

# Corrosion humide des métaux

Niveau : CPGE

Prérequis : oxydoréduction, diagrammes E-pH, courbes i-E, pile et électrolyse

## Introduction

Les métaux représentent une catégorie de matériaux irremplaçables pour leur propriétés physiques particulières (conductions électrique et 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. Le coût des dégradations provoquées par la corrosion électrochimique s'élève à des dizaines de milliards d'euros par an à l'échelle de la planète, c'est par conséquent un objectif prioritaire que de lutter contre ce processus naturel. Dans cette leçon nous verrons d'où vient et comment fonctionne la corrosion humide des métaux.

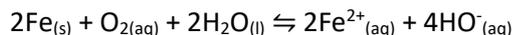
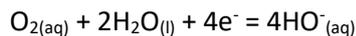
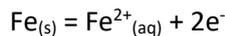


# I Le phénomène de corrosion

## 1) Définition

La corrosion est le phénomène électrochimique par lequel métaux et alliages s'oxydent sous l'effet de leur environnement. Les phénomènes de corrosion sont importants pour un grand nombre de métaux placés au contact de solutions aqueuses, on parle alors de corrosion humide.

Ex : corrosion du fer avec le dioxygène dissous dans l'eau :



La corrosion peut se faire de deux façons :

- En présence d'humidité, à température ambiante, où une fine pellicule d'eau recouvre le métal : corrosion humide comme vue précédemment.
- En atmosphère sèche, en présence de dioxygène ou de n'importe quel autre oxydant : l'étude de la corrosion se fait alors à l'aide des diagrammes d'Ellingham, on parle de corrosion sèche.

Divers facteurs influencent cette corrosion : des facteurs externes (air, eau liquide ou vapeur, présence d'ions dans l'eau...) et internes (hétérogénéités de surface, de composition...). Le dioxygène dissous et l'eau sont les deux principaux agents oxydants. D'autres oxydants peuvent corroder les métaux : cations métalliques oxydants tels que  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Sn}^{4+}$  ; anions oxydants tels que  $\text{MnO}_4^{-}$ ,  $\text{ClO}^{-}$  ou  $\text{NO}_3^{-}$  ; gaz oxydants dissous tels que  $\text{Cl}_2$  ou  $\text{SO}_3$ .

## 2) Étude thermodynamique

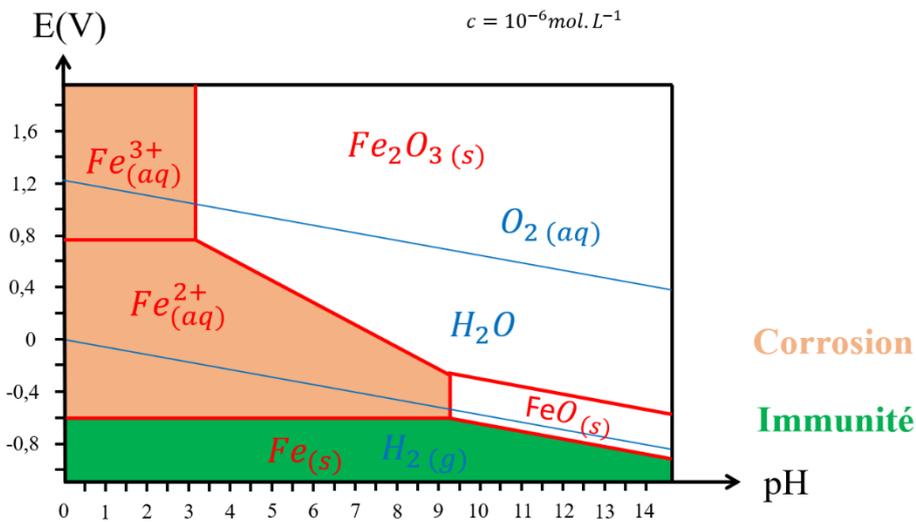
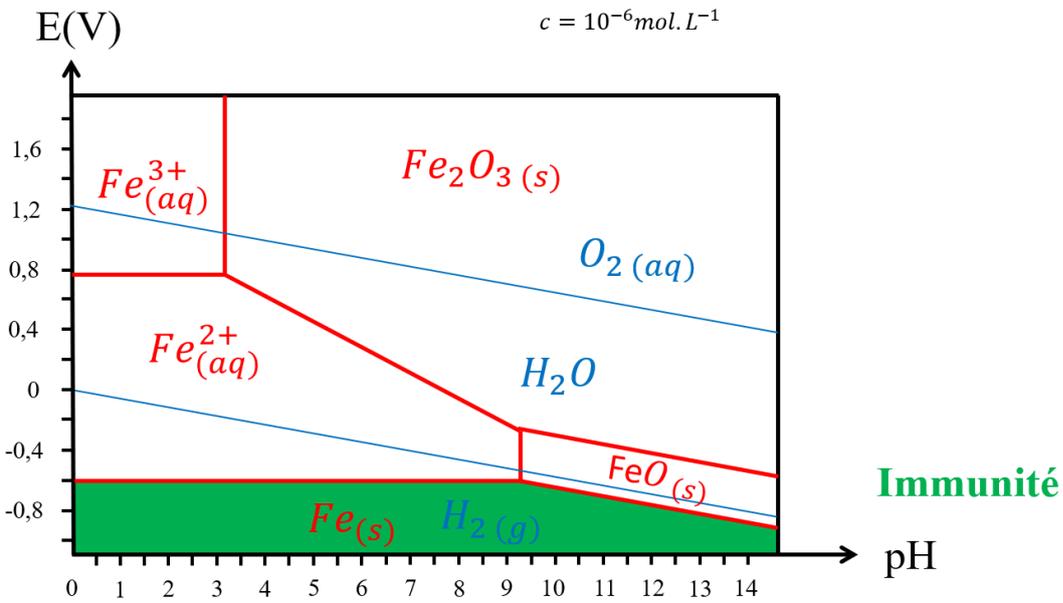
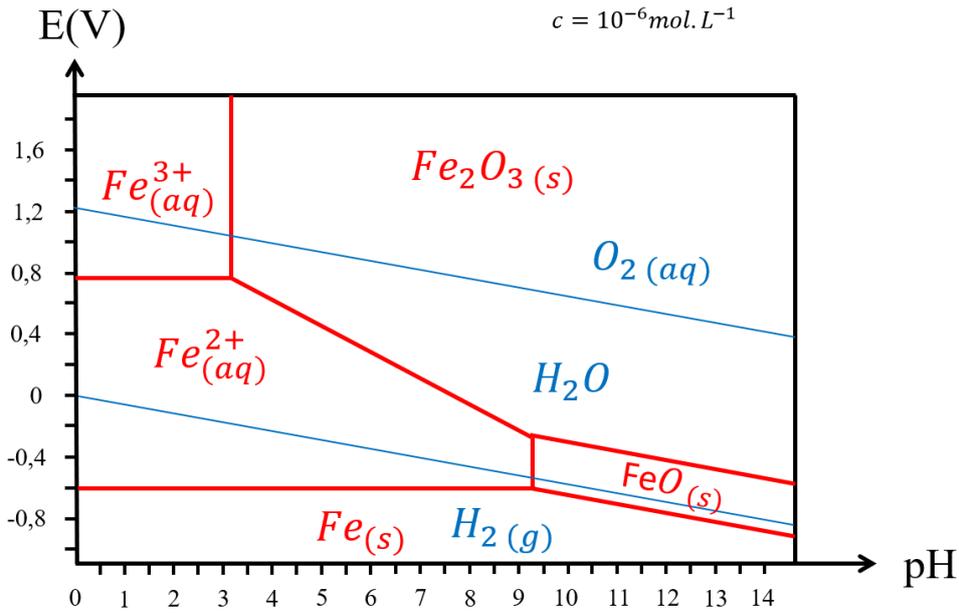
On reprend l'exemple précédent :  $2\text{Fe}_{(s)} + \text{O}_{2(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 4\text{HO}^{-}_{(aq)}$

