

# LC 25 : corrosion humide des métaux

Elio Thellier

24/01/2021

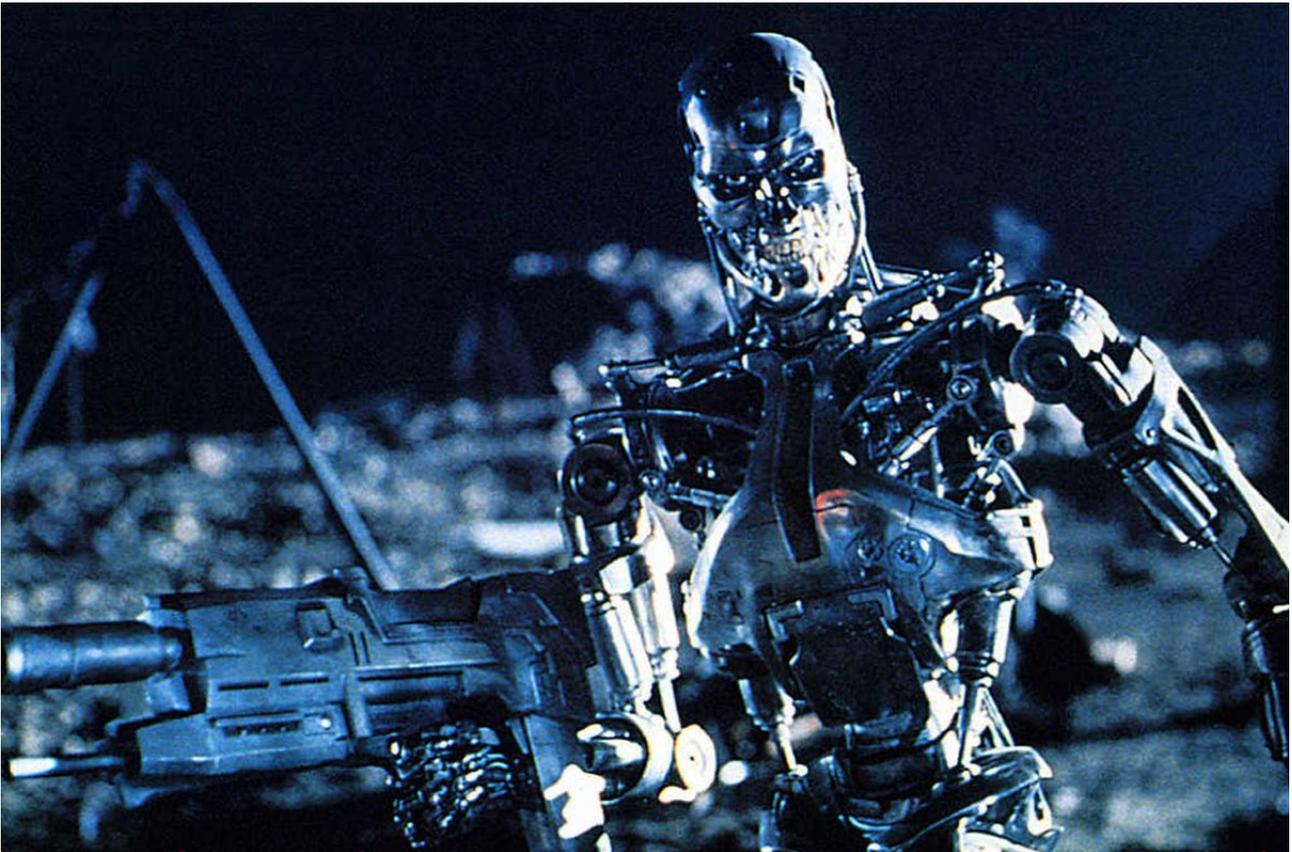


Figure 1: Terminator fears nothing but seawater

---

## 1 Objectifs et messages forts de la LP (disciplinaire)

- Comprendre ce qu'est la corrosion, et ses différentes origines
- Connaître des moyens de protection et comprendre comment ils fonctionnent

## 2 Introduction générale de la leçon

Les métaux représentent une catégorie de matériaux irremplaçables pour leur propriétés physiques particulière (conduction électrique, thermique, propriétés mécaniques). Ils sont notamment employés pour tous les moyens de transport, les bâtiments, les ouvrages (ponts, barrages, éoliennes...), ainsi qu'en électronique. Cependant, ils sont naturellement sujets à une dégradation appelée oxydation,

parfois cruelle, comme en témoigne l'état de cette épave. Dans cette leçon nous comprendrons d'où vient et comment fonctionne la corrosion humide des métaux.

