

Corrosion humide des métaux

LC 25

Romain RESCANIERES et Coco LOGE

16 mai 2021

Table des matières

I Corrosion uniforme	2
I.1 Définitions	2
I.2 Évolution thermodynamique	2
I.3 Vitesse de corrosion	3
II Corrosion différentielle	4
II.1 Pile de corrosion	4
II.2 Conséquences	4
III Corrosion galvanique	4
III.1 Noblesse des métaux	4
III.2 Anode sacrificielle	5
IV Expériences	5
IV.1 Diagramme d'Evans fer-zinc	5
IV.1.1 Matériel	6
IV.1.2 Protocole	6
IV.1.3 Exploitation	7

Prérequis

Réactions d'oxydo-réduction, diagramme E pH, diagrammes I E.

Introduction

Lorsqu'on se promène sur les quais d'un port, on remarque rapidement que la plupart des bornes d'amarrage des bateaux sont rouillées **[Cf. diapo]**. Ce processus apparaît en quelques années sur toute la surface en acier de la borne, et est lié à la corrosion humide du fer contenu dans l'acier¹.

Quelles sont les espèces chimiques à l'origine de ce phénomène de corrosion ? **[Cf. diapo] Expérience**
Analyse de l'expérience de clous (on oublie le fait que ce soit différentiel ici...) laissés dans différentes conditions expérimentales (cf figure 1) : il semble que la présence d'eau et de dioxygène entraîne une corrosion visible en quelques jours. Étudions donc ce qu'il se passe quand on laisse un morceau de fer dans une solution aqueuse, contenant du dioxygène dissous ou pas.

1. Acier = alliage fer - carbone avec moins de 2 % de carbone. Permet d'augmenter la résistance du fer, via un alliage.

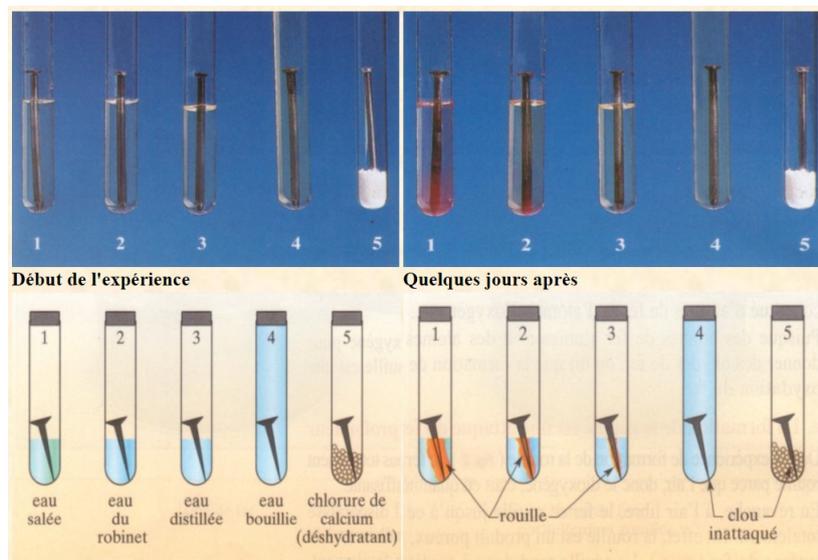


FIGURE 1 – Voir <http://physique.henry.free.fr/pages/corrosion/pages/page1.htm>

I Corrosion uniforme

I.1 Définitions

DÉFINITION : La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder.

DÉFINITION : La corrosion humique désigne la corrosion par des agents en solution².

Exemple : C'est le type de corrosion qui affecte le plus les bateaux, ou les bâtiments extérieurs à cause de la pluie.

DÉFINITION : La corrosion est dite uniforme lorsque toute la surface du métal est attaquée de la même façon par la corrosion.

Transition : Quel est le moteur de la corrosion ?

I.2 Évolution thermodynamique

On a défini la corrosion comme une oxydation des métaux. La réaction chimique à l'origine de la corrosion est donc une réaction d'oxydoréduction. On sait que le sens d'évolution prévu par la thermodynamique peut dépendre du pH de la solution. On recense les informations concernant ces évolutions dans un diagramme potentiel-pH.

Remarque : (Les espèces métalliques sont généralement faiblement concentrées, la corrosion étant un phénomène lent.) On utilise donc, pour tracer les diagrammes E pH de corrosion la concentration de travail de $1\mu\text{mol L}^{-1}$. C'est là où on considère que le métal a été attaqué.