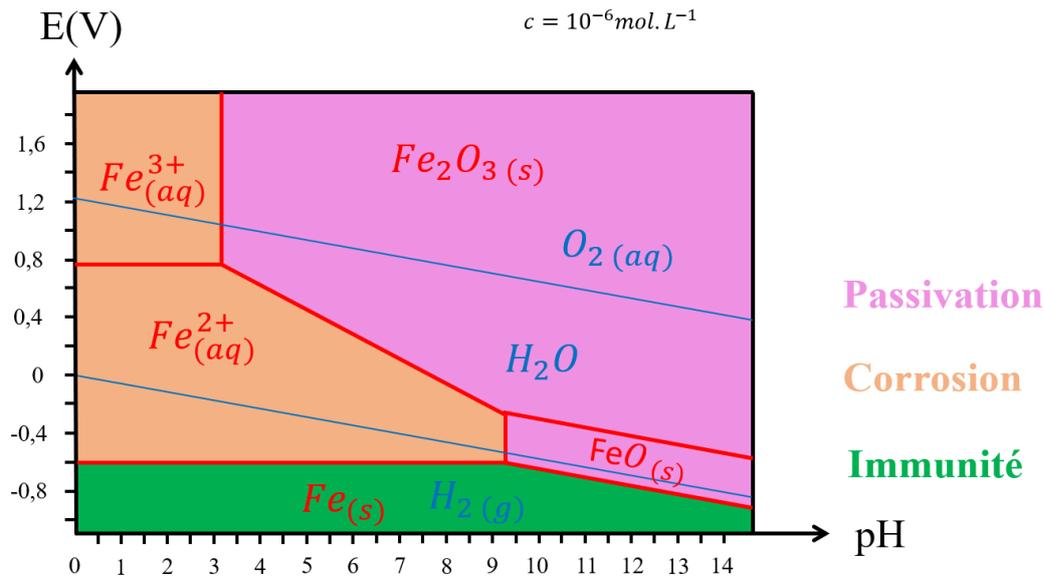
En écrivant la loi de Nernst pour chaque couple mis en jeu, et en vertu de l'égalité des potentiels dans la solution, on obtient l'expression de la constante d'équilibre  $K^{\circ}$  :

$$K^{\circ}(25^{\circ}\text{C}) = 10^{\frac{E^{\circ}_{Ox} - E^{\circ}_{Red}}{0,06}} = 10^{\frac{E^{\circ}(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) - E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})}{0,06}}$$

Le quotient réactionnel s'écrit :  $Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{HO}^{-}]^4}{[\text{O}_2] \text{C}^{05}}$

On superpose les diagrammes E-pH de l'eau et du fer, avec une concentration de tracé  $c_{\text{tracé}} = 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> (on s'accorde pour dire qu'un métal subit un processus de corrosion à partir du moment où il donne naissance à des substances solubles en concentration supérieure à  $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>), et on obtient :





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.

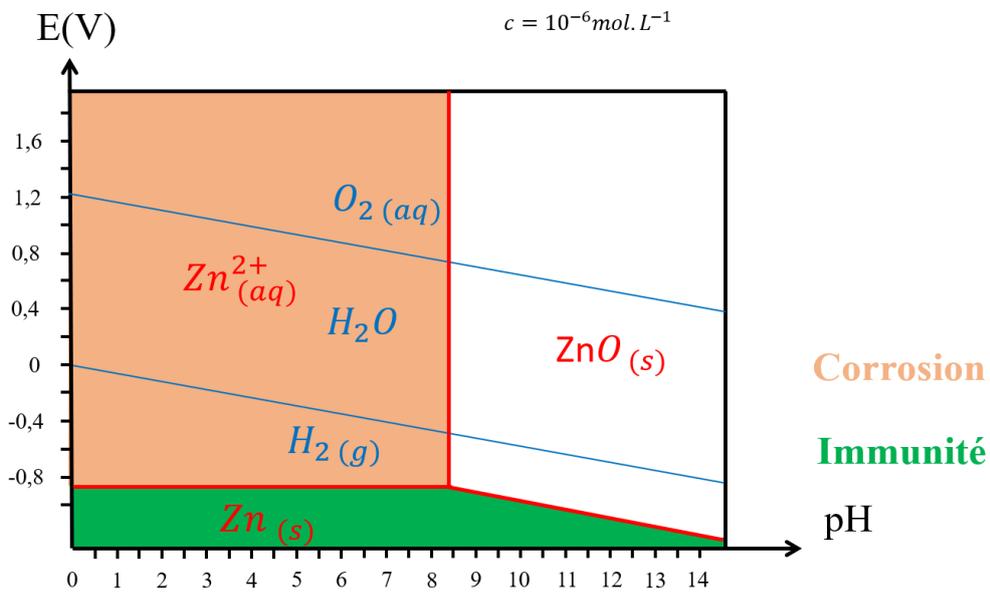
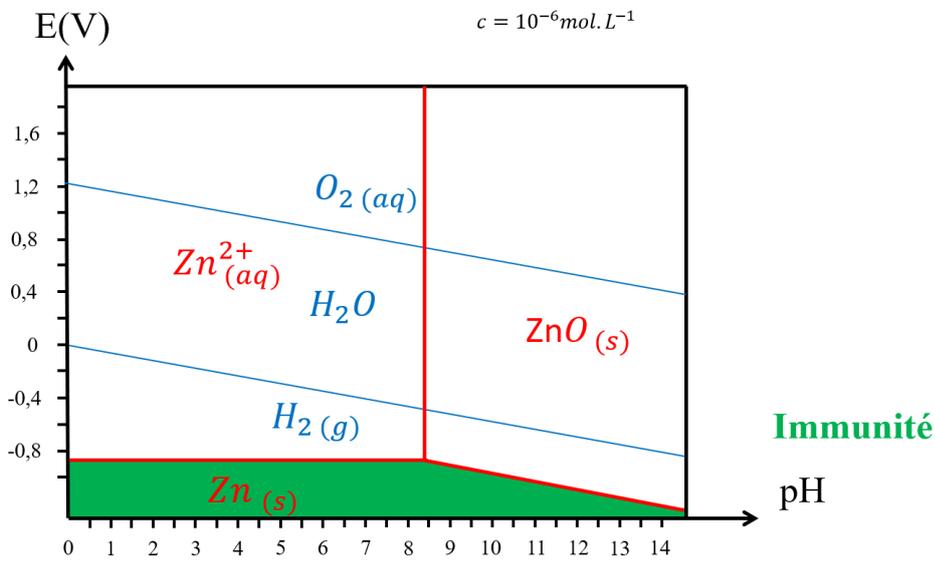
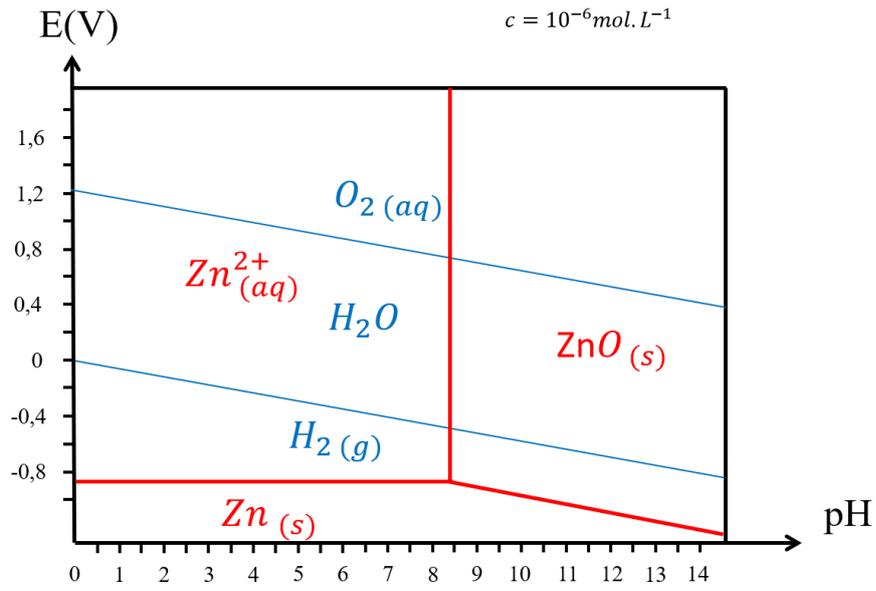
Les zones du diagramme E-pH sont les zones de corrosion, immunité et passivation. La zone d'immunité correspond à l'absence d'attaque du métal, la zone de corrosion correspond au domaine de stabilité d'un ion soluble issu du métal, et la zone de passivation correspond au domaine d'existence d'oxydes/hydroxydes solides. Dans la zone de passivation, le métal a subi une première corrosion et s'est recouvert d'une couche d'oxyde/hydroxyde solide adhérente et éventuellement imperméable qui évite au métal tout contact avec le milieu corrosif extérieur. C'est un phénomène sur lequel nous reviendrons par la suite.