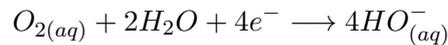
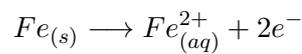
### 3 Proposition de plan pour "Corrosion humide des métaux"

#### 3.1 Le phénomène de corrosion

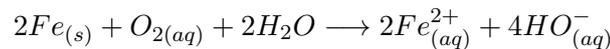
##### 3.1.1 Quelques définitions

- La corrosion est l'oxydation des métaux (et de leurs alliages) en ions par des oxydants issus de leur environnement.

Exemple : corrosion du fer avec le dioxygène dissout dans l'eau.



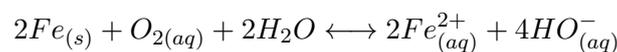
Bilan :



- Elle est dite humide lorsque quand l'oxydant est en phase aqueuse (comme dans l'exemple ci dessus).
- Elle est qualifiée d'uniforme lorsque toute la surface du métal est oxydée, il n'y a pas de transfert d'électron dans le métal.
- Elle est dite localisée lorsque des hétérogénéités forment des micro piles de corrosion.

##### 3.1.2 Aspect thermodynamique

Exemple (suite) :



En écrivant la loi de Nernst pour chacun des couples mis en jeu, et en invoquant l'égalité des potentiels dans la solution, on obtient l'expression de K :

$$K^o(25^{\circ}C) = 10^{\frac{E_{Ox}^o - E_{Red}^o}{0.06}} = 10^{\frac{E^o(H_2O/O_2) - E^o(Fe^{2+}/Fe)}{0.06}}$$

$$Q = \frac{[Fe^{2+}]^2 [HO^{-}]^4}{[O_2] C^{o5}}$$

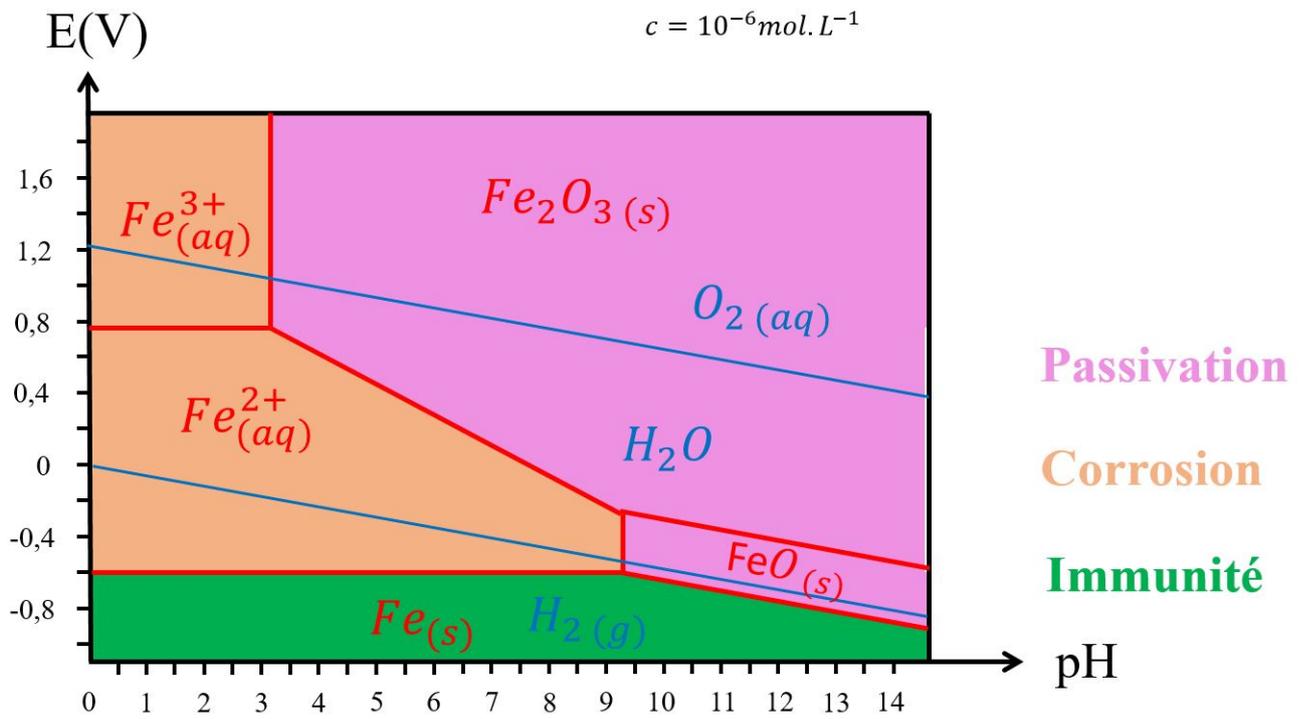


Figure 2: Diagramme potentiel - pH du Fer.

