

## LC n°26 : Corrosion humide des métaux

Salim EL MARD

18 Octobre 2016

Niveau

MP

Prérequis

- Oxydoréduction
- Diagramme de Pourbaix  $E = f(pH)$
- Courbes  $i = f(E)$

Objectifs

- Définir la corrosion humide
- Connaître les corrosions uniforme et différentielle
- Connaître différentes méthodes de protection contre la corrosion

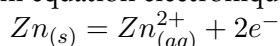
## Introduction

La corrosion des métaux est un phénomène auquel nous sommes confrontés régulièrement. En effet beaucoup de structures, tels que les immeubles, bateau et autres monuments utilisent des métaux dans leur conceptions. Si ces métaux se corrodent, ils compromettent la stabilité de ces structures et donc la sécurité des personnes qui les utilisent. C'est pourquoi il est important de comprendre ce phénomène afin de pouvoir s'en protéger.

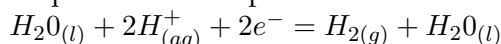
### A Nature de la corrosion

#### A.1 Définition

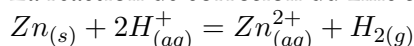
La corrosion est l'oxydation d'un métal qui donne un ion métallique. Dans le cas du Zinc on a alors les demi-équation électronique suivantes :



Comme il y a oxydation, il faut la présence d'une espèce oxydante qui va alors se réduire et donner la demi-équation suivante pour le cas de l'eau



La réaction de corrosion du zinc se traduit alors par



Dans la suite on étudiera ce type de réaction à température ambiante dans le cas où le métal corrodé est du fer en présence d'humidité qui recouvre le métal. Cette dernière condition définit la corrosion humide.

## A.2 Facteurs de corrosion humide

Différents facteurs peuvent provoquer la corrosion d'un métal. Il y a d'une part les facteurs liés à l'environnement dans lequel se trouve le métal :

- air ( $O_2$ ,  $CO_2$ )
- pluies acides ( $H_2O$ ,  $H^+$ )
- contact avec l'eau de mer ( $H_2O$ ,  $NaCl$ )
- hétérogénéité du milieu dans lequel plonge le métal (température, concentration)

D'autres part il y a des facteurs liés au métal :

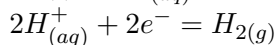
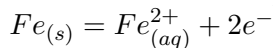
- défauts de surface (rayures, ...)
- métal hétérogène (impuretés, hétérogénéité liées aux contraintes ...)

## B Corrosion uniforme

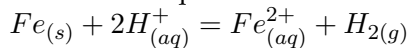
On parle de corrosion uniforme si le métal est attaqué de la même manière sur toute sa surface et qu'il n'y a pas de circulation d'électron. Ceci suppose que le métal soit homogène ainsi que le milieu dans lequel il se trouve. Dans la suite on prendra l'exemple du fer pour illustrer le phénomène.

### B.1 Thermodynamique

Le diagramme de Pourbaix du fer (tracé pour une concentration de travail  $C_0 = 10^{-6} mol/L$ ) en figure 1 nous montre que les domaines du fer et de l'eau sont disjoints. Ce qui signifie que la réaction entre ces deux espèces est thermodynamiquement favorisée. On remarque que la corrosion n'a lieu que pour un pH inférieur à 9,4. On a alors les demi-équations électroniques suivantes :



On a alors l'équation de réaction de corrosion du fer :



### B.2 Cinétique

Pour savoir si la réaction aura effectivement lieu il faut étudier les courbes i-E des espèces mis en jeu.

On remarque alors l'existence d'un potentiel mixte, synonyme de corrosion. Ce qui signifie que la corrosion aura effectivement lieu.

On peut le vérifier en plongeant une lame de fer dans une solution d'acide chlorhydrique à 2 mol/L.

Si on se place en milieu oxygéné, le couple  $O_2/H_2O$  apparaît. Le dioxygène étant un oxydant plus fort que l'eau, c'est lui qui réagira avec le fer et on verra un dégagement gazeux plus important sur le fer.

Si maintenant on met en contact cette plaque de fer avec du platine on voit que les bulles se forment sur le platine et non plus sur le fer.

## C Corrosion différentielle

On parle de corrosion différentielle lorsque la corrosion s'exerce de façon différente sur 2 endroits du métal et qu'il y a circulation d'un courant entre ces 2 zones.

