

1 La corrosion

Doc. 1 – Corrosion de l'acier

Selon la définition d'un dictionnaire, la corrosion est « l'action et effet de ce qui est corrosif, de ce qui ronge », de corroder, « ronger progressivement », du latin *cum*, avec, pour, et *rodere*, ronger.

Le phénomène de corrosion correspond à la dégradation d'un métal, ou d'un alliage métallique, par des réactifs *gazeux* ou *en solution*. À l'échelle de la planète, chaque seconde, cinq tonnes d'acier sont oxydées en rouille, mélange complexe d'oxydes de fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ...) et d'hydroxydes de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{FeO}(\text{OH})$...) plus ou moins hydratés.

La corrosion est un fléau industriel. On estime en effet que 20% de la production mondiale d'acier sont perdus chaque année sous forme de rouille.

La corrosion de l'acier est favorisée lorsque l'atmosphère est *humide* et contient des espèces ioniques dissoutes. La corrosion est dite **uniforme** lorsque toute la surface du métal en contact avec cette solution est attaquée de la même façon, **différentielle** si ce n'est que partiellement.



FIG. 1 – Le cargo « Galant Lady », échoué sur la côte des Bahamas.

<https://www.flickr.com/photos/rjcr/>

Doc. 2 – La corrosion est une réaction d'oxydoréduction

La corrosion correspond à l'**oxydation** d'un métal (ou d'un alliage), en particulier (mais ce n'est pas

général) par le dioxygène. Cela constitue donc un retour à l'état naturel : les métaux sont généralement extraits de minerais formés principalement d'oxydes ou de sulfures (bauxite Al_2O_3 pour l'aluminium, hématite Fe_2O_3 pour le fer, pyrolusite MnO_2 pour le manganèse, etc.).

La corrosion est dite « **sèche** » quand le milieu corrosif est un gaz, mais elle est plus souvent « **humide** », due soit au dioxygène O_2 dissous dans une solution « agressive », soit aux ions H_3O^+ présents dans l'atmosphère à la suite d'une pollution ou d'une éruption volcanique.

Elle concerne des métaux ou des alliages tels que :

L'argent Couteaux et fourchettes qui noircissent par formation d'oxyde d'argent $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$;

Le cuivre Couche de « vert-de-gris » ou hydroxy-carbonate de cuivre, qui recouvre les ustensiles et les statues en cuivre ;

L'aluminium Couche d'oxyde d'aluminium ou alumine $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$;

Le bronze Couche de vert-de-gris pour lui aussi, le bronze étant un alliage de cuivre et d'étain ;

Le fer La « rouille », dont la composition est très variable.

Si, dans les premiers exemples listés, la couche d'oxyde formée est uniforme et constitue une barrière qui protège le cœur du métal, il n'en est pas de même dans le cas du fer ; la couche de « rouille » formée est poreuse, et la corrosion peut gagner l'ensemble de la masse de fer.

Cela peut être considéré comme un avantage si l'on admet que cela constitue une sorte de biodégradation, mais c'est le plus souvent un inconvénient, car cela amène une plus grande fragilité d'une pièce, par exemple les piles de ponts, les coques de navires, les canalisations d'adduction d'eau...

L'expérience montre que la corrosion est aussi liée à « l'histoire » du matériau. Par exemple, un clou écroui(*) a subi des contraintes au niveau de la tête et de la pointe qui les fragilisent.

C'est à ces niveaux-là que se produit l'**oxydation** (visualisée dans l'expérience par la coloration bleu caractéristique des ions hexacyanoferrate (III)). Oxydation donc ces parties sont des **anodes**. Dans la partie intermédiaire se produit la **réduction** de l'eau (visualisée par la coloration rouge caractéristique du rouge de phénol en présence d'ions hydroxyde OH^-). Réduction donc **cathode**.

Définition

La corrosion correspond à la formation d'une pile d'oxydoréduction au sein du matériau.