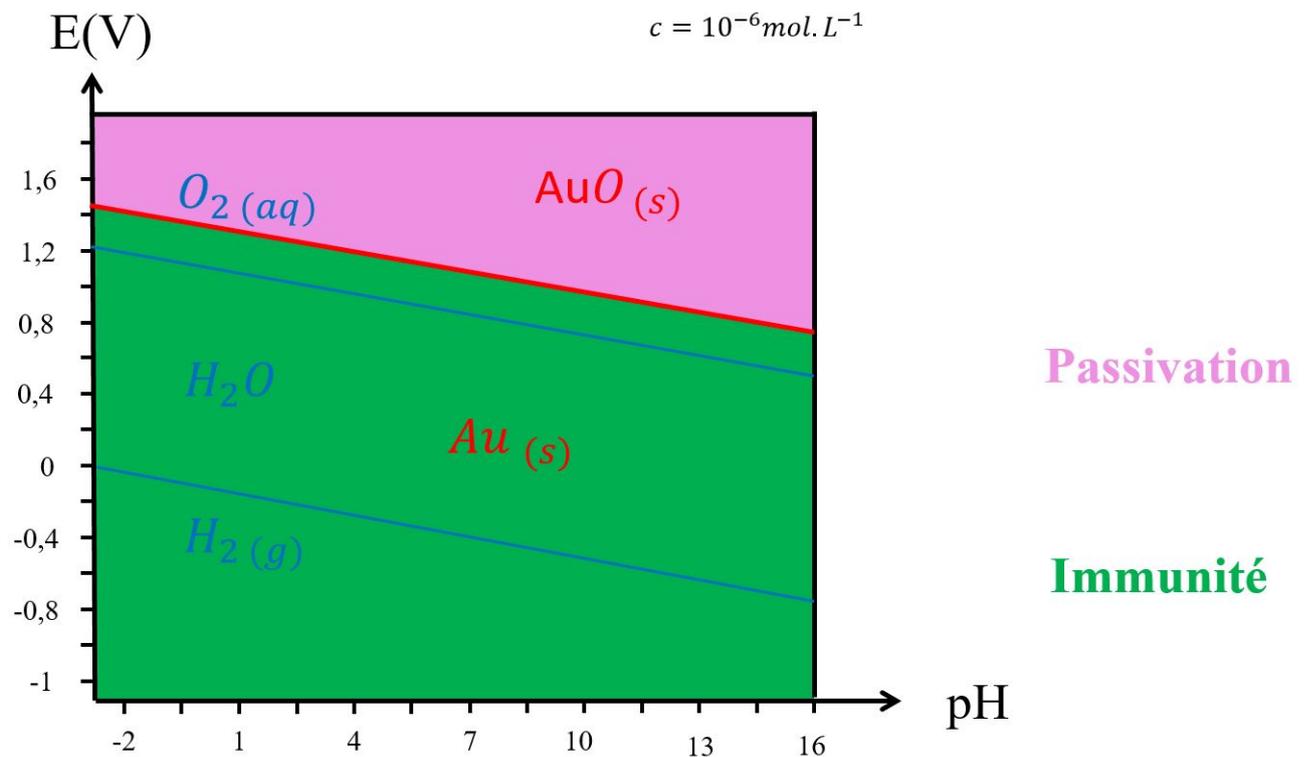


Figure 3: Diagramme potentiel - pH de l'Or.

