

Corrosion humide des métaux

10 juin 2021

Leçon de niveau MP/PSI.

Le phénomène de corrosion est un phénomène électrochimique. Il consiste en un retour des métaux à un état plus oxydé. On parlera de corrosion humide lorsque les agents oxydants sont présents dans une phase liquide, en solution aqueuse. Ceci la distingue de la corrosion sèche. Noter que l'atmosphère de l'air contient de la vapeur d'eau, qui peut se déposer sur le métal : on observe alors de la corrosion humide (la corrosion sèche intervient en général à températures élevées, dans l'industrie des métaux par exemple).

Par exemple, la rouille du fer (oxydation du fer au contact de l'eau) est un phénomène de corrosion. C'est un phénomène qui pose de nombreux problèmes socio-économico-environnementaux car la rouille entraîne à terme une destruction des objets en fer qui coûte cher aux sociétés. C'est pourquoi il devient nécessaire d'étudier les causes de ce phénomène et les moyens de s'en prémunir.

Prérequis. Thermodynamique de l'oxydo-réduction. Cinétique chimique.

Manip-support. La manip du clou dans la boîte de Pétri (agar-agar + ferricyanure de potassium + phénolphtaléine) ; oxydation du zinc dans l'eau avec ou sans platine au contact. Tracé de courbes i-E (électrodes de platine : électrolyse de l'eau, voir pour l'électrode de zinc également).

Notions à développer. Potentiel-mixte. Corrosions uniforme et différentielle. Protections contre la corrosion : revêtement, anode sacrificielle, passivation, courant imposé. Exploiter des tracés de courbe i-E à cet effet.

1 Aspects thermodynamique et cinétique

1.1 Définitions

On parlera de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal est attaquée de manière uniforme par le phénomène de corrosion. Les échanges d'électrons se font à la surface du métal et aucun courant ne circule dans le métal. On parlera de corrosion différentielle dans le cas où l'attaque se fait de manière différente entre deux zones de la surface du métal. Ceci peut donner lieu à une circulation de courants. Cette distinction interviendra plus tard.

1.2 Aspect thermodynamique

Domaines d'immunité, de corrosion et de passivation Le domaine d'immunité est le domaine d'existence du fer solide. Dans ce domaine, il ne subit pas d'attaque chimique, il n'y a pas d'oxydation.

Dans le domaine de passivation, le fer se recouvre d'une couche d'oxyde. Cette couche peut empêcher la corrosion de se poursuivre : on dit que le métal est *passivé*.

Dans le domaine de corrosion, le métal est oxydé en cations qui rejoignent une solution aqueuse. Il n'y a pas formation d'une couche protectrice, et le métal va continuer à l'oxyder jusqu'à disparaître. C'est le domaine de corrosion.

On peut comprendre le phénomène de corrosion en faisant appel aux diagrammes E-pH du fer et de l'eau. Il peut y avoir réaction entre le fer et l'eau si ils présentent des domaines de stabilité disjoints. C'est le cas : le fer solide se trouve hors du domaine de stabilité de l'eau. En conséquence, la réaction d'oxydo-réduction est thermodynamiquement favorisée : à pH acide on a par exemple réaction entre le fer solide et l'eau : $Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2$; et à pH neutre ou basique : $Fe + 2H_2O = Fe(OH)_2 + H_2$.

Il peut également y avoir des réaction d'oxydation fer-dioxygène : $4Fe^{2+} + 6H_2O + 3O_2 = 4Fe(OH)_3$; $2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$.

Dans la pratique, la passivation du fer n'est pas efficace, puisqu'il faut que la couche d'oxyde soit imperméable et adhère bien au métal, ce qui n'est pas le cas de la rouille du fer.

