

I) INTRODUCTION :

- Dans ce chapitre, on écrit les $\frac{1}{2}$ réactions **telles qu'elles se produisent** et non pas de façon conventionnelle pour faire des calculs.
- Il existe des réactions rédox spontanées (et non forcées comme dans une électrolyse) en solution aqueuse pour lesquelles il y a un échange direct d'électrons dans la solution entre espèces dissoutes et parfois solides, en accord avec la règle du gamma. Ex : Winkler, ou bien $Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$, ou bien la **corrosion uniforme** (cf § II).
- Il existe aussi des phénomènes de **corrosion différentielle**, pour lesquels les métaux participent aux réactions rédox spontanées de 2 façons simultanément :
 - En intervenant dans une demi-réaction rédox (oxydation du métal) ;
 - En conduisant les électrons entre une anode et une cathode.

En corrosion différentielle, il existe donc des « piles locales » ou « micropiles », mises en **court-circuit** par l'un ou plusieurs des métaux présents. Ces piles sont dues : ou bien à une hétérogénéité de la phase métallique (cf § III), ou bien à une hétérogénéité de la solution (cf § IV).

II) CORROSION UNIFORME :

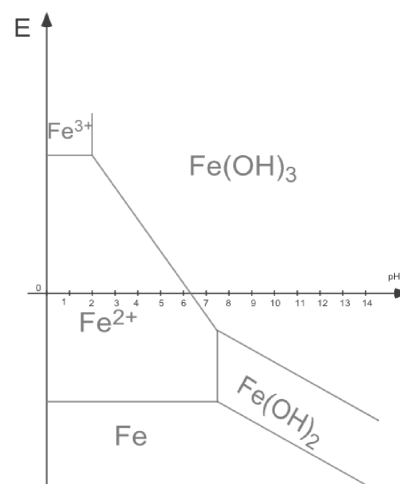
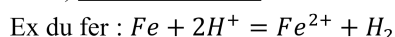
1°) Introduction :

Il y a corrosion uniforme lorsque l'intégralité d'une pièce métallique est corrodée de façon homogène sur toute sa surface. C'est le cas, notamment, des pièces métalliques immergées dans des solutions acides, ou bien neutres mais oxygénées.

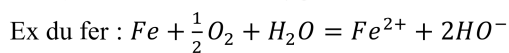
Il y a alors échange d'électrons directement entre le réducteur (métal) et l'oxydant (H^+ ou O_2). Il n'y a pas de circulation d'électrons dans la pièce métallique.

Le potentiel de corrosion est le potentiel mixte. Et le courant de corrosion s'en déduit.

2°) En milieu acide :



3°) En milieu neutre oxygéné :



Et même : $Fe + \frac{3}{4}O_2 + \frac{3}{2}H_2O = Fe(OH)_3$, et le $Fe(OH)_3$ finit par se déshydrater pour donner Fe_2O_3 , puis la rouille (mélange d'oxydes et d'hydroxydes de fer)

4°) Les **facteurs aggravants** de la corrosion uniforme :

- La nature du métal (certains sont moins « nobles », cad plus réducteurs, cad appartiennent à des couples M^{x+}/M de E° faible) ;
- La présence d'ions, notamment d'halogénures, qui modifient la nature de la corrosion

- La température (plus elle est élevée, plus la réaction est rapide)
- L'agitation, le mouvement
- Le pH (plus il est faible et plus la courbe cathodique est à droite sur une courbe $i=f(E)$)
- La présence de microorganismes ou de bactéries (action métabolique des bactéries).

III) CORROSION DIFFERENTIELLE : PILES A ELECTRODES DISSEMBLABLES :

1°) Piles formées par 2 métaux différents :

Interprétation

a) Fer et Zinc en milieu acide :

- Si on introduit un morceau de zinc et un morceau de fer dans une solution aqueuse acidifiée (HCl), on observe quelques bulles sur Fe, et à peine plus sur Zn (corrosion uniforme).
- Si de plus on établit un contact entre les 2 métaux, un important dégagement gazeux (H_2) apparaît sur Fe, et le fer ne s'oxyde plus.

b) Fer et Zinc en milieu neutre, oxygéné :

- Si on introduit un morceau de zinc et un morceau de fer dans une solution aqueuse salée ($Na^+ + Cl^-$), en présence d'indicateur TA et d'hexacyanoferrate III de potassium $K_3Fe(CN)_6$, on observe quelques légères traces bleues (bleu de Turnbull = précipité de $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$) autour Fe, et quelques légères traces de précipité blanc sur Zn, le tout accompagné de très légères traces roses (le TA devient rose en présence de HO^-).
- Si de plus on établit un contact entre les 2 métaux, une importante tâche rose se développe autour de Fe, tandis qu'un gros précipité blanc apparaît autour de Zn : précipité de $Zn(OH)_2$.