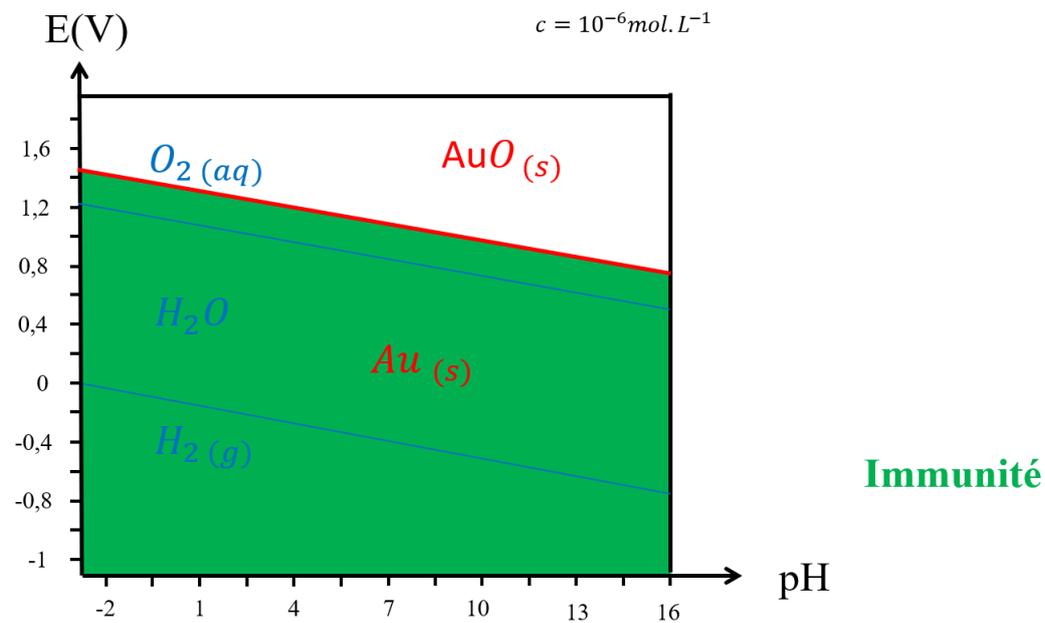
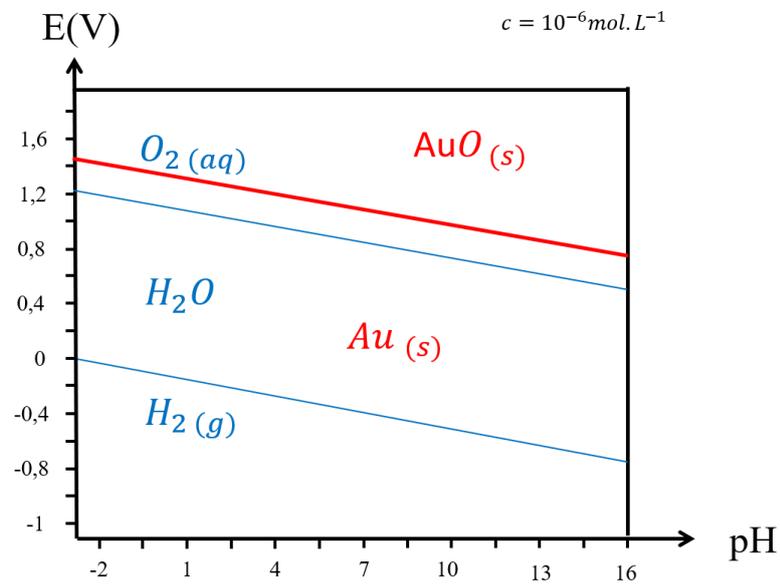
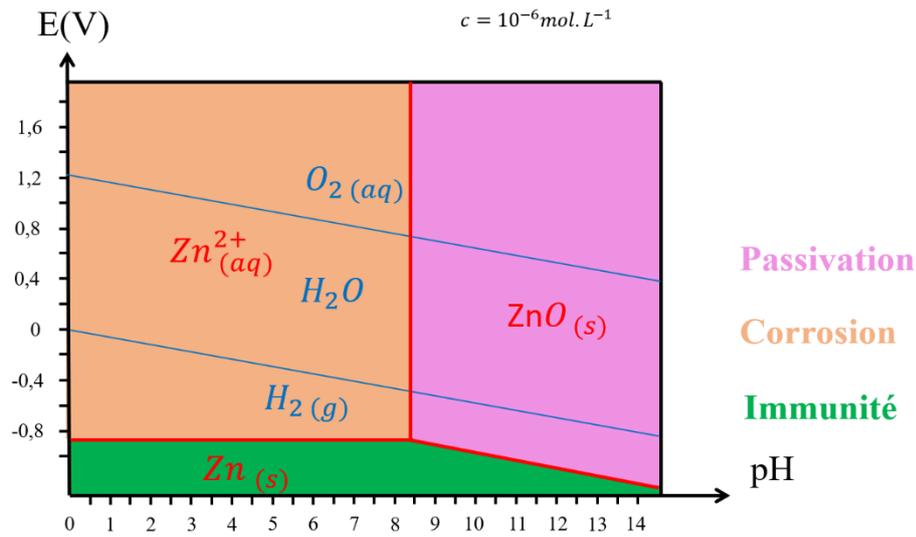
Le diagramme permet d'indiquer qu'en milieu acide, une électrode de fer peut subir un phénomène de corrosion, selon :  $\text{Fe}_{(s)} + 2\text{H}^+_{(aq)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_{2(g)}$

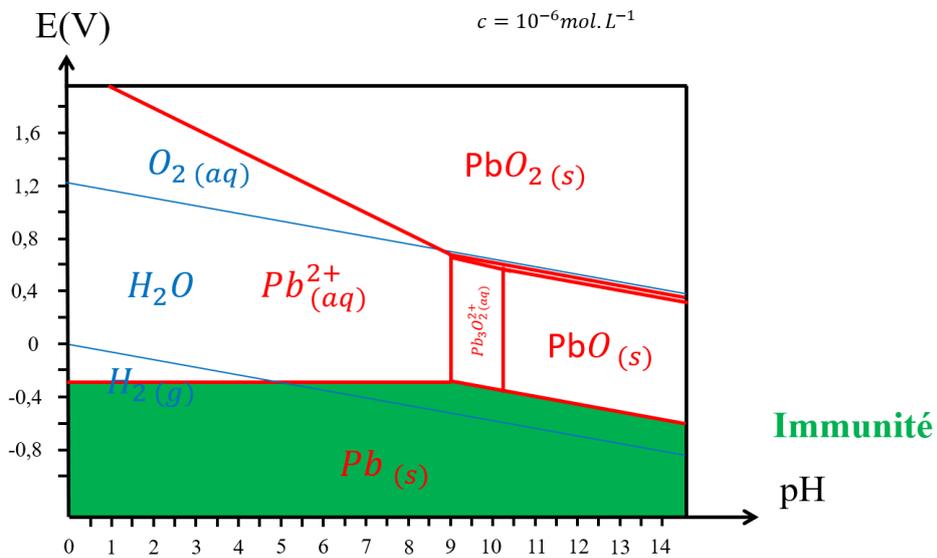
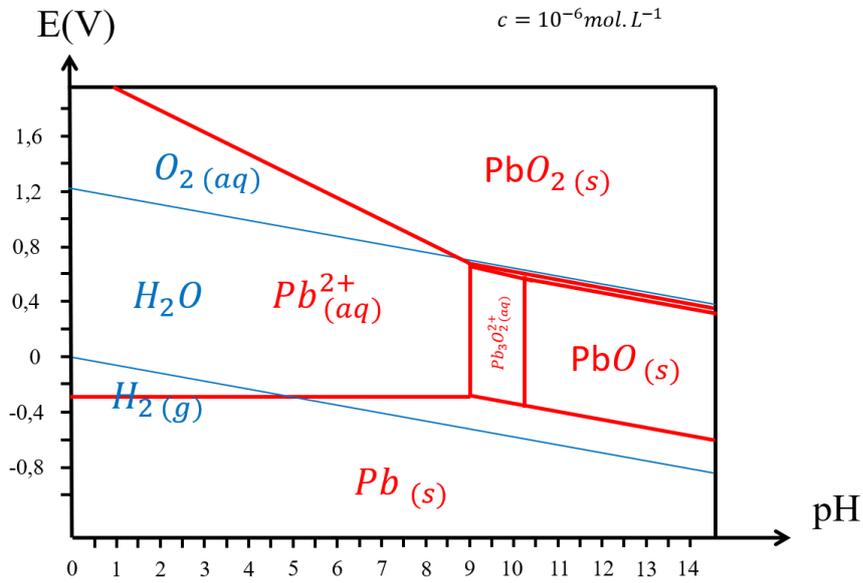
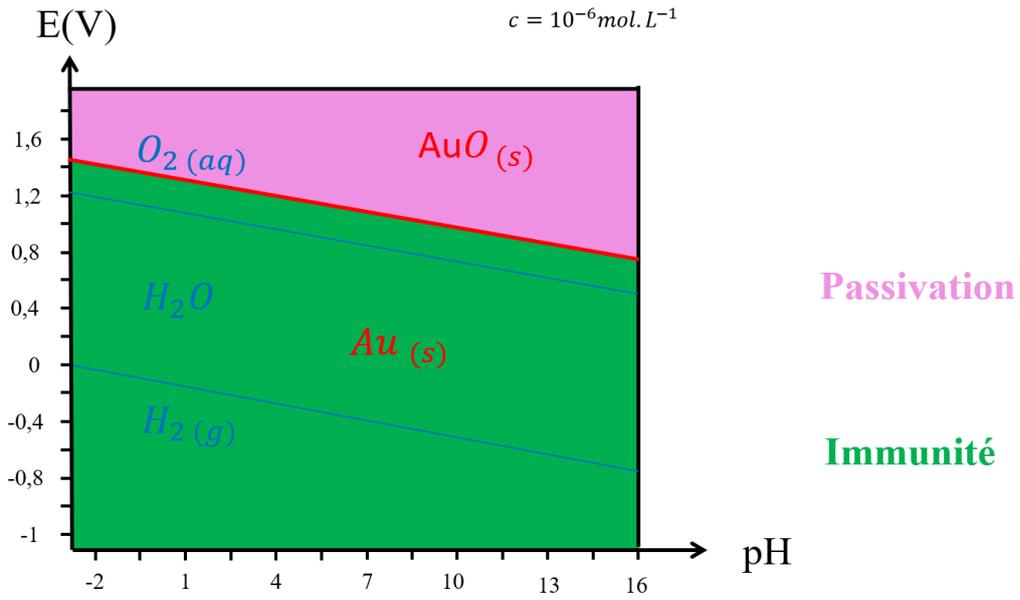
Dans le cas d'une solution dite aérée, il existe du dioxygène dissous en solution. Le diagramme E-pH montre que le dioxygène peut aussi oxyder le fer. La contribution du dioxygène est généralement moins importante (en milieu acide) que celle de l'eau (la concentration en dioxygène dissous est de l'ordre de  $9 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ).