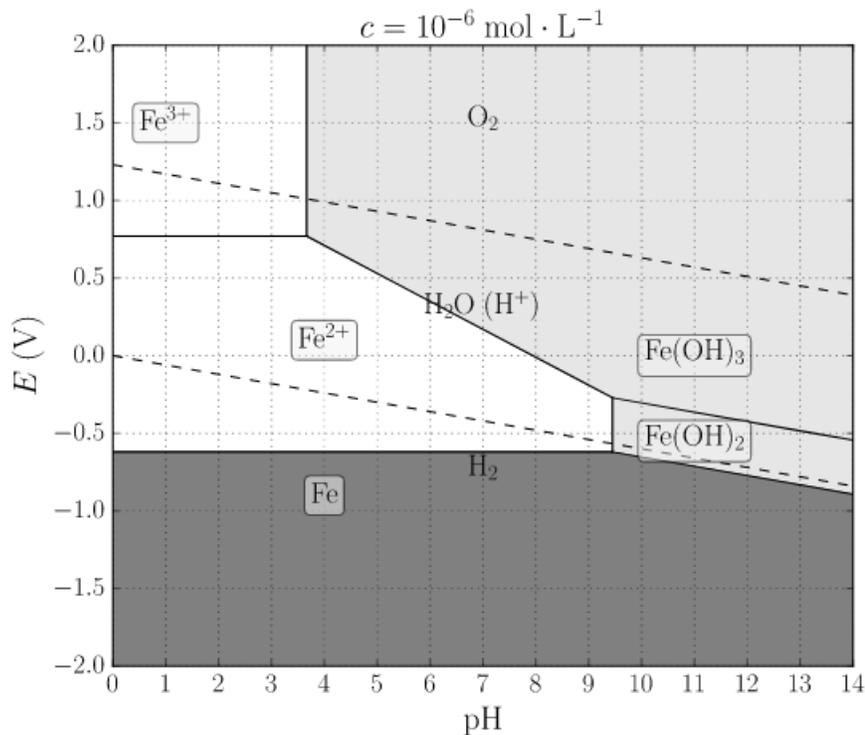


Diagramme tiré de www.f-legrand.fr

1.3 Aspect cinétique

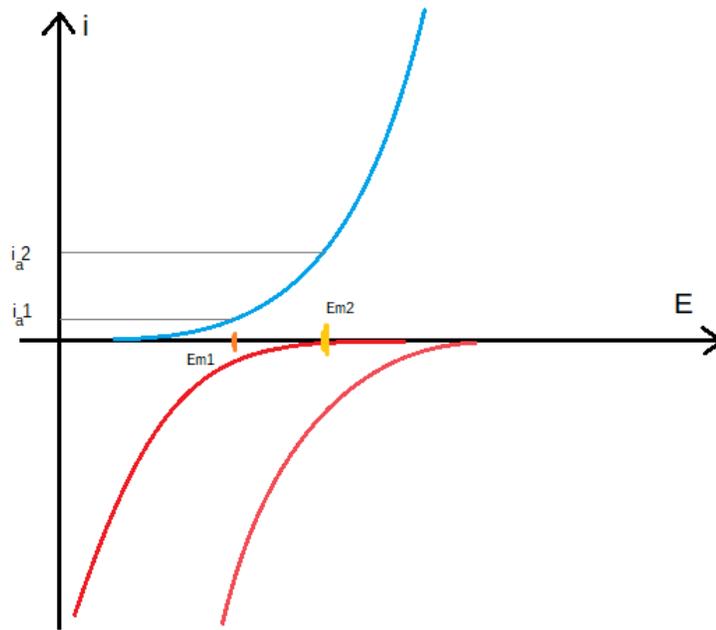
On notera cependant que le zinc, même s'il devrait, d'après les données thermodynamiques, s'oxyder dans l'eau, en plongeant un barreau de zinc dans l'eau on observe (presque) aucun phénomène d'oxydation. Alors que si on touche le zinc avec un fil de platine dans l'eau, on constate un fort dégagement gazeux. Ces observations ne sont pas expliquées par la thermodynamique et il faut prendre en compte les aspects cinétiques des réactions d'oxydo-réduction pour expliquer ces observations.

Courbe intensité-potentiel, existence d'une surtension. Notion de potentiel mixte.