Exemple : **[Cf. diapo]** Prenons l'exemple du fer que l'on compte sous ses formes $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$, $\text{Fe}_{(aq)}^{3+}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$ ³. La seule zone dans le diagramme où le fer solide est thermodynamiquement stable est le domaine d'existence de $\text{Fe}_{(s)}$ (voir figure 2), que l'on appelle par conséquent domaine d'immunité.

2. La corrosion sèche est la corrosion d'un métal par des agents gazeux. Typiquement, le dioxygène gazeux transforme les corps simples métalliques en oxydes. Il faut pour cela que la pression partielle en $\text{O}_2(g)$ soit supérieure à la pression de corrosion. Grande utilité en industrie pour purifier des oxydes en métaux : on peut traiter tout ceci avec les diagrammes d'Ellingham (tracé de $\Delta_r G^\circ = f(T)$), qui disent quel réducteur peut réduire tel oxyde.

3. $\text{FeO}(s)$ n'est pas stable dans les conditions atmosphériques.

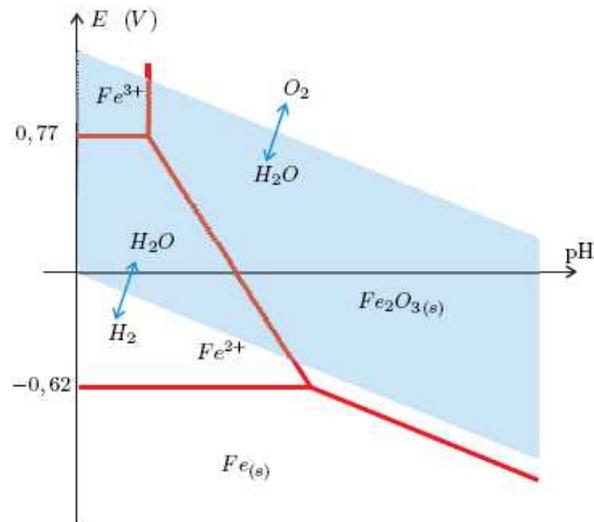


FIGURE 2 – Diagrammes E pH du fer et de l'eau.

Or, on voit sur le diagramme E-pH que le fer solide n'est thermodynamiquement pas stable en milieu aqueux, oxygéné ou non. Ainsi, le fer plongé dans de l'eau désoxygéné à $\text{pH}=8.2$ (pH de l'eau de mer) se transformera en ions Fe^{2+} (aq). On appelle cette zone du diagramme E-pH, le domaine de corrosion.

Sachant que la réaction responsable de la corrosion se fait entre l'eau et le fer, ou bien l'oxygène et le fer, une idée pour protéger les métaux est de les recouvrir d'une couche de peinture par exemple. Ainsi, les espèces chimiques responsables de la corrosion ne sont plus en contact, et celle-ci est stoppée. C'est le cas de la tour Eiffel, repeinte tous les 7 ans en moyenne. On parle de protection par revêtement. Mais cette méthode de protection nécessite une intervention régulière, ce qui coûte cher, et est casse-pied...

[Cf. diapo] En observant de plus près le diagramme du fer, on remarque qu'aux grandes valeurs de pH, la forme stable du fer dans un milieu aqueux (qu'il soit oxygéné ou non) est un oxyde, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$. Cet oxyde se dépose sur le fer solide. Si cet oxyde est imperméable (comme c'est le cas pour le fer), on dit que le métal est passivé, et on parle de domaine de passivation.

Attention, passivation est différent de protection. Pour protéger le métal, cette couche d'oxyde doit être adhésive, non friable et non poreuse. Cette couche d'oxyde protège le métal de la corrosion, comme le ferait un revêtement. Dans le cas du fer, l'oxyde formé est friable (ce qui pose problème si on le touche, ou s'il y a des vagues, etc) : le fer n'est donc pas protégé.

Exemple : L'acier inoxydable est un acier dans lequel on a ajouté un métal capable de former une couche d'oxyde inerte, même dans les milieux agressifs tels que l'eau de mer par exemple. Ce peut être du chrome, de l'aluminium, du titane⁴...

Transition : La corrosion est toutefois un phénomène lent, et comme souvent en oxydo-réduction, la thermodynamique ne suffit pas à comprendre l'observation expérimentale. Quels sont les aspects cinétiques en jeu ? Quelle est l'espèce du milieu extérieur la plus agressive sur un métal ?