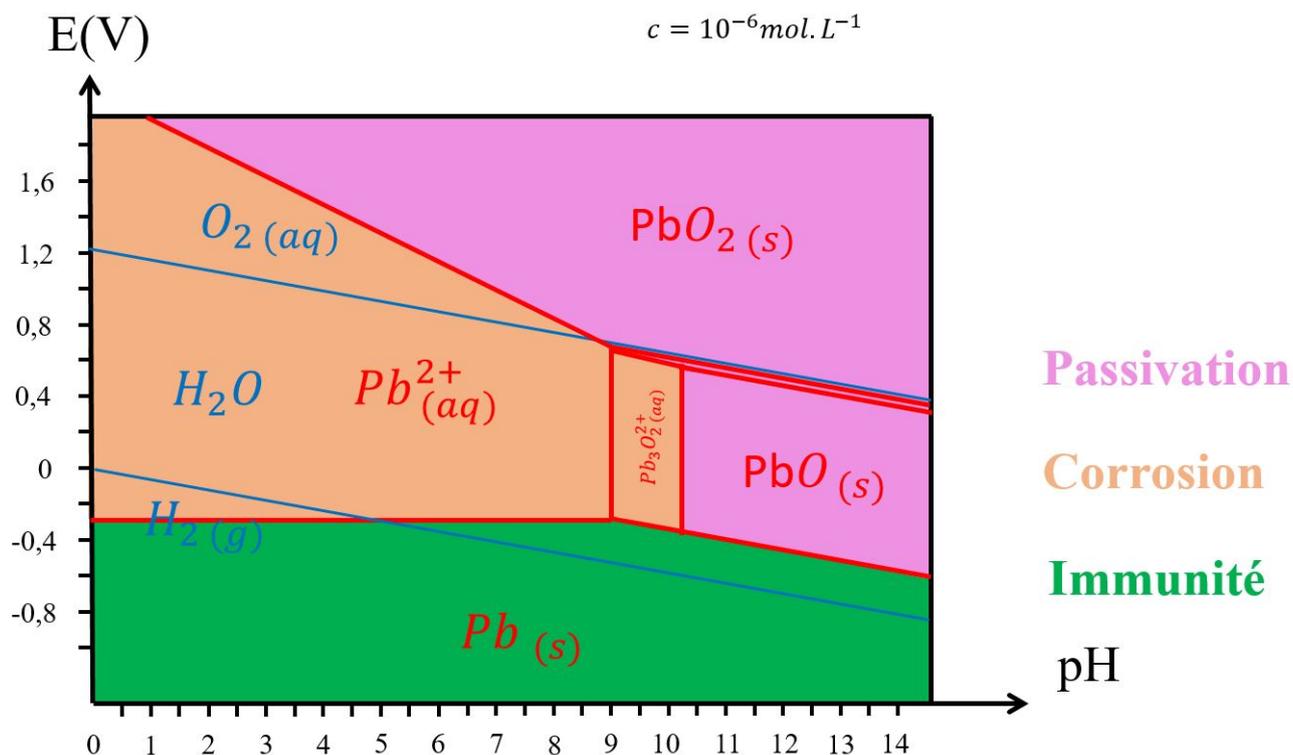


Figure 4: Diagramme potentiel - pH du plomb.

- Pour que la corrosion ait lieu il faut que la réaction d'oxydoréduction associée soit thermodynamiquement favorable, c'est à dire que les espèces mises en jeu soient dans des domaines disjoints. Si l'on se trouve à des valeurs de pH et de potentiel où le métal considéré est stable, on parle d'immunité. Si l'on forme une couche d'oxyde imperméable à l'oxydant et adhésive, elle va protéger le métal d'une oxydation ultérieure : c'est la passivation. Sinon, on est dans le domaine de corrosion.

Exemple : La rouille est un oxyde friable, donc mauvaise passivation, alors que l'alumine ( $Al_2O_{3(s)}$ ) est un oxyde imperméable et adhérent à l'aluminium ce qui le protège bien.

- Définition : Il y a corrosion d'un métal lorsque la concentration en ses ions dépasse  $10^{-6} mol.L^{-1}$  d'où la convention de tracé des diagrammes.

**Transition didactique:** On remarque sur le diagramme E-pH du plomb qu'à pH=1 les domaines de l'eau et du plomb sont disjoints, on s'attend donc à une corrosion du plomb et un dégagement de  $H_{2(g)}$ . L'expérience ( $Pb_s$  dans  $HCl$  à  $1 mol.L^{-1}$ ) nous montre le contraire... Il y a immunité cinétique !