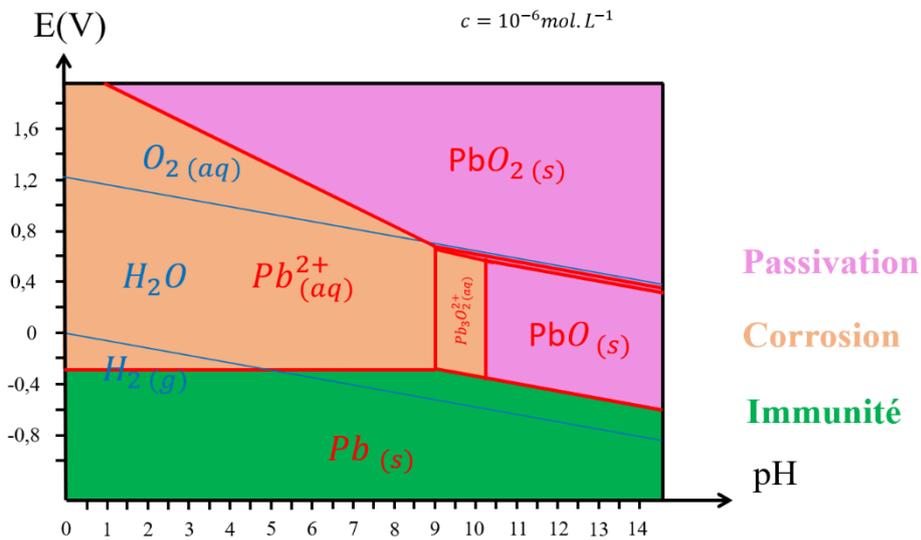
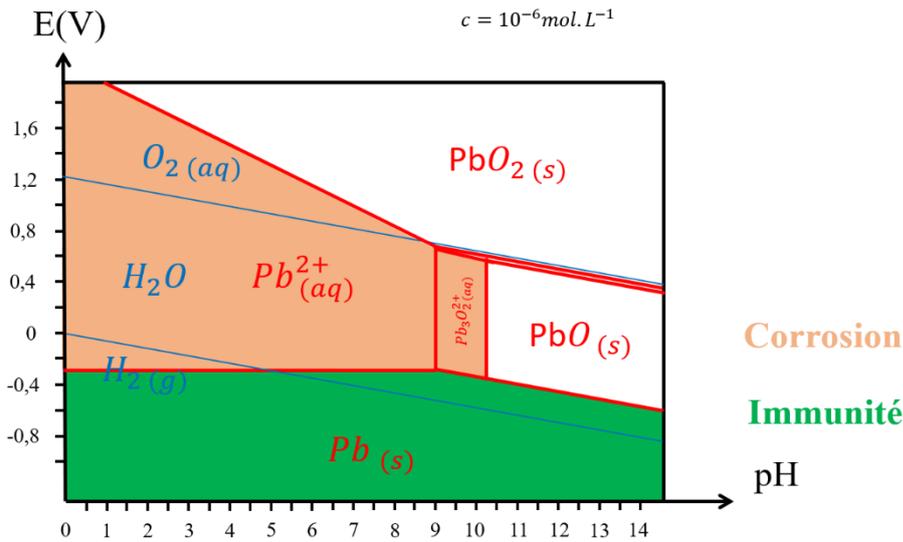
Expérience : on met une lame de fer dans une solution de HCl à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  : rien ne se passe. On ajoute une lame de zinc : toujours rien. On relie les deux plaques avec un fil électrique : on a un dégagement gazeux au niveau de la plaque de fer et oxydation du zinc. Le zinc est attaqué et le fer est protégé lors de la mise en contact.

Autres exemples de diagrammes E-pH :









Expérience : Pb solide dans une solution de HCl à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$

On remarque sur le diagramme E-pH du plomb qu'à  $\text{pH}=1$  les domaines de l'eau et du plomb sont disjoints, on s'attend donc à une corrosion du plomb et un dégagement de  $\text{H}_{2(g)}$ . L'expérience (Pb<sub>(s)</sub> dans HCl à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) nous montre le contraire : il y a immunité cinétique.

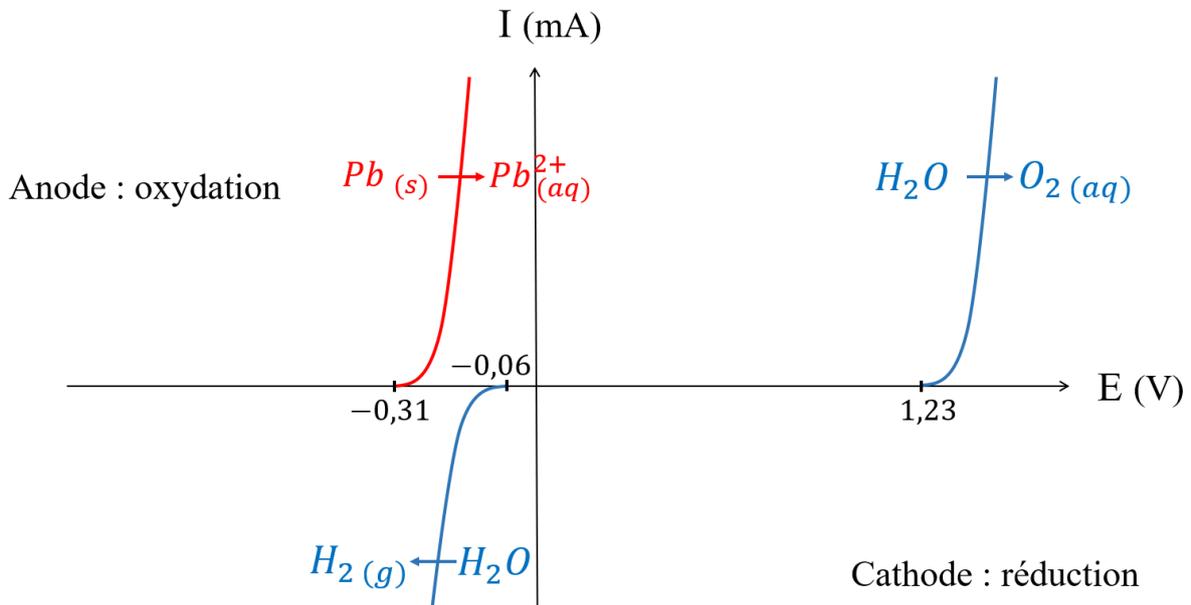
### 3) Étude cinétique

$$E(\text{Pb}_{(aq)}^{2+}/\text{Pb}_{(s)}) = E^\circ(\text{Pb}_{(aq)}^{2+}/\text{Pb}_{(s)}) + \frac{0.06}{2} \log \left( \frac{[\text{Pb}_{(aq)}^{2+}]}{C^\circ} \right)$$