I.3 Vitesse de corrosion

Quel est le principal facteur de corrosion (l'agent oxydant) suivant le milieu dans lequel se trouve le métal (on fait que l'eau de mer au final) ? **[Cf. diapo]** Sur diapo, on fait le cas de l'eau de mer avec des i-E (milieu oxygéné à $\text{pH}=8.2$). On définit sur slide le courant de corrosion, le potentiel de corrosion. Dans l'eau de mer, c'est O_2 dissous qui oxyde surtout les métaux !

4. Les industriels produisent alors ces alliages, puis les décapent et les mettent sous des conditions de corrosion favorisée avant de les vendre.

Transition : **Expérience [Cf. diapo]** Maintenant qu'on pense avoir compris le phénomène de corrosion, réalisons l'expérience des clous dans l'agar-agar (cf Sarrazin page 290). On s'attend à voir un mélange de bleu et de rose tout autour du clou. Sauf que non : certaines zones sont bleues, d'autres roses... → Hétérogénéités !

II Corrosion différentielle

Un même métal avec présence d'hétérogénéité du métal ou du milieu

II.1 Pile de corrosion

Avec un schéma d'une faille, expliquer le gradient de O_2 . Comme le potentiel de Nernst du couple oxygène/eau augmente avec la concentration en oxygène, celui-ci est plus élevé vers la surface, qu'au fond de la faille. Du fait d'un équilibre local du potentiel du couple O_2/H_2O et du couple Fe^{2+}/Fe , cela engendre la formation d'une pile de corrosion locale : l'oxygène est réduit au niveau de la surface, le fer est oxydé au fond de la faille. Les électrons remontent le long du métal, depuis le fond de la faille vers la surface. On parle de corrosion différentielle : le métal ne subit pas la corrosion de façon uniforme sur sa surface.

Expérience [Cf. diapo] Fil de fer (pas un clou...) dans un tube à essai et agar-agar + retour sur l'expérience de transition, zones d'écrouissage.

II.2 Conséquences

L'oxydation du fer au fond de la faille engendre la formation de trous qui s'agrandissent sous la surface du métal. Les matériaux se fragilisent, deviennent friables, et les cavités créées grossissent. La corrosion différentielle est particulièrement difficile à détecter et à prévenir.

La création de zones cavernueuses encore moins accessibles pour O_2 augmente encore la différence de potentiels entre le sommet de la faille et le fond de la zone cavernueuse. C'est alors le fond de la zone cavernueuse qui devient l'anode (si la chute ohmique ne compense pas le gain de la différence de potentiels, ce qui est toujours le cas pour le fer⁵). L'intensité traversant le métal augmente donc, et la corrosion se fait de plus en plus vite. On parle de phénomène auto-catalytique.

Transition : C'est dramatique... Comment s'en sortir ? Pour l'instant, on ne sait faire que de la protection physique par revêtement... Et si on avait en fait une solution chimique ?

III Corrosion galvanique

Cas de deux métaux différents en contact

III.1 Noblesse des métaux

DÉFINITION : On dit d'un métal A qu'il est plus noble que le métal B si le courant de corrosion associé à A est plus faible que celui de B, à milieu extérieur équivalent.

[Cf. diapo] Courbe i-E de plusieurs métaux et axe de quelques métaux classés en fonction de leur noblesse⁶.

On peut alors se dire qu'il suffirait de recouvrir les métaux les moins nobles de métaux plus nobles pour les protéger ! On réduirait fortement tous les phénomènes de corrosion. Mais on aurait alors plusieurs problèmes :

1. les métaux les plus nobles sont souvent les plus chers (on imagine mal plaquer en or les porte-conteneurs...)

5. $\sigma_{Fe} = 1 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$.

6. Métal le plus noble : or / métal le moins noble : magnésium.

2. [Cf. diapo] d'autre part, toute rayure ou tout défaut dans le revêtement serait fatal au métal protégé

On préfère donc protéger les métaux par des métaux moins nobles : même en présence de rayure, ce sera toujours le métal le moins noble qui s'oxydera, protégeant l'autre métal. La technique actuellement très utilisée pour le dépôt d'une couche mince de métal protecteur est l'électrozingage⁷ où la pièce à protéger joue le rôle de cathode, plongée dans une solution d'ions du métal protecteur.

Transition : En fait, on n'est même pas obligé de recouvrir le métal.