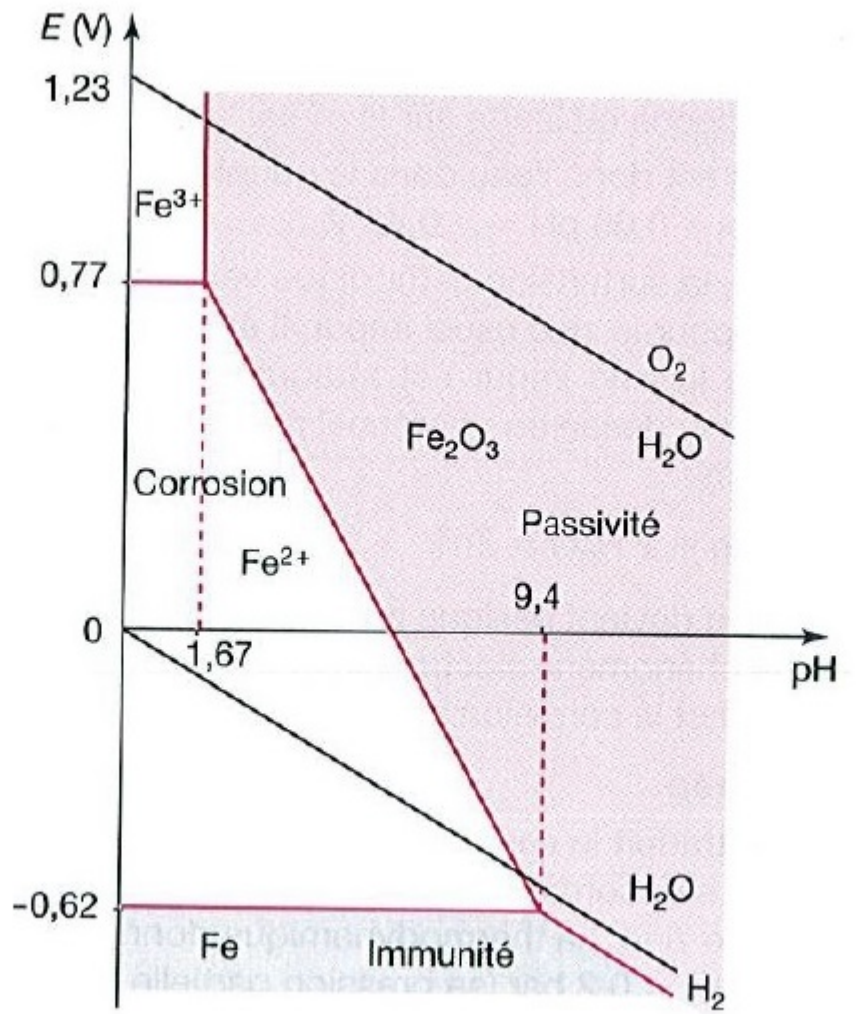


FIGURE 1: *Diagramme E-pH du fer*

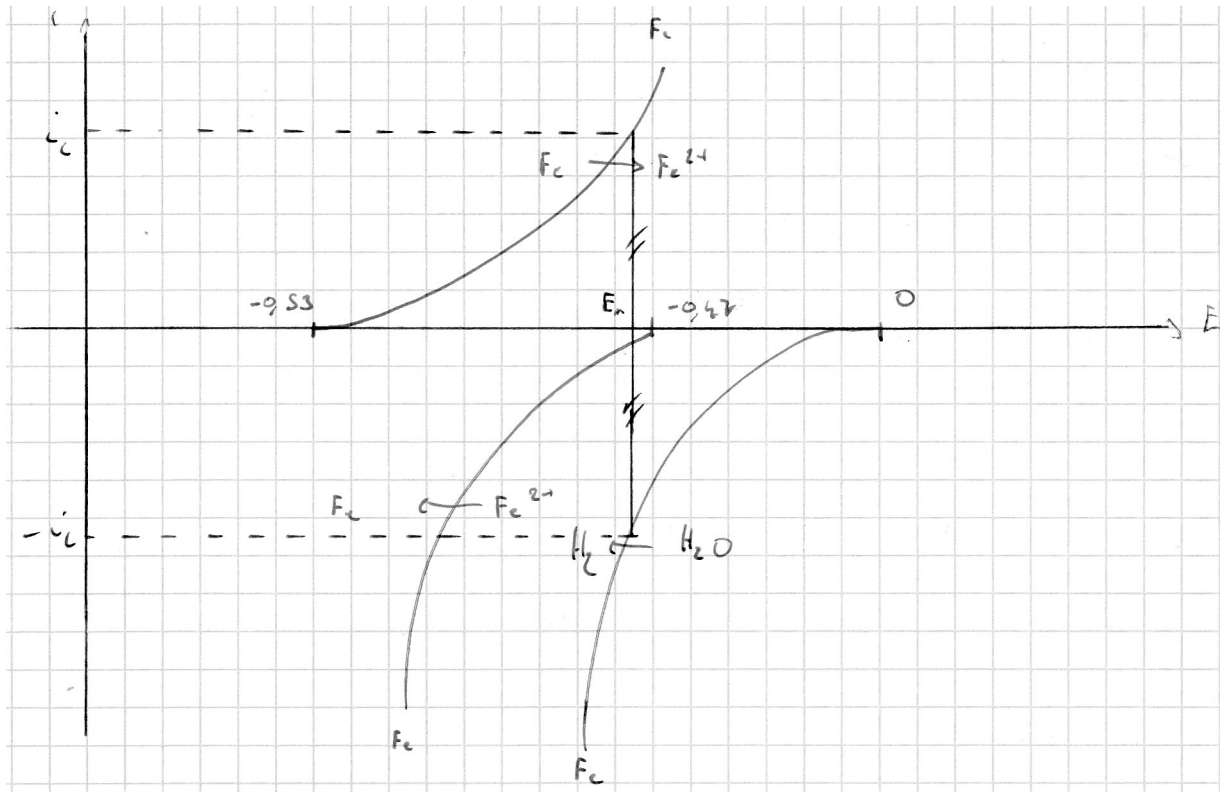


FIGURE 2: Courbes  $i$ - $E$  du fer et de l'eau sur fer.

### C.1 Hétérogénéité du métal

Introduisons une hétérogénéité en reliant la plaque de fer à une plaque de cuivre par un fil. On remarque alors que les bulles ne se forment plus sur le fer mais sur le cuivre. En faisant un test d'identification des ions Fer II, on remarque que c'est pourtant toujours le fer qui se corrode. Pour comprendre ce qu'il se passe traçons les courbes de réductions de l'eau sur le fer et le cuivre ainsi que les courbes d'oxydation de fer sur le fer et du cuivre sur le cuivre (figure 3).

On remarque que la différence de potentiel la plus importante se trouve entre la courbe d'oxydation du fer et la courbe de réduction de l'eau sur le cuivre ce qui explique la corrosion du fer et non du cuivre. On peut généraliser cette observation en disant que si deux métaux différents sont en contact, le métal corrodé sera le métal le moins noble, c'est à dire celui avec le potentiel le moins élevé.

En mesurant le courant qui circule entre ces deux métaux on peut en déduire l'épaisseur corrodé par an.

### C.2 Hétérogénéité du milieu

On parlera ici de la corrosion par aération différentielle, c'est à dire la corrosion lorsque il existe un gradient de concentration en dioxygène le long du métal.

On réalise une solution aqueuse de chlorure de sodium contenant du rouge de phénol et du ferricyanure de potassium. On dépose une goutte sur une plaque de fer décapée et au bout de quelque seconde on observe que le milieu de la goutte est devenu bleu (corrosion du fer) et que le contour est rouge (réduction du dioxygène). Ceci peut paraître troublant puisqu'il semble que le métal s'oxyde en un endroit où la quantité de dioxygène est la moins importante.

Ecrivons les potentiels de Nernst à  $\text{pH} = 0$  à l'état initial :

$$\text{à la surface : } E(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = E^0(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^0}\right)$$