### 3.1.3 Aspect cinétique

Expliquons ce que l'on vient d'observer à l'aide des courbes intensité potentiel. Déterminons le potentiel de Nernst des couples protagonistes :

$$E(Pb_{(aq)}^{2+}/Pb_{(s)}) = E^o(Pb_{(aq)}^{2+}/Pb_{(s)}) + \frac{0.06}{2} \log \left( \frac{[Pb_{(aq)}^{2+}]}{C^o} \right)$$

$$E(Pb_{(aq)}^{2+}/Pb_{(s)}) = -0.13 - \frac{0.36}{2} = -0.31V$$

De même pour l'eau,

$$E(H_2O/H_{2(g)}) = E^o(H_2O/H_{2(g)}) + \frac{0.06}{2} \log \left( \frac{[H_{(aq)}^+]^2 P^{o2}}{C^{o2} P(H_{2(g)})^2} \right)$$

$$E(H_2O/H_{2(g)}) = -0.06pH \text{ sous 1 bar}$$

(Explications avec diapo) On s'attendait à cette courbe d'après les potentiels de Nernst à  $pH = 1$ , donc à l'existence d'un potentiel mixte et d'un courant non nul. L'expérience nous suggère que la surtension sur le couple  $H_2O/H_2$  est inférieure à  $-0.31$  et donc qu'il y a immunité cinétique. Si l'on touche le plomb avec du platine la surtension semble se rapprocher de 0 puisque des bulles de  $H_{2(g)}$  apparaissent.

Avec les courbes i-E on peut également étudier l'influence du pH sur la corrosion : le pH modifie directement le potentiel de Nerst du couple  $H_2O/H_2$ . Ainsi pour des pH faibles l'eau sera l'oxydant, alors que pour des pH élevés c'est l'oxygène dissout qui semble devenir prépondérant. les pH acides sont plus corrosifs. Enfin, les courbes i-E permettent de voir quels métaux s'oxydent préférentiellement : une pièce composée de Zinc et de Fer verra sa partie en Zinc rongée en première.

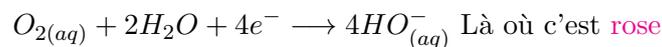
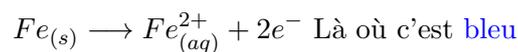
**Transition didactique:** c'est ce qu'on appelle la corrosion galvanique, et je vais justement commencer une partie sur les différents types de corrosion

## 3.2 Différentes corrosions

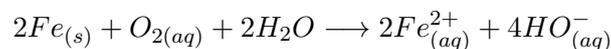
### 3.2.1 Corrosion galvanique

La corrosion galvanique survient lorsque deux métaux dont les potentiels de corrosion sont différents, restent en contact en présence d'un électrolyte : il se forme alors une pile de corrosion

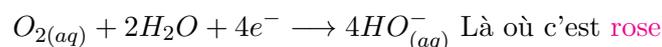
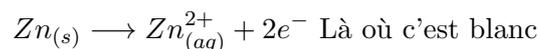
Voir expérience lancée en début d'oral : Rôle de la phénolphtaléine : identifie la réduction de  $O_{2(aq)}$  en  $HO^-$  en devenant rose en milieux basique. Rôle du ferricyanure de potassium : forme un sel bleu (bleu de Turnbull) en présence de  $Fe_{(aq)}^{2+}$ . Sur l'expérience on identifie donc aisément les deux demis équations :



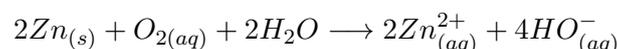
Bilan :



et simple circulation des électrons au seins du cuivre, il y a donc bien une pile de corrosion. Et pour le clou entouré de zinc :



Bilan :



et simple circulation des électrons au seins du fer, il y a donc bien une pile de corrosion.