III.2 Anode sacrificielle

On peut placer sur un métal à protéger des pièces d'un autre métal, moins noble, qui font office d'anodes sacrificielles. On impose ainsi l'oxydation privilégiée de ces pièces sacrificielles, que l'on changera périodiquement afin de protéger le métal sous-jacent. [Cf. diapo] Photo

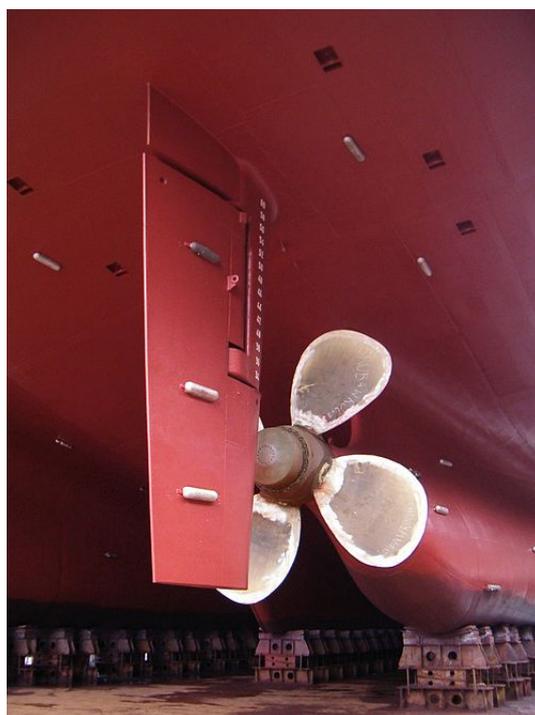


FIGURE 3 – Anodes sacrificielles sur la coque d'un bateau.

Expérience [Cf. diapo] Mesure du courant de corrosion d'anode sacrificielle avec la méthode des diagrammes d'Evans (voir Sarrazin page 293).

Conclusion

Les processus de corrosion humide des métaux sont particulièrement redoutables, car ils entraînent la destruction massive de ces métaux. Par conséquent, la compréhension des phénomènes de corrosion par la chimie est cruciale pour développer des méthodes de protection de ces métaux. Pour donner une idée de l'importance de ces méthodes de protection, l'OMC estime que la lutte contre la corrosion représente 3 à 4% du PIB des pays industrialisés ! La chimie a donc un rôle à jouer !

IV Expériences

IV.1 Diagramme d'Evans fer-zinc

Sarrazin page 293

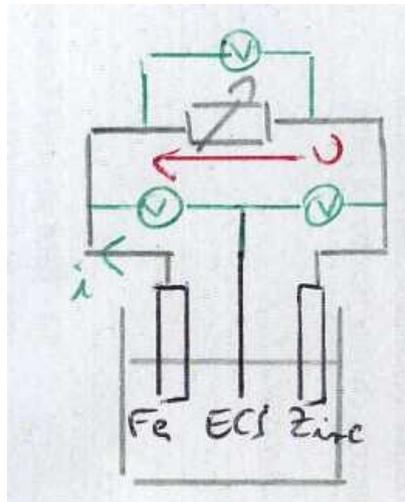
7. 40% de la production française du zinc est utilisée pour lutter contre la corrosion.

IV.1.1 Matériel

- Bécher de 800 mL
- Sel (solide)
- Acide chlorhydrique à 6 mol/L
- Deux électrodes : fer et zinc, avec embouts de connection électrique et morceau de polystyrène pour fixer les électrodes
- Électrode de référence (ECS si possible)
- Boîte à décades : entre $1\ \Omega$ et $100\ \text{k}\Omega$, qui supportent quelques dizaines de mA
- 3 Voltmètres
- Fils électriques

IV.1.2 Protocole

On veut tracer l'évolution des potentiels des électrodes de fer et de zinc (par rapport à l'électrode de référence) en fonction du courant qui les traverse. On reproduit ainsi le principe d'une anode sacrificielle de zinc pour protéger le fer.