$$\text{en profondeur : } E(\text{Fe}(\text{s})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = E^0(\text{Fe}(\text{s})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) - \frac{0,06}{2} \log([\text{Fe}^{2+}])$$

Pour qu'il y ait un retour à l'équilibre il faut que les potentiels soient égaux. Par conséquent il faut qu'il y ait formation d'ions Fer II et réduction du dioxygène d'après l'expression des potentiels. Ceci explique pourquoi les zones les moins aérées sont celles qui subissent le plus la corrosion.

## D Méthodes de protection

Maintenant qu'on a bien décrit le phénomène de corrosion, voyons comment on peut s'en protéger.

### D.1 Revêtement

Une manière évidente de protéger un métal de la corrosion serait de le recouvrir avec une espèce qui ne s'oxyde pas. Par exemple les grillages en fer sont recouvert d'un polymère, ou bien certains monuments comme les ponts ou encore la tour Eiffel sont recouvert d'une peinture contenant du minium  $Pb_3O_4$ . L'inconvénient de cette méthode est que la moindre rayure va découvrir le métal et sa corrosion va pouvoir commencer.

### D.2 Protection électrochimique

On peut également relier le métal à protéger à un générateur de tension pour forcer le métal à rester dans sa zone d'immunité ou de passivation.

### D.3 Anode sacrificielle

Enfin on peut relier le métal à protéger à un métal moins noble qui servira d'anode et qui par conséquent va subir la corrosion à la place du métal « utile ». On retrouve cette méthode de protection dans la statue de la liberté ou encore sur les coques de bateaux.

## Conclusion

On a vu au cours de cette leçon les différentes formes de corrosion humide qu'il existe et l'utilité des diagrammes E-pH et des courbes i-E pour décrire ce phénomène. On a également pu voir comment protéger un métal de la corrosion et notamment le fer qui est un métal très utilisé dans l'industrie est très sensible à la corrosion.

## Bibliographie

[1] Chimie : MP-MP\*, S. Olivier et K. Lewis, Lavoisier

[2] L'oxydoréduction : concepts et expériences, J. Sarrazin, Ellipses