrosion) et les zones de réduction (attaque des oxydants) peuvent être spatialement différentes :



Il y a donc formation de  **piles de corrosion** , ce qui est caractéristique de la corrosion différentielle.

## II- Caractéristiques de la corrosion différentielle

On va vouloir mettre en évidence les zones d'oxydation et de réduction. Comment faire ?  
[Transparent \[3\]](#) + mise en évidence des couleurs avec des tubes à essai de solution de sel de Mohr et de soude (ajout de quelques gouttes des indicateurs colorés).

### 1- Aération différentielle

Principe : hétérogénéité de la concentration en  $O_2$  dissout

Situation courante en pratique, par exemple pour les bateaux (forte concentration en  $O_2$  à la surface de l'eau, faible concentration sous la cale) ou pour les canalisations coudées (forte concentration à l'extérieur du coude car forte vitesse, donc eau aérée, et faible concentration à l'intérieur)

[Transparent \[4\]](#)

[Expérience \[2\]](#)

Contrairement à ce qu'on aurait pu imaginer, on constate :

- Dans le compartiment aéré (où on a fait barboter du dioxygène), on constate peu de bleu, mais une intense coloration rose
- Dans le compartiment désaéré (où on a fait barboter du diazote), on constate une intense coloration bleue

Explication : phénomène de pile pour rééquilibrer les potentiels dans les deux compartiments

- ⇒ Consommation du  $O_2$  là où il est en excès = cathode dans le compartiment aéré
- ⇒ Anode dans le compartiment désaéré = oxydation du métal

Lorsque le fer est en contact avec un gradient de  $[O_2]$ , il va avoir tendance à **se corroder préférentiellement dans les zones les moins aérées**

⇒ /! non intuitif ! « Paradoxe de la corrosion »

### 2- Corrosion galvanique

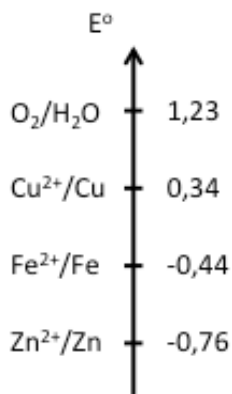
Principe : mise en contact de deux métaux

[Expérience \[3\]](#)

Observations :

- Dans la boîte de Pétri avec Fer+Cuivre : forte coloration bleue sur le fer, forte coloration rose sur le cuivre
- Dans la boîte de Pétri avec Fer+Zinc : pas de coloration bleue, apparition d'un composé blanc sur le zinc et coloration rose sur le fer

### Outils thermodynamiques :

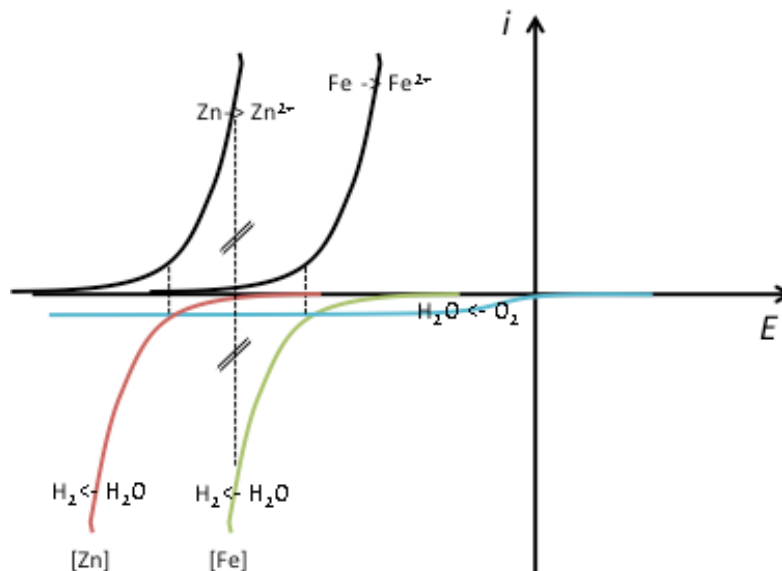


Pour maximiser la différence de potentiel standard, le métal le plus réducteur est préférentiellement attaqué.

Lorsque deux métaux sont en contact, **le plus réducteur est attaqué et le moins réducteur protégé.**

Mais pourquoi on constate la zone de réduction de l'oxydant sur l'autre métal ?