Le principal souci est que la pile créée va tendre vers l'équilibre. Or, il ne faut pas qu'elle y tende pendant le temps de la mesure. Donc :

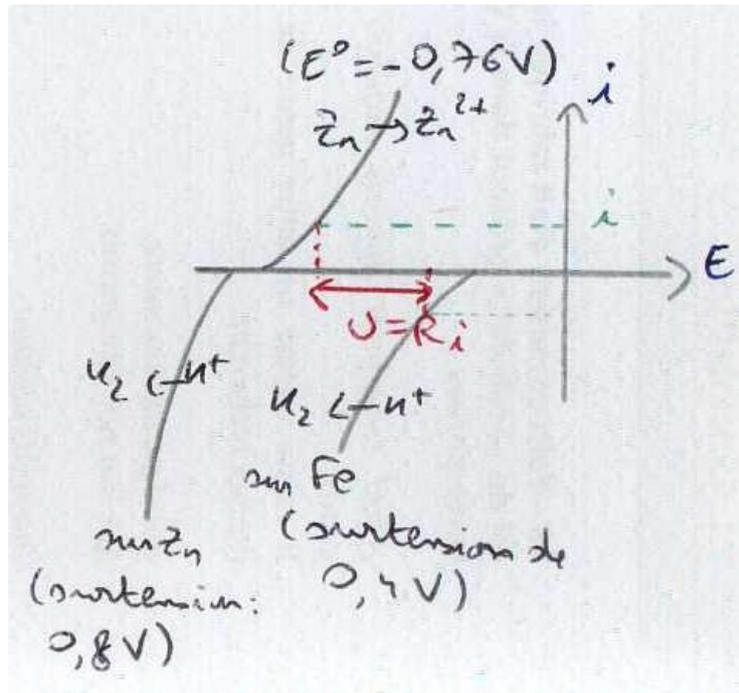
1. Dès qu'on ne prend pas de mesure, on met la pile en circuit ouvert. Seule l'auto-corrosion a lieu, qui est relativement lente.
2. On prend un bécher de 800 mL et on le remplit d'eau distillée à 600 mL pour que les ions Zn^{2+} produits ne changent pas le potentiel de l'électrode de zinc. Idem pour H^+ .
3. On ne plonge pas des surfaces trop importantes d'électrodes pour ne pas trop produire d'ions Zn^{2+} .

On se place à un pH de 2, pour diminuer les surtensions, et augmenter la plage d'évolution des potentiels que l'on va explorer.

Pour faire varier les potentiels des électrodes (c'est en pratique eux qu'il faut regarder lors de l'expérience, pour savoir si cela vaut le coup de prendre un nouveau point), on change la valeur de la résistance. On commence à $R = 100\ \text{k}\Omega$, pour éviter de faire passer un courant trop fort dans la résistance. Pour info, s'il n'y avait pas de surtension sur les électrodes, on aurait au max $U = 0.76\ \text{V}$. Donc, pour $R = 100\ \text{k}\Omega$, on aura au max $I = 7.6\ \mu\text{A}$ (et en vrai, on atteindra même pas cette valeur). Donc, on n'a aucun risque ! Et ensuite, on diminue la résistance. On peut aller à des résistances de $1\ \Omega$: on aura la résistance des fils, oui, mais on veut juste faire une mesure de courant ici.

On fait deux expériences pour voir l'évolution du courant de corrosion : une dans de l'eau distillée, acidifiée à pH de 2, et une qui reproduit la concentration en sel dans l'eau de mer (35 g/L), acidifiée aussi à un pH de 2 (pour ne pas changer les conditions de l'expérience).

IV.1.3 Exploitation



Que se passe-t-il? À R fixé, il n'y a qu'un seul i et qu'un seul U qui vérifient les courbes $i - E$! Donc, on va s'y balader en changeant R . On pourra ainsi extrapoler ce qu'il se passe à $R = 0$ (cas d'une anode sacrificielle, cas où on a le potentiel et le courant de corrosion), ce qui ne serait pas possible sinon!

Comment extrapoler à $R = 0$? Il se trouve qu'expérimentalement E_{Fe} et $E_{Zn} = f(I)$ sont des droites (ce n'est pas le cas en fonction de $\log(I)$, ce qui serait prévisible avec les courbes $i - E$). Donc, on trace en fonction de I .



FIGURE 4 – Résultats dans le cas de l'eau distillée

Résultats Cas eau distillée : $I_{corr} = 800 \mu A$ et $E_{corr} = 979 mV$.