Interprétation :

Application : Expérience du clou en acier recouvert d'un fil de zinc : placer un tel clou dans une coupe de Pétri, recouvrir avec une solution aqueuse salée (NaCl 3%), gélifiée à l'aide d'Agar-Agar, en présence de TA et d'hexacyanoferrate III de potassium $K_3Fe(CN)_6$. Laisser reposer une ou deux heures.

Observations

c) Cuivre et Fer en milieu neutre, oxygéné :

Même chose que pour le fer et le zinc mais le moins noble des deux est à présent le fer, donc dans le couple $\{Fe, Cu\}$, le fer joue le même rôle que le zinc dans le couple $\{Zn, Fe\}$.

Applications :

- Hélices en bronze ($=\text{Cu} + <20\% \text{Sn}$) et coques en acier ($=\text{Fe} + <1\% \text{C}$).
- Tuyaux en cuivre et radiateurs en fonte ($=\text{Fe} + \text{C}$)

2°) Piles dues à l'hétérogénéité d'un matériau :

Joint de grains : Un métal, même pur, est rarement uniforme : il existe souvent des zones cristallines limitées, séparées les unes des autres par des « joints de grains ». Ceux-ci apparaissent lors de traitements mécaniques (écrouissage) ou thermiques.

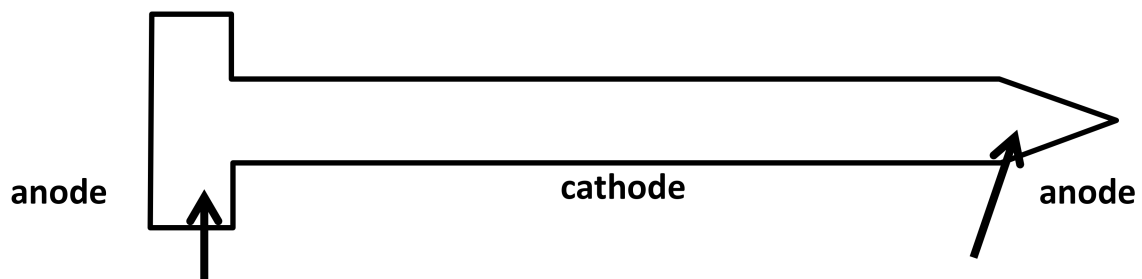
Alliages : lors de sa fabrication, il arrive que la composition d'un alliage ne soit pas tout à fait uniforme

Impuretés : Du fait de la présence d'impuretés, les différentes parties d'un morceau de métal se comportent comme des métaux un peu différents.

Conséquence :

Application : Expérience du clou coupé par une tenaille :
placer un clou coupé, en acier, dans une coupe de Pétri.
Recouvrir avec une solution aqueuse salée (NaCl 3%),
gélifiée à l'aide d'Agar-Agar, en présence de TA et
d'hexacyanoferrate III de potassium $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Laisser
reposer une ou deux heures.

Observations



IV) CORROSION DIFFERENTIELLE : PILES DE CONCENTRATION :

1°) Pile d'Evans :

On observe une oxydation du fer dans le compartiment le **moins oxygéné !!!**

On retiendra que

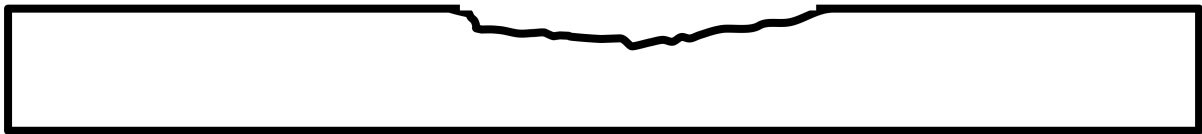
c'est là où il y a le plus de O_2 dissous que le O_2 est réduit en HO^- .