L'anode (fer) et la cathode (eau) sont court-circuités (au contact l'un de l'autre) : en conséquence, les courants reçus sont de même valeur absolue : $i_a = -i_c = i_{corrosion}$; et elles se trouvent au même potentiel, le potentiel de corrosion, ou potentiel mixte, que l'on note E_m . La densité de courant de corrosion est $j_{corr} = \frac{i_{corr}}{S}$ avec S la surface de l'électrode. On peut relier ce

courant à la vitesse de corrosion : $i_{corr} = nFSv_{corr}$ avec $v_{corr} = \frac{-1}{S} \frac{dn_{metal}}{dt}$

Il faut que sur le diagramme correspondant on ait des courants d'oxydation et de réduction non nuls (tels que $i_a = -i_c$) sur les diagrammes i - E , pour une valeur du potentiel mixte. Si pour le potentiel mixte, on a des valeurs de courant faibles, la réaction est lente. Note : les surtensions vont varier selon le système (d'où la cinétique différente entre le zinc et le platine).



2 Corrosion différentielle

Nous avons présenté jusque-là des généralités qui permettent de décrire la corrosion homogène, lorsque la corrosion se fait de manière uniforme à la surface d'un métal. Ici nous présentons quelques spécificités de la corrosion différentielle, qui peut être plus sournoise.

Défauts de surface La corrosion différentielle peut avoir lieu si la surface du métal n'est pas uniforme ou si le milieu oxydant n'est pas homogène. Dans ce cas-là, il y a création d'une micropile, puisqu'une région du métal pourra jouer un rôle d'anode et l'autre celui d'une cathode. On a alors circulation d'un courant dans le métal, ce qui est un facteur aggravant la corrosion.

Expérience du clou tordu dans la boîte de Pétri. Au niveau de la torsion du clou, l'état de surface n'est pas le même que sur le reste du clou ce qui conduit à une modification du potentiel d'oxydation. On a création d'une micropile.

Couplage galvanique. On peut également avoir corrosion différentielle si plusieurs métaux sont au contact. Il peut y avoir création d'une pile de corrosion. Le métal dont le potentiel est le plus bas subit une oxydation (anode), tandis que l'autre est le siège de la réduction de l'eau ou du dioxygène (cathode). Par exemple, contact fer-cuivre (armature interne de la statue de la Liberté et enveloppe externe). Le potentiel de réduction de l'eau sur le cuivre est plus élevé que celui sur le fer. La conséquence, sur les diagrammes i-E, c'est que le potentiel mixte sera tel que le courant de corrosion (oxydation du fer) s'en trouvera agrandi.

Aération différentielle La corrosion du fer est observée dans les zones à faible teneur en dioxygène. Formation de piqûres. Effet Evans : la zone la plus corrodée n'est pas la zone la plus exposée au dioxygène, en raison des courants circulant dans la pièce métallique.