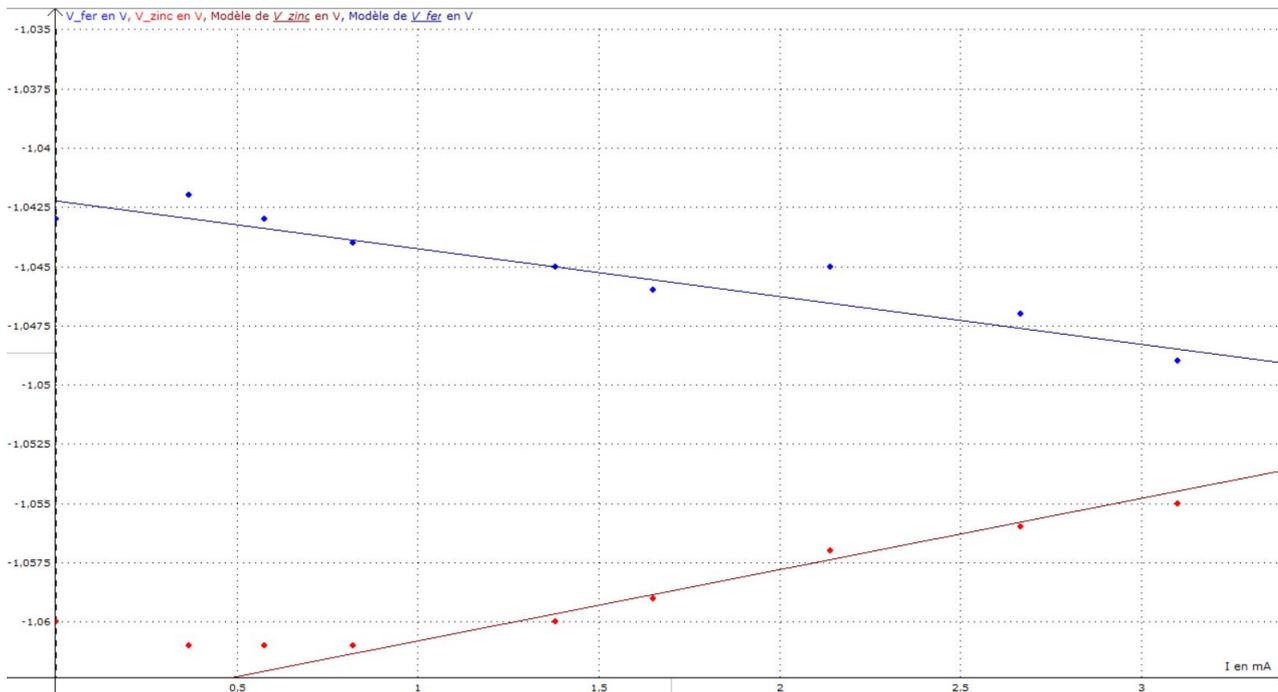


FIGURE 5 – Résultats dans le cas de l'eau de mer acide

Cas sel de mer : $I_{corr} = 4.4 \text{ mA}$ et $E_{corr} = -1.051 \text{ V}$. Donc, on confirme qu'un électrolyte a tendance à accélérer la corrosion, sans intervenir dans le bilan chimique. On favorise le passage du courant dans la pile.

Fréquence à laquelle il faut changer l'anode sacrificielle On se demande à quelle fréquence il faudrait changer la plaque de zinc de notre expérience. On cherche donc $\frac{dm_{Zn}}{dt}$. On utilise la demi-équation : $\text{Zn (s)} = \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) + 2e^-$. D'où :

$$\frac{dN_{Zn}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dN_{e^-}}{dt} = \frac{i}{2e}$$

$$\frac{dm_{Zn}}{dt} = \frac{M(\text{Zn})}{\mathcal{N}_A} \frac{i}{2e}$$

Donc, dans le cas de la solution salée, on a :

$$\frac{dm_{Zn}}{dt} = 1.5 \times 10^{-6} \text{ g/s} = 0.13 \text{ g/jour} = 47 \text{ g/an}$$

Je rappelle que l'eau de mer n'est pas aussi acide, ce qui ralentirait la corrosion.

Et donc, conclusion sur le cas d'un bateau entier ? C'est compliqué de dire, parce que le rapport des surfaces sera différent de 1 : par conservation du courant, si $S_{Fe} = n \times S_{Zn}$, on aura $j_{Zn} = n \times j_{Fe}$. Donc, on sera à un potentiel mixte, différent du potentiel de corrosion déterminé ici, et je ne crois pas que l'on puisse déduire ce qui se passera pour le courant global arrivant au zinc. La seule chose à dire est que ça ira plus vite!

Bibliographie

1. Sarrazin, Verdagner, *L'oxydoréduction, concepts et expériences*
2. H Prépa, *Chimie des matériaux inorganiques*