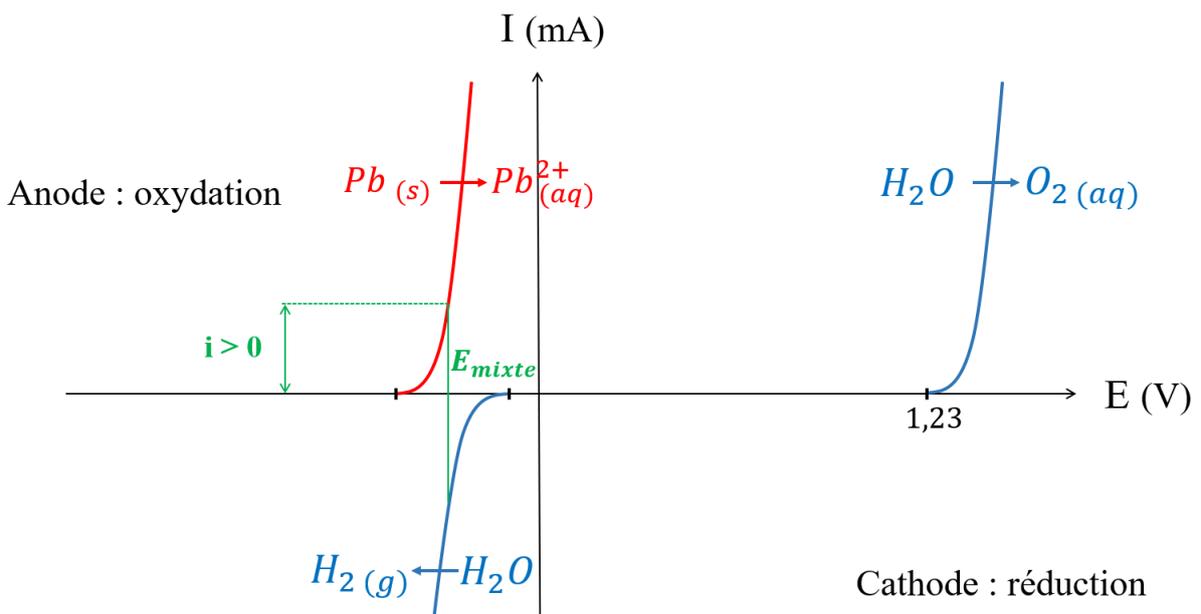
$$E(\text{Pb}_{(aq)}^{2+}/\text{Pb}_{(s)}) = -0.13 - \frac{0.36}{2} = -0.31 \text{ V}$$

$$E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(g)}) = E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(g)}) + \frac{0.06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+_{(aq)}]^2 P^{o_2}}{C^{o_2} P(\text{H}_{2(g)})^2} \right)$$

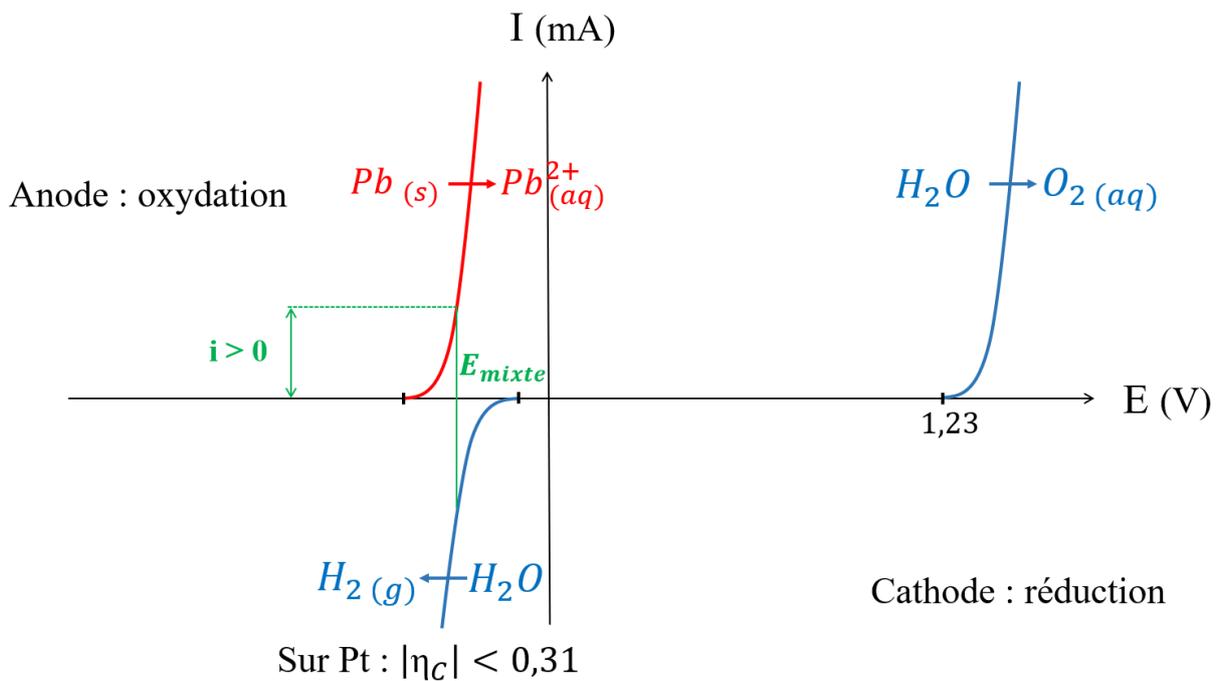
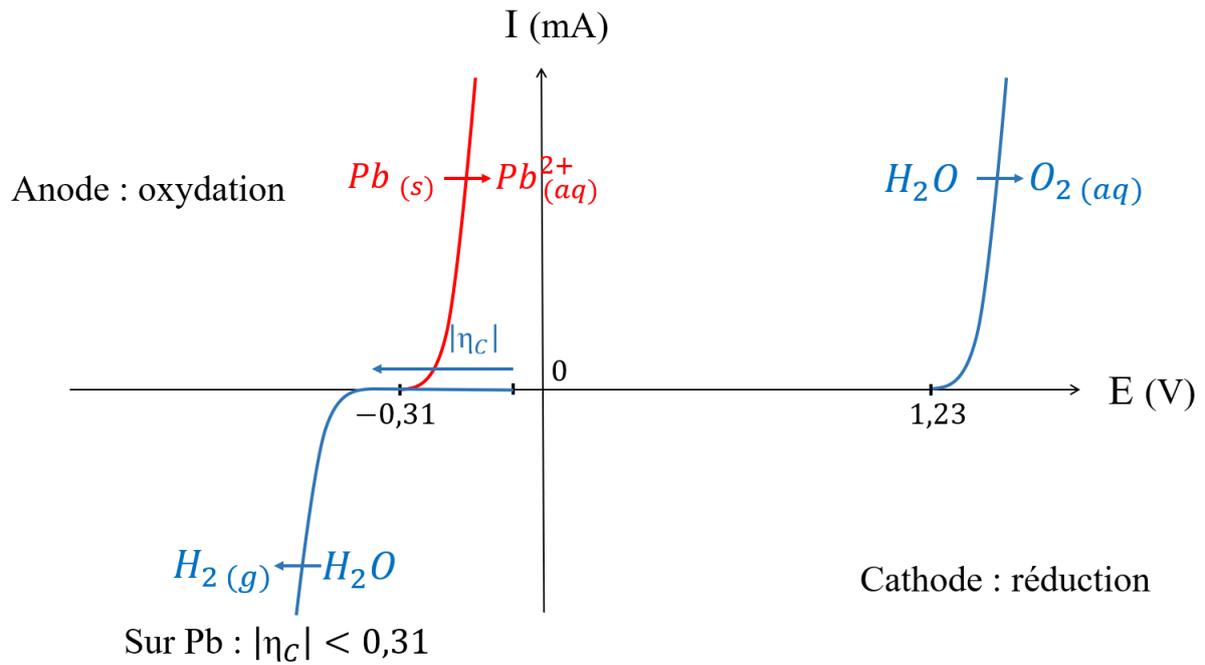
$$E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(g)}) = -0.06 \text{ pH sous 1 bar}$$