### Outils cinétiques :



Dans le cas Zinc+Fer, il y a un **potentiel mixte** entre l'oxydation du zinc et la réduction de l'eau sur le fer. L'intensité de corrosion est alors beaucoup plus importante.

Lorsque deux métaux sont en contact, **il peut y avoir un potentiel mixte, la corrosion est alors plus rapide**

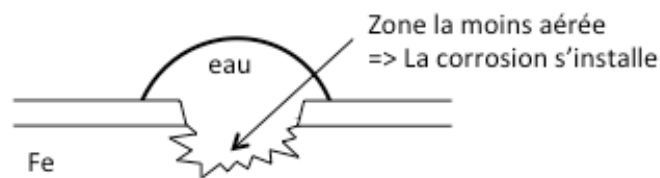
*Transition* : on a étudié les grandes caractéristiques de la corrosion => on va voir comment en déduire des stratégies pour s'en protéger



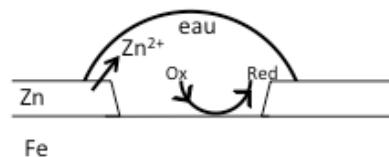
### III- Stratégie de protection contre la corrosion

#### 1- Protection par revêtement

- Revêtement non métallique (peinture, film plastique,...) : utilisé pour les réservoirs d'eau et les avions. Problème : s'il y a une rayure, la corrosion s'installe (corrosion caverneuse)

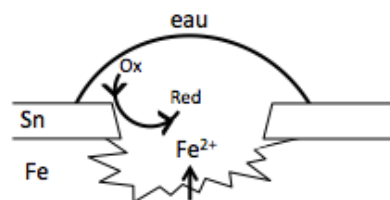


- Revêtement métallique avec un métal plus réducteur que le métal à protéger : beaucoup plus efficace en cas de rayure car selon les conclusions de la corrosion galvanique, même si le métal est à découvert il est protégé par le métal plus réducteur. Utilisé pour le traitement de la carrosserie des voitures.



Cependant, il faut une épaisseur importante de métal protecteur à cause de la cinétique de la corrosion galvanique et c'est une solution très coûteuse

- Revêtement métallique avec un métal moins réducteur : utilisé pour les boîtes de conserve avec de l'étain sur du fer. Le gros inconvénient est que la corrosion est accélérée en cas de rayure



#### 2- Protection électrochimique

- Anode sacrificielle : repose sur le principe de la corrosion galvanique. Sans recouvrir tout le fer à protéger, on met à son contact un morceau de zinc par exemple. C'est le cas par exemple sur les bateaux (recouvrir toute la coque du bateau n'est pas raisonnable)
- Par courant imposé : on se place dans des conditions E-pH pour que le fer soit à la cathode (en imposant un courant). En fait on fait une électrolyse. Utilisé pour la protection de canalisations ou de réservoirs enterrés

### 3- Protection par passivation

On oxyde sciemment le métal à protéger pour que la couche d'oxyde protège le métal (revêtement)

Transparent [5]

Expérience [3]

Pour le fer ça ne fonctionne pas très bien (l'oxyde disparaît après un choc), en revanche, c'est une technique utilisée pour l'aluminium qui a un oxyde stable et protecteur.