Conséquence pratique : il faut *recuire* une pièce après l'avoir travaillée afin d'éliminer les tensions nées du martelage, du sciage, etc.

Finalement, on constate que les points importants dans ces expériences de corrosion sont :

- la concentration en dioxygène dissous dans la solution ;

2 Modélisation de la corrosion en milieu maritime

On peut mettre en évidence la corrosion *humide* d'une pièce d'acier brute (un clou *écroui*).

2.1 Corrosion

- Afin de disposer d'un indicateur coloré « maison », faire cuire une petite portion de chou rouge, et récupérer 100 mL environ d'eau de cuisson encore chaude.



- Dissoudre à chaud dans la solution précédente 3 g d'agar-agar ou de gélatine alimentaire (un gélifiant pour les confitures, que l'on trouve dans tous les supermarchés), et ajouter du sel de cuisine de façon à atteindre une concentration en ions chlorure et sodium $\text{Na}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$ de $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- b. Quelle masse de chlorure de sodium NaCl solide faut-il dissoudre dans 100 mL pour former la solution électrolytique ?

- la concentration en ions, assurant le transport des charges dans la solution ;
- la conduction électrique entre l'anode et la cathode au sein du matériau.

(*) Clou écroui : clou ayant été traité (en le frappant et en l'étirant) à froid, afin d'augmenter sa résistance et son élasticité.

Document 4 – La « rouille »

Le fer, métal ductile, se travaille aisément, à chaud et à froid, mais s'oxyde facilement à l'air humide (milieu humide et oxydant) ; il se couvre alors d'oxyhydroxyde poreux, $\text{FeO}(\text{OH})_{(s)}$, la « rouille », à travers laquelle la corrosion peut se poursuivre. On doit donc le protéger du dioxygène atmosphérique.

D'après D. CACHAU-HERRELLAT, Des expériences de la famille Réd-Ox, De Boeck éditeur.

- a. Quel environnement favorise la corrosion de l'acier ?

- Décaper au papier abrasif un clou, afin d'ôter la rouille mais surtout pour ôter l'étamage (ce que l'on appelle « l'inox »). Tordre un deuxième clou pour réaliser une zone de contrainte. Un troisième clou peut être conservé intact, comme témoin.



- Disposer les clous dans de la vaisselle jetable. Ôter le chat, et recouvrir alors prudemment ces clous avec la solution tiède précédente. Conserver l'ensemble bien immobile le temps que la solution refroidisse et que la gélatine prenne en masse.

2.2 Une seule petite goutte suffit

La corrosion des métaux fait ainsi intervenir des réactions rédox entre différents points d'une même pièce ou entre métaux différents en contact électrique l'un avec l'autre. Une partie de la pièce métallique agit

comme agent réducteur, et l'autre apporte la surface conductrice sur laquelle intervient la réduction.

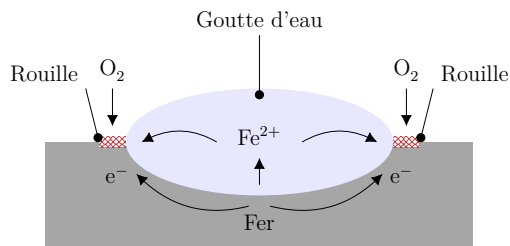


FIG. 2 – Corrosion du fer.

Ainsi, une goutte d'eau sur une surface de fer peut être un site de corrosion. Le fer est oxydé par le dioxygène de l'air. Des traces d'eau sont nécessaires à la corrosion *humide* puisque le mécanisme implique la formation d'ions fer (II) $Fe^{2+}_{(aq)}$ dissous.

La présence de sels favorise la corrosion, car permettant que s'établisse un plus fort courant de corrosion entre les régions actives.

On peut tenter de protéger la pièce en la recouvrant de papier aluminium, d'un fil de cuivre, d'un morceau de zinc ou de magnésium.