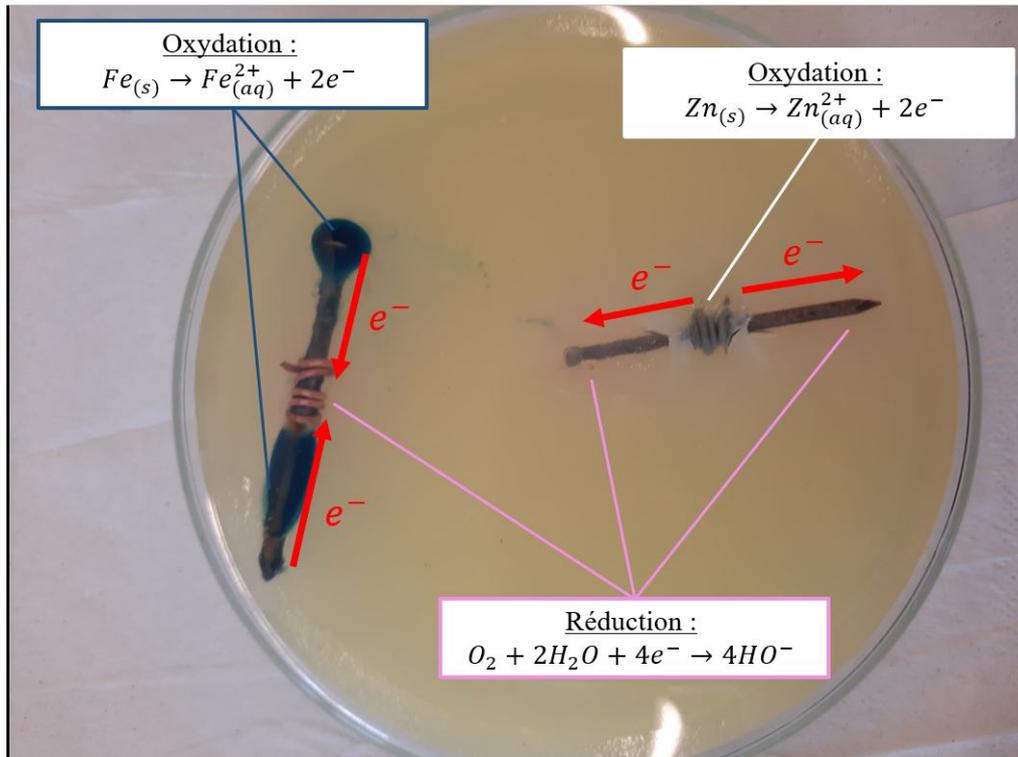


Figure 5: Expérience de corrosion galvanique.

Les observations expérimentales étaient-elles prévisibles ? Oui, Nernst donne :

$$E(O_2/H_2O) = 1.23 - 0.06pH = 0.87V$$

$$E(Fe_{(aq)}^{2+}/Fe_{(s)}) = -0.44 - 0.18 = -0.62V$$

$$E(Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}) = -0.76 - 0.18 = -0.94V$$

$$E(Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}) = 0.34 - 0.18 = 0.16V$$

et ensuite avec la "règle du gamma" tout rentre dans l'ordre.

### 3.2.2 Corrosion différentielle.

A pour origine une cellule d'aération différentielle. Le gradient en oxygène induit un gradient en potentiel, et donc formation d'une pile de corrosion.

**Transition didactique :** Dans le domaine de l'automobile cette corrosion est nommée corrosion cavernueuse car elle fragilise gravement les structures en les creusant, sans que ce soit visible. La corrosion est le plus souvent gênante, on souhaite donc trouver des moyens pour lutter contre.

## 3.3 Se prémunir de la corrosion

### 3.3.1 La passivation

- Tout simplement, recouvrir le métal d'une couche de peinture l'isole du milieu oxydant et le protège de la corrosion. Par exemple, la Tour Eiffel ([lien ici](#)).
- Forcer la passivation pour les métaux dont la couche d'oxyde est imperméable et adhérente. Dans le cas de la rouille, l'oxyde est imperméable mais friable, il ne protège donc pas le fer qui peut rouiller jusqu'à disparition totale. L'aluminium, le titane, le nickel, et le silicium peuvent s'auto-protéger par passivation. Dans le cas de l'aluminium, l'alumine  $Al_2O_{3(s)}$  forme naturellement une couche de quelques nanomètres seulement, vulnérable aux chocs. On peut "anodiser" l'aluminium c'est à dire épaissir artificiellement l'épaisseur à  $20\mu m$ . Expérience

### 3.3.2 Anode sacrificielle

On a vu que certains métaux sont stables dans le diagramme de l'eau (cf E-pH de l'or), et on peut donc les plaquer par électrolyse sur le métal d'intérêt pour le protéger. Le platine plaqué sur le terminator est inactif, et protège ainsi le Fer en dessous.

MAIS si une rayure creuse l'or jusqu'au fer, le fer va être creusé par corrosion d'après les potentiel de chaque métal

Mieux : placer un métal qui se sacrifie : anode sacrificielle.

## 4 Conclusion et ouverture

Nous avons mis nos connaissances en oxydoréduction au service de la compréhension d'un des phénomènes nuisibles les plus présents dans la vie quotidienne (Voiture, bateau, grues, ponts, bâtiments, réseau électrique, aviation, électronique...). Cette compréhension va jusqu'à nous offrir des solutions de prévention.