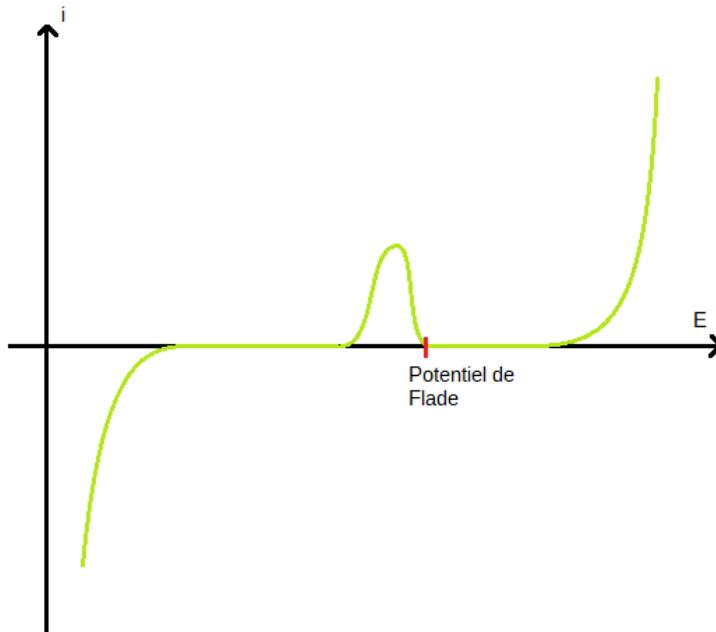
3 Protection contre la corrosion

3.1 Passivation

Lorsque la couche d'oxyde est suffisamment imperméable et adhérente au métal, elle empêche le contact entre les couches profondes du métal et les agents oxydants de l'eau. Ceci empêche la corrosion de se poursuivre. Ceci explique également pourquoi certains métaux comme l'aluminium s'oxydent très peu en dépit d'un potentiel bas.

Sur une courbe intensité-potentiel, on pourra observer un pic correspondant à la passivation du métal. Ce pic est suivi par une zone de courant nul, à partir d'un potentiel appelé *potentiel de Flade*, (la passivation bloque bien la corrosion), suivie par une zone d'oxydation lorsque la passivation n'est plus efficace.

Courant de passivation : en milieu marin les ions chlorures peuvent dégrader la couche de passivation du fer.



On peut également choisir de déposer un revêtement sur le métal susceptible de s'oxyder : une peinture, ou un autre métal plus noble (comme du zinc, mais pas trop noble comme le cuivre : en cas de défaut de la protection, les effets de la corrosion différentielle se feraient davantage ressentir).

3.2 Anode sacrificielle

Protection du fer par le zinc ou le magnésium. Le zinc s'oxyde avant le fer, car il y a formation d'anodes locales à la surface du zinc et de cathodes à la surface du fer (voir courbes intensité-potentiel). Cette solution est retenue pour les coques des bateaux.

On peut également le comprendre simplement au moyen des potentiels standard (le zinc a un potentiel plus bas que le fer, il est plus réducteur donc s'oxyde préférentiellement).

3.3 Courant imposé

On connecte le métal à un générateur, afin de le porter à un potentiel suffisamment bas pour qu'il soit parcouru par un courant de réduction ; il n'est alors plus le siège d'une réaction d'oxydation. L'inconvénient est la consom-

mation d'énergie. C'est cependant une solution commune pour protéger les canalisations souterraines.

Pour les métaux passivables, on peut porter au contraire le métal à un potentiel élevé afin de forcer la constitution d'une couche d'oxyde qui protégera à l'avenir le métal.

Notes complémentaires

Pour les expériences qualitatives (zinc) il est préférable de se mettre en milieu acide pour des raisons cinétiques.

Bibliographie

- http://mariepierrot.free.fr/lycee/crsadoc/coursRecup_corrosion.pdf
 - https://www.researchgate.net/figure/Pourbaix-diagram-for-the-iron-water-system_fig1_320593379
 - http://sites.ensfea.fr/physique-chimie/wp-content/uploads/sites/10/2016/10/corrosionfer_enseignant-2.pdf
 - http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/04-Chimie_descriptive/co/module_04-Chimie_descriptive.27.html
 - http://www.acad.ac-clermont.fr/disciplines/fileadmin/user_upload/SciencesPhysiquesEtChimiques/prepa/mortier/chimie/materiaux/SmortierBlaisePascalPC_E_ph.pdf
 - https://uhincelin.pagesperso-orange.fr/lecon_chimie/LC26.corrosion_humide_métaux/LC26_Corrosion_humide_des_métaux.pdf
 - <https://mp-physique.fr/private/c5/Ch3%20Docs.pdf>
 - <https://www.f-legrand.fr/scidoc/docmml/sciphys/electrochim/corrosion/corrosion.html>
 - <https://olczyk.pagesperso-orange.fr/physique-chimie/speTS/mat1/Sc4%20TP4%20Corrosion%20et%20protection%20contre%20la%20corrosion.pdf>
 - http://mariepierrot.free.fr/lycee/crsadoc/coursRecup_corrosion.pdf
- Fosset, B. (2017). *Chimie PSI/PSI* Tout-en-un*. Dunod, collection J'intègre.