

CORROSION HUMIDE DES MÉTAUX

Antoine LUCQUIAUD

oral : 25/06/16

CP. Oxydoréduction : aspects thermodynamiques (diagrammes E-pH) et cinétiques (courbes i-E)

INTRODUCTION [1]

Définition, demi-équation de corrosion, convention de concentration pour parler de corrosion.

I | CORROSION HUMIDE UNIFORME

EXP [2] : Test Fe^{2+} avec 3K^+ , $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ en tube à essai \Rightarrow coloration bleu de Prusse.



Définition corrosion humide, facteurs (milieux ioniques, micro-organismes).

Rq : dans la suite, les expériences se feront dans une solution de NaCl à 3% (\sim eau de mer).

EXP [2] : Clou en fer dans un tube à essai contenant NaCl à 3% et quelques gouttes de 3K^+ , $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$. Ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique à 4 mol/L. Formation d'un précipité bleu de Prusse.

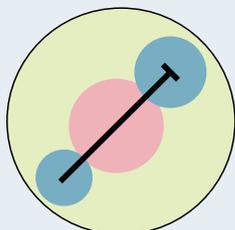
A. Étude thermodynamique

Potentiel standards des couples Fe^{2+}/Fe et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, échelle en potentiels.

Présentation des diagrammes E-pH sur transparents, superposition. Domaines d'immunité, de corrosion, de passivation.

B. Étude cinétique

Courbe i-E : oxydation de Fe, réduction de l'eau. Courant de corrosion, potentiel de corrosion. Interprétation de l'expérience suivante en terme d'anode et de cathode locales.

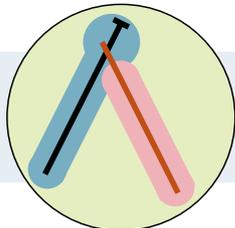


EXP [2] : Clou en fer dans une boîte de Pétri. On recouvre de solution de NaCl à 3% contenant 3K^+ , $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ et de la phénophtaléine. La coloration rose signale la présence d'ions HO^- , la coloration bleu celle d'ions Fe^{2+} comme montré dans la précédente expérience.

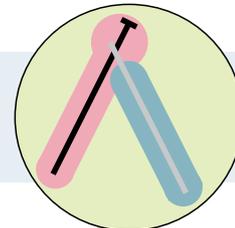
Attention : les clous actuels sont zingués, il faut donc préciser aux techniciens d'en chercher des anciens, ou de décaper les clous neufs.

II | CORROSION DIFFÉRENTIELLE

A. Corrosion galvanique [2]



EXP [2] : Clou en fer dans une boîte de Pétri, enroulement de cuivre (à gauche) ou de zinc (à droite). On recouvre de la même solution.



Explications par les courbes i-E. Pile de corrosion : jonction de 2 métaux (donc même potentiel). Corrosion de l'anode, réduction sur la cathode.

B. Détermination de la vitesse de corrosion : diagramme d'EVANS [3]

EXP [3] : Montage à 3 électrodes : fer, ECS, zinc. Relevé de E_{Fe} (voltmètre entre Fe et ECS), E_{Zn} (idem pour Zn), i en faisant varier la résistance du circuit (ampèremètre+résistance variable entre Fe et Zn). Les électrodes plongent dans une solution de NaCl à 3% acidifiée à l'acide chlorhydrique 6-molaire jusqu'à pH=2.

Tracé de $E_{Fe} = f(i)$ et $E_{Zn} = g(i)$, intersection des droites : (i_{corr}, E_{corr})
 En pratique, on n'observe pas l'intersection (résistance des fils trop grande...) : on extrapole.

C. Aération différentielle : pile d'EVANS [2,3]

Expérience non réalisée faute de bouteille de N_2 (probablement réalisable sans, mais je n'ai pas voulu essayer pour ne pas risquer de perdre du temps pour rien). Le traitement exhaustif est dans le SARRAZIN [3].

III | PROTECTION [4]

A. Revêtement

Propriétés attendues du revêtement. Comparaison oxyde protecteur / métal noble en cas de rayure.

B. Courant imposé (protection cathodique)

Présentation du montage (identique à l'expérience précédente avec un générateur). Principe.

C. Anode sacrificielle

Retour sur la corrosion galvanique Fe/Zn.

Présentation d'une plaque démonstrative (proposée par les techniciens) de l'utilisation d'une anode sacrificielle de zinc sur un bateau, destinée à protéger les parties en fer (moteur), neuve et après un an d'usage.

JURY : sympathique, reformule volontiers ses questions

- Retour sur le test du Fe^{2+} : persuadé de l'avoir lu dans le Cachau, j'avais dit qu'il se formait un complexe, alors que le produit précipite...
- Équation de réduction de l'eau en milieu basique ? Que se passe-t-il en milieu neutre ?
Discussion sur la pertinence d'écrire le couple H_2O/H_2 plutôt que H^+/H_2 .
- Pourquoi les courbes i-E de réduction de l'eau diffèrent selon le métal ? Comment calcule-t-on le potentiel d'équilibre ?
Explication peu convaincante (j'étais peu convaincu en le disant) : $E_{eq} = E^0 - 0.06pH$ par contre, le courant ne prend des valeurs non-nulles que pour $E < E_{eq} + \eta_C$, et ce dernier terme dépend du métal.
- Aération différentielle : quel élément voit son nombre d'oxydation varier ? Qu'en déduire ?
Si ce n'est pas H (première réponse), c'est O : le degré d'oxydation passe de 0 à -II, il est donc réduit.
- Valeurs de la République : "Un-e élève est mal intégré-e, que faites-vous ?"
Après avoir cherché la cause, en discutant avec l'élève éventuellement, je propose des travaux en groupe, afin d'initier un contact avec les autres.

PRÉPARATION :

Manque de matériel (bouteille d'azote, acide nitrique fumant pour la passivation du fer sous le choc) : j'ai dû changer mes manips, les techniciens semblaient vraiment embêtés. Ils ont été très efficaces pour les manips, l'un d'eux a même pris l'initiative de me fournir la plaque me servant de conclusion.

Bibliographie :

- [1] Piard J., *La passivation du fer sous le choc*, BUP 974 (initialement demandé pour la manip, mais finalement utilisé pour les généralités introductives)
- [2] Cachau D., *Des expériences de la famille Réd-Ox*
- [3] Sarrazin J., *L'oxydoréduction*
- [4] Tout-en-un PC/PC* (ancien programme pour un cours sur la corrosion, nouveau pour une activité documentaire permettant un abord simplifié amplement suffisant pour faire une bonne leçon — pas pour les questions)

N'hésitez pas à me demander plus de précisions : antoine.lucquiaud[AT]ens-cachan[.]fr