## 5 Subtilités de la leçon et points disciplinaires essentiels

- Être bien au point sur toute l'oxydoréduction
- Interprétation courbe i-E et E-pH
- Différence entre oxydation et passivation

## 6 Exercices de base et applications intéressantes pour la leçon

- Goutte d'Evans (corrosion différentielle oxygène)
- Expériences des clous
- Pylône planté dans la mer (support de ponton en marina)
- Coque de bateau avec anodes sacrificielles

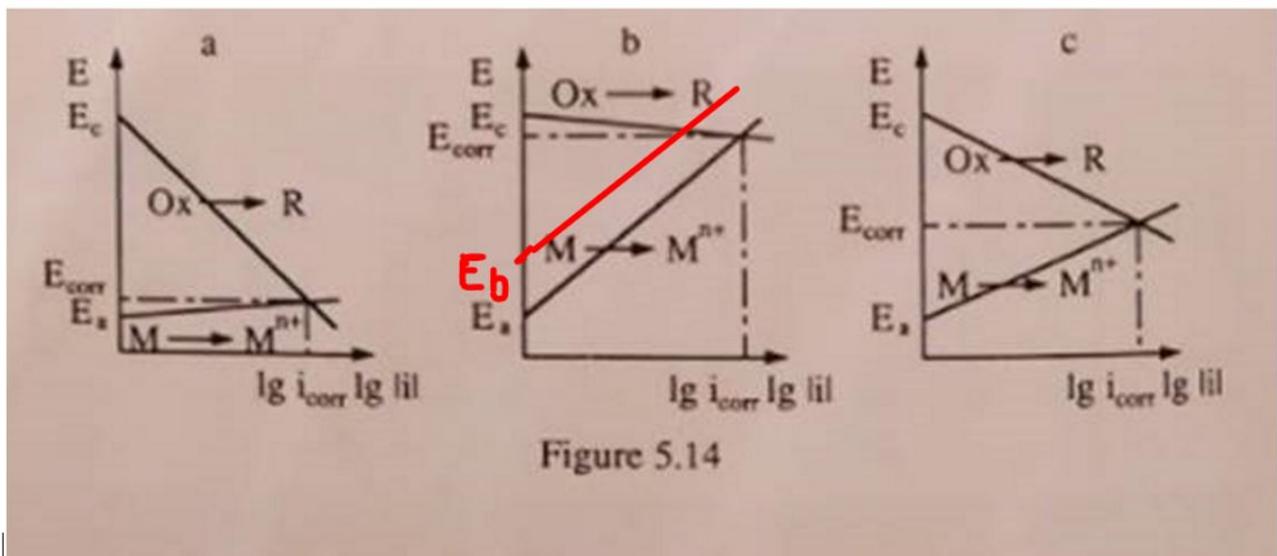
## 7 Entretiens

- Corrosion sèche ? C'est quand l'espèce oxydante est en milieu gazeux. Elle est négligeable face à la corrosion humide en terme d'agressivité (= vitesse de corrosion)
- Différence Oxyde / Hydroxyde ? L'Oxyde (O) c'est le plus stable (thermodynamique) alors que l'hydroxyde (OH) est le plus rapide (cinétique). La corrosion est souvent considérée sur de grandes échelles de temps (bateau, statue de la liberté...) et donc par convention ou habitude dans les diagrammes E-pH qui traitent de corrosion on met l'oxyde.
- Le dioxygène est aqueux ? Oui car il est dissout dans l'eau
- Pourquoi observe-t-on expérimentalement que la corrosion est d'autant plus rapide que la solution est chargée en ions bien qu'ils n'interviennent pas dans la réaction ? Ils sont chargés et donc facilitent le transfert d'électrons.
- Le bleu de Turnbull est un sel, pas un complexe !
- La corrosion différentielle vient certes d'un gradient dans le milieu oxydant (ex : en la concentration en oxygène) mais ça peut aussi être une inhomogénéité dans le métal (grad de T donne grad en potentiel d'après Nernst)

- quelle est la configuration électronique de l'aluminium sachant que  $Z = 13$  ? Donc quel est l'ion privilégié ? ( $Al^{3+}$ ) Pourquoi ? Car il adopte la configuration du gaz noble le plus proche.
- Quel exemple de corrosion sèche ? Pyrometallurgie diagramme d'Ellingham à revoir, cas très particulier très haute température.
- En quoi la corrosion est gênante pour le béton armé ? Les ions  $Cl^-$  qui arrivent sur la rouille ( $Fe(OH)_3$ ) remplacent les ions hydroxydes et donc le milieu devient basique. Je crois que du coup le béton est plus soluble... revoir le DS à ce sujet.
- ne pas faire l'expérience où on touche le Pb avec le platine, cinétique hors sujet. Uniquement parler de l'immunité cinétique.
- Soit on traite correctement une notion, soit on en parle pas du tout. Ne pas citer des choses dans le vent.
- Les oxydes sont pas conducteurs, problème pour les circuits électriques
- L'alizarine c'est un colorant organique / pigments organiques, regarder comment ça marche pour les questions.
- Fonctionnement d'un indicateur coloré comme la phyphy ? Couple acide base dont la forme acide et basique n'ont pas la même couleur. Il ne faut pas en mettre trop car sinon on dose aussi l'indicateur coloré lors du dosage acide base. Problème de la phyphy : pulvérulent et CMR (cancérigène Mutagène et Reprotoxique (toxique pour la reproduction)), donc dangereux sous forme solide. On le remplace maintenant par du bleu de thymol, indicateur universel.