## Questions :

- Pourquoi avoir utilisé de l'eau salée pour l'expérience de la paille de fer ?
- ODG [O<sub>2</sub>] dans l'eau ? 5mg/l
- Quels facteurs changent [O<sub>2</sub>] ? Pourquoi ? *Loi de Henry, la constante de Henry dépend de la présence d'ions ! (c'est pour ça que la présence d'ions influence la corrosion et qu'on a mis de l'eau salée pour la paille de fer)*
- Retrouver l'équation de la frontière Cu<sub>2</sub>O/Cu<sup>2+</sup> en fonction de E<sup>0</sup><sub>Cu<sup>2+</sup>/Cu</sub>
- Différence entre oxydes et hydroxydes ? *l'hydroxyde se forme en premier, l'oxyde va se former à partir de l'hydroxyde au bout d'un certain temps*
- Configuration électronique du cuivre ? 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>1</sup> 3d<sup>10</sup>
- Nombre d'électrons de valence du cuivre ? 1
- Du coup, pourquoi on ne voit jamais Cu<sup>+</sup> alors qu'on voit souvent Cu<sup>2+</sup> ? *en fait la configuration électronique donne une idée de la stabilité quand il est seul, en solution ça n'a donc plus rien à voir ! Cu<sup>2+</sup> va surtout être très bien solvaté par l'eau*
- Démo du lien entre le palier de diffusion et la concentration ? *voir dans le Miomandre*
- Différence entre vitesse de corrosion et vitesse d'usure ? *vitesse de corrosion en mol/s et vitesse d'usure en cm/s (ou mm/s) => la vitesse d'usure sera plus utile aux ingénieurs*
- ODG de la vitesse d'usure pour parler de corrosion efficace ? *On peut considérer que si la vitesse d'usure est inférieure à 1µm/an, il n'y a pas corrosion, et si la vitesse est supérieure à 1cm/an, la corrosion est très active*
- Quel est le souci avec une solution de Fe<sup>2+</sup> seuls ? Pourquoi on en a dans le sel de Mohr ? *Pas tout compris, mais Fe<sup>2+</sup> seul se fait oxyder par l'O<sub>2</sub> et dans le sel de Mohr il est protégé car forme un complexe avec SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> qui a un potentiel standard supérieur à celui de O<sub>2</sub> => pas d'oxydation*
- Retrouver la constante de réaction de l'oxydation de Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup> par O<sub>2</sub> en fonction des potentiels standard
- Qu'appelle-t-on paradoxe de la corrosion ? *zone de corrosion différente de la zone d'attaque des oxydants*
- Degré d'oxydation du fer dans Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ? 8/3
- Comment c'est possible que ce ne soit pas un entier ? *En fait les 3 Fe de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> viennent de 2 Fe<sup>3+</sup> et de 1 Fe<sup>2+</sup> => défaut de la méthode, on suppose une charge moyenne*
- La rouille présente-t-elle un potentiel de Flade ? *oui*

## Commentaires :

- Très bonne leçon
- Attention : le chiffre donné en intro daterait de 1985... BOF ! => soit on en trouve un d'actualité, sinon on laisse tomber
- Attention, dans un diagramme E-pH, on CHOISIT si on met les oxydes ou les hydroxydes MAIS on ne met pas les deux ! (cf diagramme du cuivre)

- Il faudrait peut-être parler plus des surtensions
- Il manque une manip quantitative... deux idées :
  - Electrolyse pour recouvrir le fer de zinc (électrozingage) : on pèse l'électrode de fer avant/après et on voit combien on a déposé de zinc et on compare à ce qui est attendu (Attention !! dans les protocoles, c'est fait sur une électrode d'aluminium, or le zinc n'accroche pas bien du tout sur l'alu !)
  - En tout début de préparation : mettre un morceau de fer qu'on a pesé dans un bécher avec une grande quantité d'acide (à 10M) et de NaCl pour booster la corrosion => on pèse ensuite en direct et on obtient la vitesse de corrosion (même si on fait pas la manip, il faudrait donner un ODG pour la vitesse de corrosion, ça manquait)

## Remarques

- Sur conseil de la correctrice : ne pas faire la goutte d'Evans pour l'aération différentielle (c'est *has been*)
- Nous avons choisi de ne pas parler d'autres facteurs influençant la corrosion, comme l'état de surface (avec l'expérience du clou plié). D'une part à cause du temps limité et d'autre part parce que l'explication est moins claire que pour les deux facteurs choisis (concentration O<sub>2</sub> et contact entre deux métaux)
- Pour les manipulations avec le gel d'agar-agar : attention à ne pas mettre trop d'agar-agar (même si les boîtes sont préparées en avance : plus il y a d'agar-agar, plus le gel va pourrir vite => compromis à trouver pour limiter la diffusion mais ne pas avoir une dégradation trop rapide du gel). La préparation doit être jaune pâle à la fin du chauffage
- Pour la manipulation de l'aération différentielle : mettre les clous après avoir fait barboter, sinon on ne voit pas bien l'apparition des couleurs (la solution est trop agitée)
- Bien nettoyer les clous (avec un papier de verre et de l'acide chlorhydrique concentré)
- Pour le jour J : lancer les boîtes de Pétri rapidement (les couleurs apparaissent en général au bout de 10 minutes pour le fer+cuivre et 30 minutes pour le fer+zinc et sont bien visibles au bout des 4h de préparation)