2°) Applications pratiques :

Observations

a) Expérience de la goutte d'Evans :

Sur une plaque d'acier ou de fer bien décapée, déposer une goutte de gel contenant de l'eau salée et de la phénolphthaléine, ainsi que du $K_3Fe(CN)_6$.
Laisser reposer une ou deux heures.



b) Piliers métalliques en acier dans l'eau de mer :

c) Pièce d'acier fissurée :

V) ASPECT THERMODYNAMIQUE DE LA CORROSION :

1°) Conventions pour les diagrammes potentiel-pH adaptés à la corrosion :

On prend c_{tra} assez faible (souvent $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$).

On prend en compte les oxydes plutôt que les hydroxydes car ces derniers se forment vite mais ont tendance ensuite à se déshydrater pour donner les oxydes, plus stables.

Les diagrammes potentiel-pH adaptés à la corrosion se nomment **diagrammes de Pourbaix**.

2°) Exemple du fer :

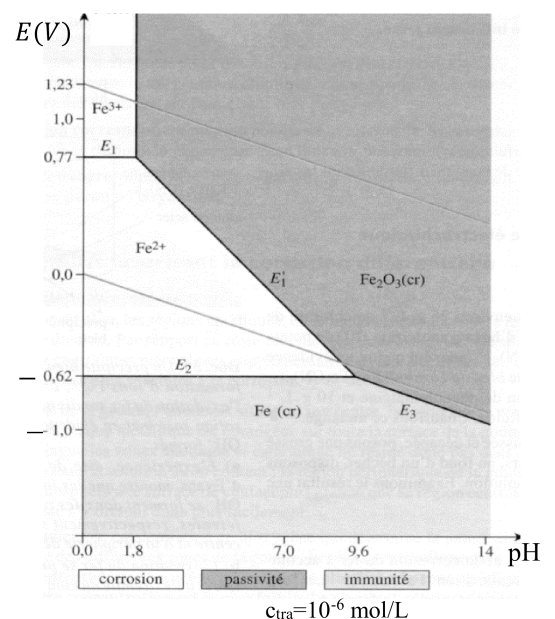
La rouille est un mélange assez compliqué, assez variable, d'oxyde Fe_2O_3 , d'hydroxydes, de Fe_3O_4 (oxyde magnétique), ...

Zone d'immunité : zone de stabilité du fer.

Zone de passivité : blocage cinétique (couche Fe_2O_3).

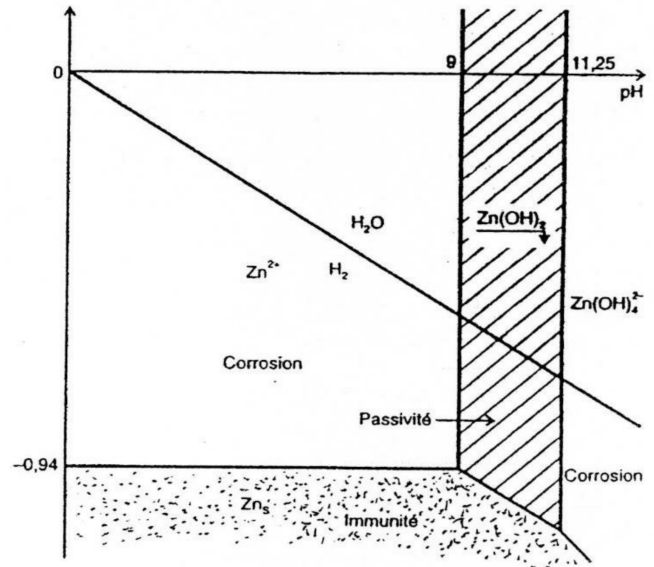
Zone de corrosion : le reste.

Indépendamment de la position des droites de l'eau !



3°) Exemple du zinc :

Passivité = zone de l'hydroxyde (qui devient en fait $\text{ZnO}_{(s)}$).



VI) PROTECTION CONTRE LA CORROSION :

1°) Protection par revêtement :

a) Protection par revêtement non métallique : Couche empêchant le contact du métal avec la solution.