## 8 Biblio

BUP p.790 "Une vie d'aluminium", p52 rôle de l'Alizarine  
 Sarrzain p 274 :



Si  $M'$  moins réducteur que  $M$ , alors  $E_b > E_a$  et  $i_{corr}(M') < i_{corr}(M)$   
 (Sarrzain p 274)

Figure 6

### SOUS LA HOTTE

- *Dépassivation du fer* : préparer une solution d'acide nitrique à  $3 \text{ mol L}^{-1}$ . Plonger la **partie passivée du clou** et une lame de cuivre dans la solution, ces deux conducteurs étant reliés par un millivoltmètre. Il s'établit une ddp voisine de 650 à 680 mV, la lame de fer étant encore le pôle + de la pile. Au bout de quelques secondes, on observe une inversion de polarité, un dégagement gazeux se produit au niveau du clou et celui-ci devient le pôle - de la pile. La ddp s'établit au voisinage de -360 à -420 mV. Les deux métaux cuivre et fer sont attaqués par l'acide nitrique avec dégagement de vapeurs nitreuses.

#### • Explication des phénomènes observés

La passivation du fer en milieu nitrique concentré correspond à la formation à la surface du métal d'une couche protectrice et imperméable d'un oxyde de fer,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par exemple. Le potentiel du clou est élevé puisqu'il est à un potentiel voisin de 1 V / ENH.

Lorsqu'on réalise la pile avec la lame de cuivre qui est en début d'expérience le pôle - de la pile, celle-ci fournit des électrons au clou par l'intermédiaire des fils de liaison. Ces électrons réduisent la fine couche d'oxyde et le métal fer est mis à nu dans la solution d'acide nitrique. Il devient alors le - de la pile par rapport au cuivre.

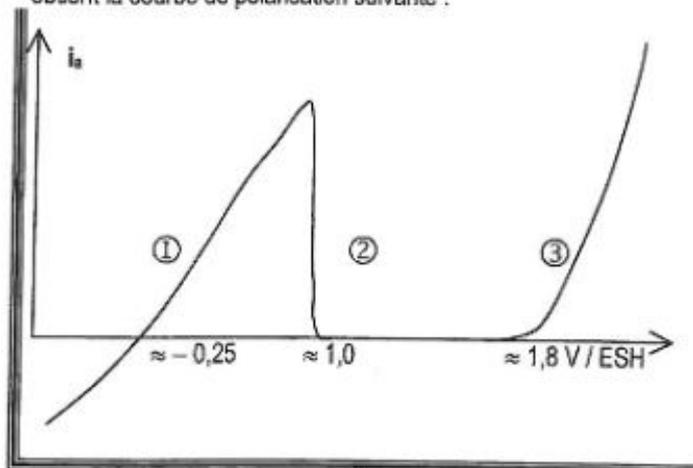
### ■ 61.3. Passivation du fer : courbe intensité-potentiel

#### • Matériel et réactifs

- Clou en fer décapé. Fil de platine. Electrode de référence au calomel
- Montage à trois électrodes. Le potentiel de l'électrode en fer est piloté par un potentiostat.
- Solution à  $1 \text{ mol L}^{-1}$  en nitrate de potassium, le pH de la solution est amené à 2 à l'aide d'acide nitrique.

#### • Mode opératoire et résultats

Le clou en fer étant l'électrode de travail, faire un balayage en potentiel de -500 à 2500 mV. On obtient la courbe de polarisation suivante :



- ① : vague d'oxydation du fer en  $\text{Fe(II)}$ .
- ② : chute brutale de l'intensité, pour une valeur du potentiel qui dépend du pH de la solution, ce potentiel est appelé le **potentiel de Flade**. L'électrode en fer est recouverte d'une couche d'oxyde : le fer est passivé.
- ③ : vague d'oxydation de l'eau en dioxygène sur l'électrode en fer passivé.

Figure 7: Courbe i-E passivation Mesplède