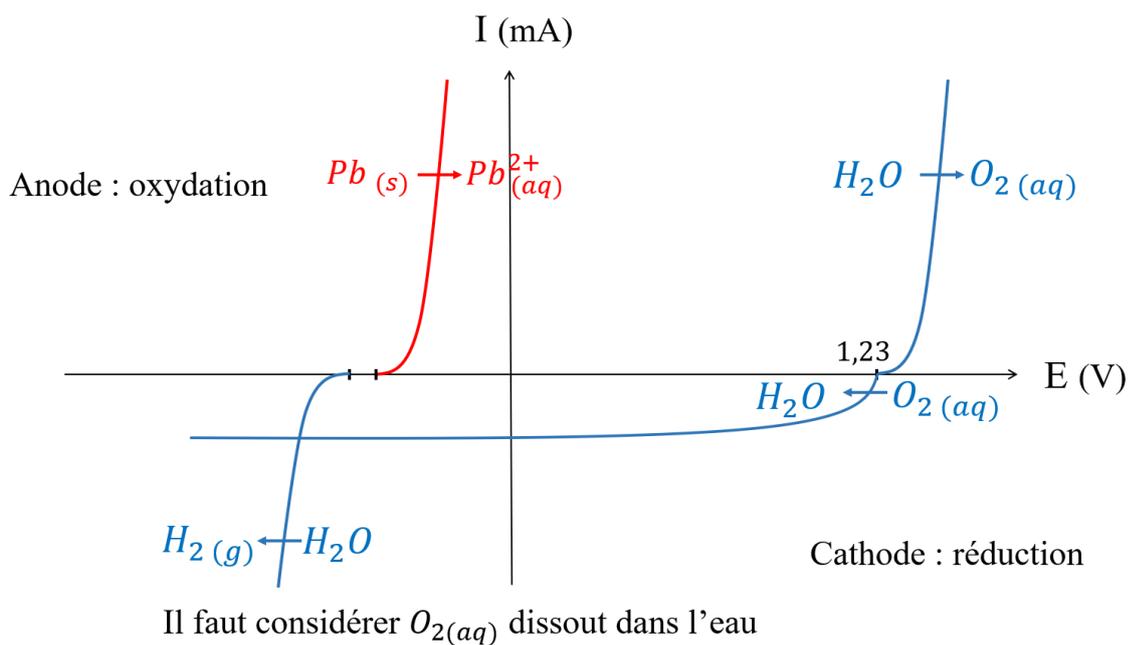
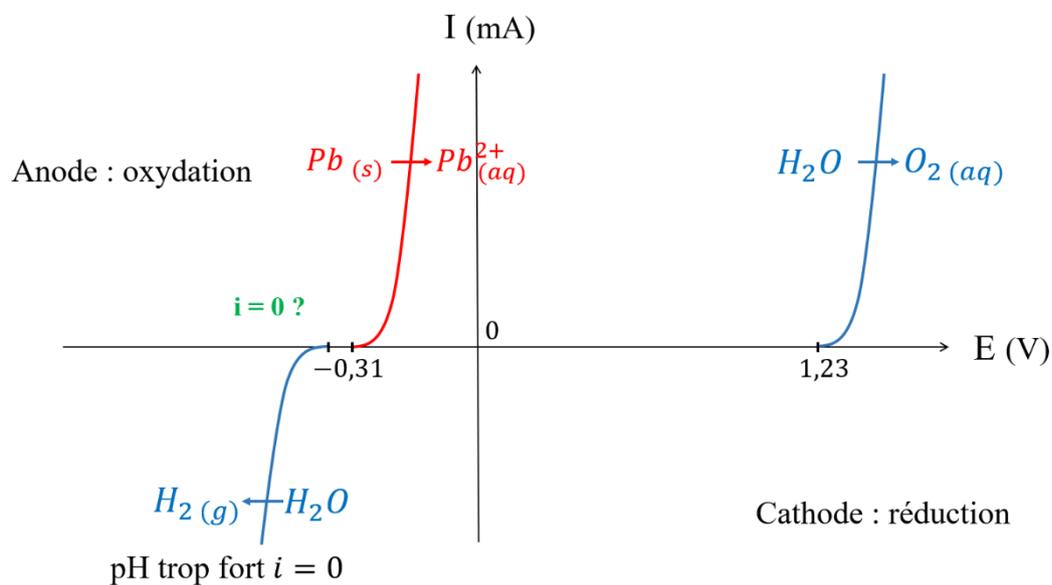
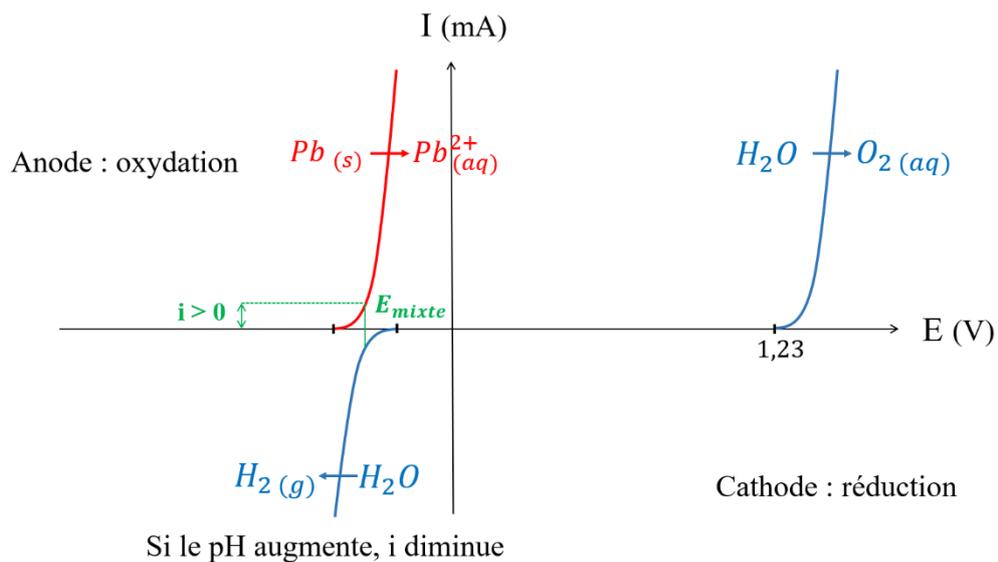
On s'attendait à cette courbe d'après les potentiels de Nernst à pH = 1, donc à l'existence d'un potentiel mixte et d'un courant non nul. Le potentiel mixte correspond à la situation d'une électrode (type électrode en fer) laissée dans une solution aqueuse. L'intensité anodique est appelée intensité de corrosion, sa valeur est directement corrélée à la vitesse de dégradation du métal.

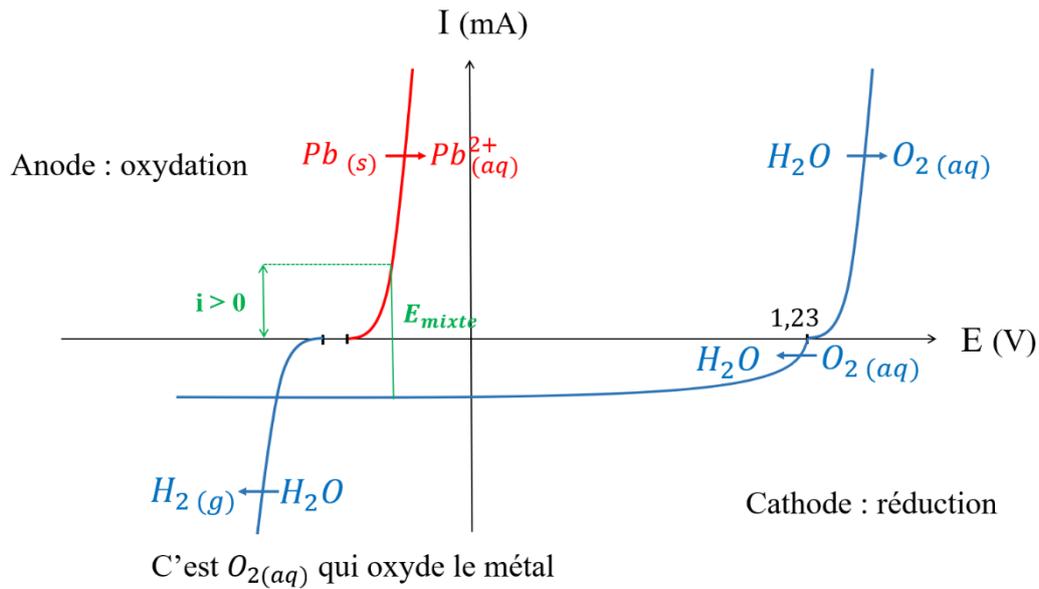


L'expérience nous suggère que la surtension sur le couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  est inférieure à  $-0.31$  V et donc qu'il y a immunité cinétique. Si l'on touche le plomb avec du platine la surtension semble se rapprocher de 0 puisque des bulles de  $\text{H}_{2(g)}$  apparaissent.