- Peintures, émail, vernis.
- Gaines en plastique ; porcelaines.

b) Protection par revêtement à l'aide d'un métal plus noble : (= moins réducteur = moins électropositif)

Principe : couche protectrice qui ne s'oxyde pas (fer recouvert de chrome, de nickel, ...)

Problème : s'il y a rayure ou éclat de la couche ...

c) Protection par revêtement à l'aide d'un métal moins noble :

Principe : couche protectrice s'oxyde, sauf si passivée (fer recouvert de zinc).

Avantage : s'il y a rayure ou éclat de la couche ...

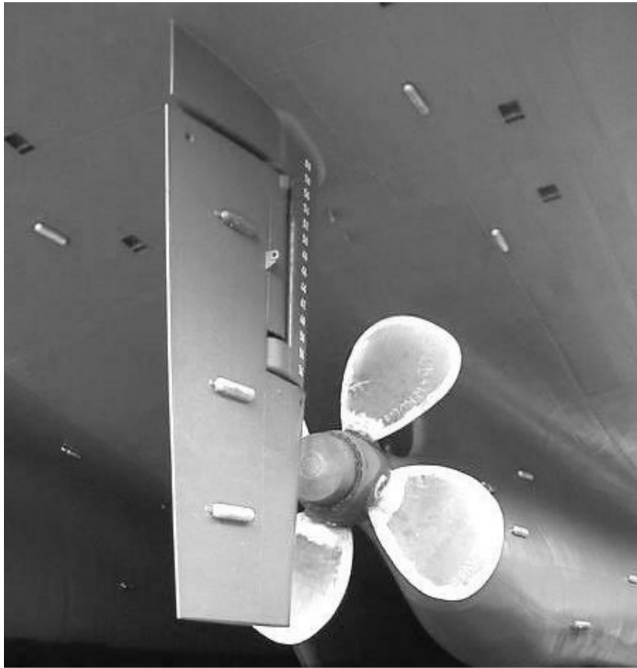
2°) Protection par passivation :

On peut favoriser la passivation :

- ou bien en renforçant l'épaisseur de la couche d'oxyde protectrice (ex : aluminium **anodisé**),
- ou bien en choisissant un type d'alliage particulier (acier inox = Fe + 0,15 à 0,85% de C + 18% de Cr + 8% de Ni).

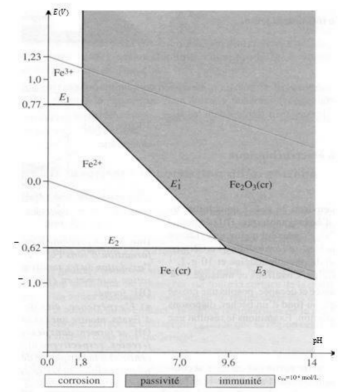
3°) Protection cathodique par anode sacrificielle :

Ex : acier relié électriquement à des plaques de zinc. On amène ainsi le Fe dans son domaine d'immunité.

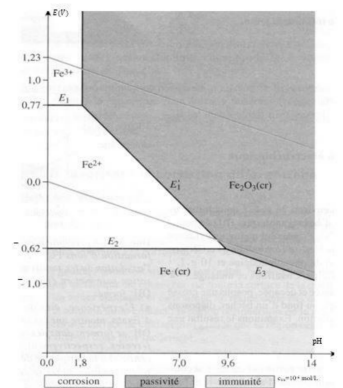


4°) Autres protections :

a) Protection cathodique par courant imposé : à l'aide d'une source de tension et d'une anode inerte ou sacrificielle, on amène le métal à protéger dans son domaine d'immunité.



b) Protection anodique par courant imposé : à l'aide d'une source de tension et d'une cathode inerte, on amène le métal à protéger dans son domaine de passivation.



5°) Utilisation du zinc pour la protection de l'acier : (environ 40% à 50% du Zn produit en France)

a) Revêtement métallique :

- **Galvanisation :** on plonge l'acier dans un bain de Zn fondu.
- **Electrozingage :** on recouvre l'acier d'une fine couche (5 à 10 μm) de Zn par électrolyse.

b) Anodes sacrificielle : acier relié électriquement à des plaques de zinc.