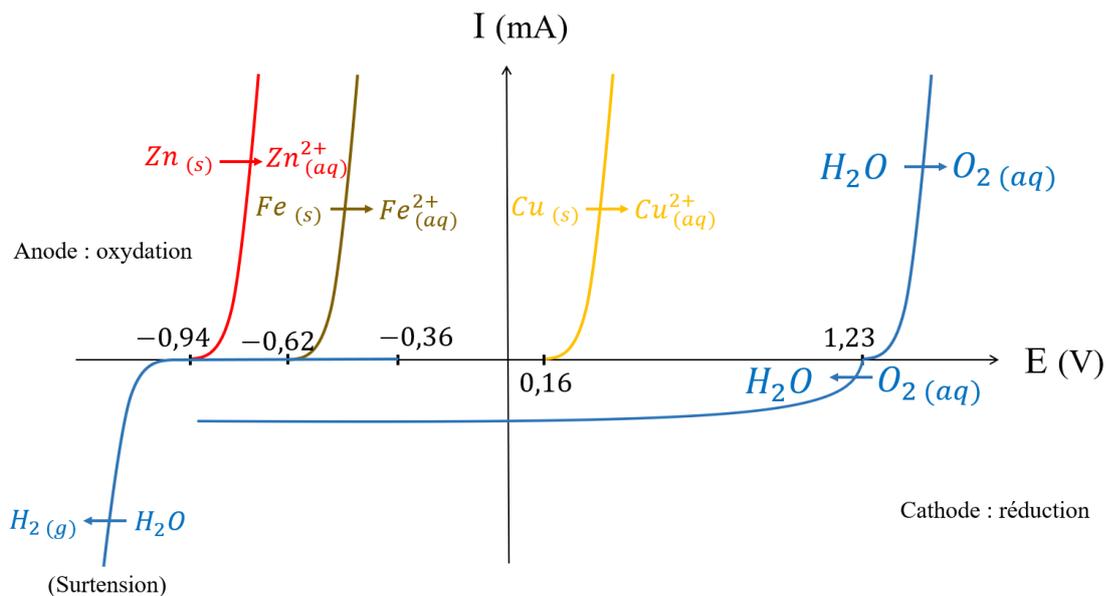


Avec les courbes  $i$ - $E$  on peut également étudier l'influence du pH sur la corrosion : le pH modifie directement le potentiel de Nernst du couple  $H_2O/H_2$ . Ainsi pour des pH faibles l'eau sera l'oxydant, alors que pour des pH élevés c'est l'oxygène dissous qui semble devenir prépondérant. Les 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 premier, une pièce constituée de fer et de cuivre verra sa partie en fer rongée en premier.



Il apparaît sur la pièce une anode et une cathode (nécessairement au même potentiel dans la mesure où les métaux sont en contact électrique). Le métal constituant l'anode se corrode tandis que l'on observe une réduction sur le métal constituant la cathode.

Considérons une pièce constituée de cuivre et de fer, plongée dans un milieu aqueux (l'oxydant est l'eau, il n'y a pas de dioxygène dissous, la solution est dite désaérée). On repère le potentiel mixte (potentiel de corrosion) : le fer se corrode (anode) et la réduction de l'eau a lieu à la surface du cuivre (cathode). L'intensité de corrosion est corrélée à la vitesse du processus de dégradation de l'électrode en fer. On note qu'elle est bien supérieure au cas d'une pièce en fer seul.

Pour une pièce de fer et de zinc, plongée dans le même milieu, on observe la corrosion du zinc (anode) et la réduction de l'eau à la surface du fer (cathode). L'intensité de corrosion est corrélée à la vitesse du processus de dégradation de l'électrode de zinc.

C'est ce qu'on appelle la corrosion galvanique, la pièce n'est ici pas corrodée de façon homogène sur toute sa surface. Nous allons maintenant voir différentes formes de corrosion.

## II Formes de corrosion

### 1) Corrosion uniforme

La corrosion uniforme est rencontrée lorsque l'intégralité d'une pièce métallique est corrodée de façon homogène sur toute sa surface. Il s'agit d'une situation plutôt rare, mais rencontrée notamment dans le cas de métaux immergés en solution acide. La réaction engagée est un transfert direct des électrons du réducteur (métal) vers l'oxydant (eau ou dioxygène dissous). Elle se traduit par la diminution d'épaisseur de la pièce métallique (si les produits de corrosion sont solubles), ou par un dépôt uniforme. On observe expérimentalement des facteurs aggravant la corrosion : en particulier l'existence de milieux à forte teneur ionique ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ...) ainsi que la présence de micro-organismes.

Dans le cadre de la corrosion uniforme, il n'y a pas de circulation d'électrons dans la pièce métallique : l'échange d'électrons a lieu à la surface du métal.

### 2) Corrosion différentielle

La corrosion différentielle est beaucoup plus répandue. Elle est mise en jeu dans le cas d'un milieu corrosif inhomogène (gradient de température ou de concentration en espèce oxydante par exemple) ou dans le cas d'une pièce métallique inhomogène. L'observation montre que seules certaines zones de la pièce sont oxydées (on parle de zones anodiques dans la mesure où on y observe l'oxydation du métal) tandis qu'il existe à la surface du métal des zones cathodiques correspondant à la réaction des agents oxydants. Un transfert indirect des électrons a lieu du réducteur vers l'oxydant : il existe aussi une circulation des électrons dans la pièce métallique, entre les zones de réduction des agents oxydants et les zones d'oxydation du métal.

Pour une pièce métallique constituée par deux métaux différents en contact, on parle de corrosion galvanique (ce qu'on a vu précédemment) : il se forme une pile de corrosion.

Expérience : aération différentielle

### Produits et matériel

- solution aqueuse de chlorure de sodium à 3% ; solution éthanolique de phénolphtaléine à 1% ; solution aqueuse de ferricyanure de potassium à 1%.
- clous en fer ; agar-agar.
- boîtes de Pétri (6 à 8 cm de diamètre).

### Mode opératoire

On nettoie deux clous, comme indiqué au chapitre 1, § E1.1. L'un des clous est placé au fond d'une boîte de Pétri. L'autre clou est tordu plusieurs fois au même endroit, puis déposé au fond d'une boîte de Pétri.

On prépare par ailleurs un gel d'agar-agar de la façon suivante : on porte à ébullition 100 cm<sup>3</sup> de la solution de chlorure de sodium et on ajoute 3 g d'agar-agar en poursuivant l'ébullition pendant une dizaine de minutes, sous agitation vigoureuse. Puis on ajoute 1 cm<sup>3</sup> de la solution de phénolphtaléine et 2 cm<sup>3</sup> de la solution de ferricyanure.

Laisser refroidir. Quand le gel commence à prendre, verser le mélange dans les boîtes de Pétri de façon à ce que chaque clou soit entièrement recouvert (utiliser le gel restant pour les expériences E5.2/6, E5.2/10 et E5.2/11). Après refroidissement, chaque clou est ainsi enfermé dans un gel et l'ensemble est aisément manipulable. Après quelques heures (expériences à préparer la veille du jour de la démonstration), on observe :

a) une coloration bleue à la pointe et à la tête du clou et, pour le clou qui a été tordu, aux endroits où il a été tordu et où les pinces ont été placées pour le tordre.

b) une coloration rose le long des autres parties du clou.

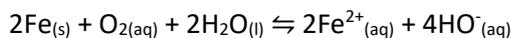
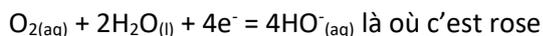
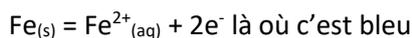
L'expérience est présentable pendant plusieurs jours car la diffusion dans le gel est relativement lente (cf. figure E5.14).



Figure E5.14

Rôle de la phénolphtaléine : identifie la réduction de  $O_{2(aq)}$  en  $HO^-$  en devenant rose en milieu basique.

Rôle du ferricyanure de potassium : forme un sel bleu (bleu de Turnbull) en présence de  $Fe^{2+}_{(aq)}$ . Sur l'expérience on identifie donc aisément les deux demi-équations :



Dans le domaine de l'automobile cette corrosion est nommée corrosion caverneuse 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.

## III Protection contre la corrosion

### 1) Passivation

Avec les diagrammes E-pH on avait déjà identifier un domaine de passivation qui est une protection naturelle. Le métal se recouvre d'une couche d'oxyde. Si cette couche est imperméable et adhérente à la surface du métal, la protection est efficace. Le métal est dit passivé. Ex : tour Eiffel



### Expérience : courbe i-E d'une électrode de fer

#### 268 Des expériences de la famille Réd-Ox

<b>3 D.15</b>		<b>Potentiel de FLADE du fer</b>	
<b>Durée :</b>		<b>Bibliographie :</b>	
Préparation	20 min	[43] [90] [97]	
Manipulation	10 min		
<b>Prérequis</b>	<b>Objectifs</b>	<b>Thème d'enseignement</b>	
Savoir : - reconnaître des électrodes ; - utiliser un potentiostat.	- Mettre en évidence la passivation anodique et le potentiel de FLADE du fer.	- Courbes $i = f(V)$ - Électrolyse - Passivation d'un métal	
<b>Matériel</b>	<b>Réactifs</b>		
électrode de référence au calomel 1 lame de zinc clou « époiné » inséré dans un bouchon (voir compléments pratiques) bêcher de 200 mL potentiostat, interface et logiciel ad hoc pH-mètre et électrodes (éventuellement)	KNO <sub>3</sub> , solution à 1 mol·L <sup>-1</sup> , 100 mL HNO <sub>3</sub> , solution à ~ 6 mol·L <sup>-1</sup> , 2 ou 3 gouttes,		
<b>Principe</b>			
Pour enregistrer la branche anodique de la courbe de polarisation du fer, on mesure la différence de potentiel entre l'électrode au calomel et l'électrode de travail que constitue le clou et le courant qui traverse la contre-électrode lorsqu'on fait varier la tension délivrée par le potentiostat.			
<b>Mode opératoire</b>			
<b>a) Montage utilisant le potentiostat Helto® (voir photo p. 261) </b>			
Verser 100 mL de solution de nitrate de potassium (électrolyte support) dans le bêcher. Ajuster le pH vers 2,5 avec 2 ou 3 gouttes de solution à 6 mol·L <sup>-1</sup> d'acide nitrique.			
Introduire les électrodes et les relier aux bornes « sorties enregistreur » comme décrit par la fiche 3 D.13, p. 258.			
<b>b) Relevé des couples de valeurs <math>i_A</math> et <math>V_A</math> </b>			
Placer le commutateur de gamme en position « mV - ». Afficher $V \approx -0,5$ V à l'aide du potentiomètre de réglage puis augmenter progressivement la tension entre électrode de travail et de référence à l'aide du même potentiomètre afin de décrire la branche anodique. Ne pas oublier de basculer en position « mV + » dès que $V = 0$ V.			
Relever les valeurs du courant ( $i_A$ ) et des différences de potentiel ( $V_A$ ) entre l'anode et l'électrode de référence.			
Relever ensuite les valeurs du courant ( $i_A$ ) et des différences de potentiel ( $V_A$ ) en revenant à la position de départ.			
<b>c) Tracé des courbes</b>			
Sur un même graphique, tracer les courbes $i_A = f(V_A)$ à la montée et à la descente.			

Utiliser le système de potentiostat avec acquisition sur LatisPro. Attention à bien décaper le clou et à ne mettre que la pointe du clou de fer en contact avec la solution.

On visualise bien l'oxydation de Fe en Fe<sup>2+</sup>, puis chute brutale de i, on a la zone de passivation du fer. On visualise les murs du solvant. Le clou se recouvre de rouille.

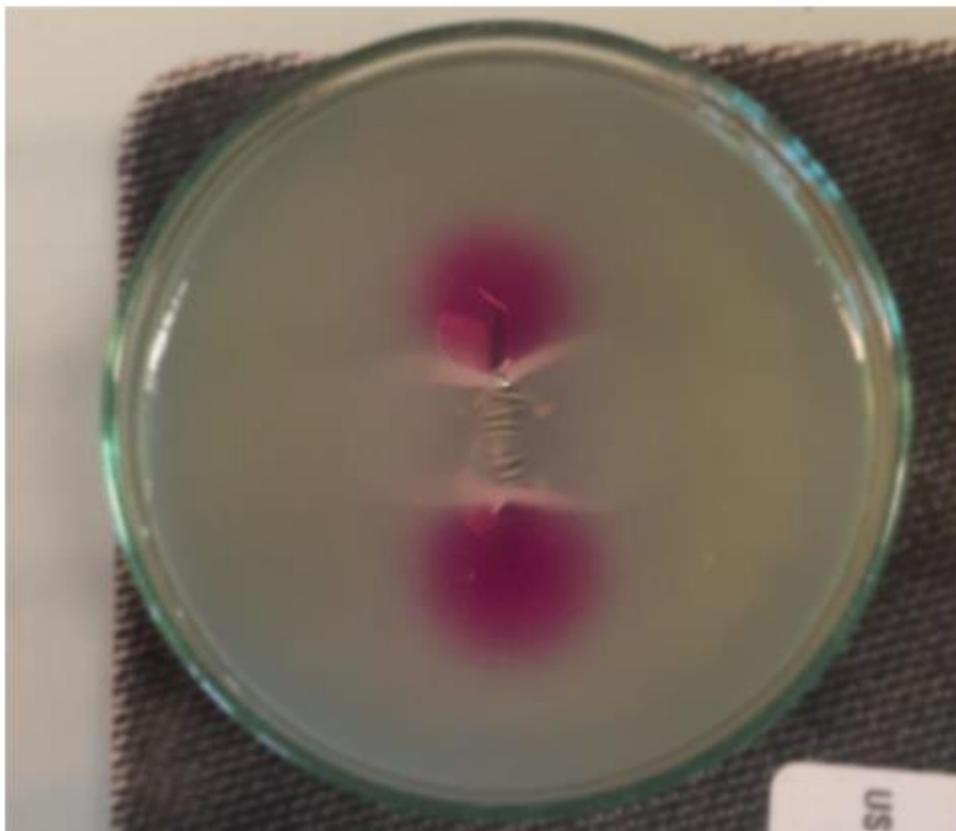
La formation de la rouille est un phénomène de passivation, mais la rouille est friable, ce n'est donc pas une bonne protection. La passivation peut protéger certains métaux mais elle n'est absolument pas efficace dans le cas du fer, il faut donc employer d'autres méthodes de protection.

## 2) Anode sacrificielle

L'idée est d'associer le métal à protéger à un métal plus réducteur qui s'oxyde à la place du métal à protéger. Comme on l'a vu avec une pièce métallique constituée de fer et de zinc, c'est le zinc qui est attaqué : le fer est donc protégé mais le prix à payer est la dégradation de l'électrode de zinc. On parle d'anode sacrificielle.

Expérience : clou dans l'agar-agar

Attention à bien décaper les clous et lancer tout de suite le chauffage pour faire la solution. La coloration rose est visible quasi-instantanément mais le blanc seulement au bout d'un jour.



Oxydation à l'anode :  $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

Réduction à la cathode :  $\text{O}_{2(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 4e^- = 4\text{HO}^-_{(aq)}$

$2\text{Zn}_{(s)} + \text{O}_{2(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons 2\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 4\text{HO}^-_{(aq)}$

On a corrosion (oxydation) au niveau du Zn et réduction aux extrémités du clou. Il n'y a pas d'oxydation du fer dans ce cas (pas de coloration bleue donc pas de  $\text{Fe}^{2+}$  formé). Le Zn protège le Fe de la corrosion.

Cette technique de protection est notamment utilisée pour protéger les bateaux de la corrosion, répartition en plusieurs morceaux sur le bateau.

## Conclusion

Dans cette leçon, on a vu le phénomène de corrosion humide et les outils qui permettent de le comprendre en considérant les aspects thermodynamique et cinétique. On a mis en évidence les types de corrosion et des moyens de protéger les métaux.

## Bibliographie

-L'oxydoréduction, Sarrazin (p287)

-Des expériences de la famille rédox, Cachau (p268)

-Barbe (p252)

-Mesplède (p172)

## Questions

- Corrosion sèche ? Exemples ?
  - ➔ Corrosion en milieu gazeux, négligeable face à la corrosion humide en terme d'agressivité (c'est-à-dire vitesse de corrosion), ex : pyrométallurgie.
- Différence entre oxyde et hydroxyde ?
  - ➔ L'oxyde est le plus stable (thermodynamique), l'hydroxyde 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.
- 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.
- En quoi la corrosion est gênante pour le béton armé ?
  - ➔ Les ions  $\text{Cl}^-$  qui arrivent sur la rouille ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) remplacent les ions hydroxydes et donc le milieu devient basique.
- Corrosion différentielle ?
  - ➔ Gradient de concentration en dioxygène.
- Comment enlever la corrosion ?
  - ➔ avec électrozingage, c'est une électrolyse dans l'autre sens. Attention cette technique dégrade plus.
- Comment peut-on voir que la rouille est friable ?
  - ➔ Dans la courbe i-E tracée pour l'électrode de fer on n'a pas  $i = 0$  pour la passivation.

- Dans l'eau salée plus de corrosion, pourquoi ?
- ➔  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Fe}^{2+}$  peuvent former un complexe qui déplace l'équilibre car  $\text{Fe}^{2+}$  est consommé, il va donc être produit en plus grande quantité donc corrosion. Il y a aussi une autre explication:  $\text{Cl}^-$  échange avec  $\text{HO}^-$ , ce qui dépassive le fer qui se corrode alors.