Au laboratoire, on ajoute à la solution électrolytique un indicateur coloré d'oxydoréduction, qui se colore en bleu en présence d'ions fer, coloration caractéristique des ions hexacyanoferrate (III) ;

On ajoute aussi un indicateur coloré acido-basique, le rouge de phénol, qui se colore en rouge en présence d'ions hydroxyde.

Ces indicateurs colorés ont été ajoutés à la solution électrolytique, dans l'expérience montrée à la figure 3.

Dans l'expérience « maison », nous ne disposons pas de test permettant d'identifier les ions fer ; en revanche, la solution de chou rouge joue le rôle d'un indicateur coloré acido-basique : la teinte acide est jaune, et la teinte basique, bleue.

3 Les combustions, une oxydation rapide

3.1 Combustion dans l'air

- Enrouler un fil de fer en spirale et le fixer l'une de ses extrémités à un bouchon. Porter à chaud, dans la flamme d'un bec Bunsen, l'autre extrémité du fil. Dans l'air, le fil de fer devient incandescent, mais

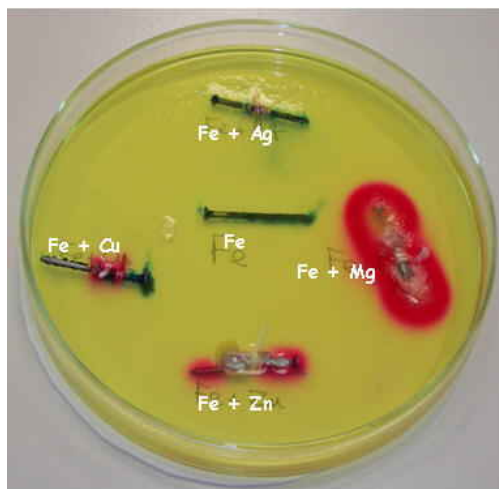


FIG. 3 – Mise en évidence des protections dans un gel d'agar-agar.

Image : <https://applilocale.ac-besancon.fr>

2.3 Exploitation

c. Comment expliquer que certaines parties du clou se colorent en bleu ? Que traduit cette coloration pour le clou ?

d. D'autres parties du clou se colorent en rouge. Interpréter cette coloration après avoir cherché la zone de virage de la rouge de phénol et écrire l'équation électrochimique mise en jeu, sachant que le dioxygène est réduit en eau.

e. La pièce de métal zinguée présente-t-elle des zones de coloration bleutées ? Quelle conclusion en tirer pour l'oxydation du fer en présence de zinc ? Quel peut-être le rôle du zinc ?

Couples d'oxydoréduction : (Fe^{2+}/Fe) , (H^+/H_2) et (O_2/H_2O) .

ne brûle pas.

- Après refroidissement, attacher à l'extrémité libre, un peu de « laine de fer » (fils de fer très fins). Avec la laine de fer, produire un court-circuit entre les deux bornes d'une pile.

On peut observer que la laine fer rougit, puis se met

à brûler (pour amorcer la combustion, on peut aussi utiliser une allumette enflammée).



FIG. 4 – Court-circuit avec une pile et de la laine de fer.

- Après avoir amorcé la combustion de la laine de fer, introduire le dispositif dans un flacon de dioxygène au fond duquel on a disposé une couche de sable afin de la protéger.



FIG. 5 – Combustion du fer dans le dioxygène.

- Le fil de fer brûle très vivement dans le dioxygène, sans flamme, mais en produisant beaucoup de lumière et en projetant des étincelles dans toutes les directions. Des particules en fusion se détachent et tombent sur le sable, au fond du flacon.



FIG. 6 – Particules d'oxyde de fer au fond du flacon.

- Quand la combustion est terminée, on constate qu'une grande partie du fil de fer a disparu. Des petites boules solides, de couleur grise, sont apparues, c'est de l'oxyde de fer.

D'après http://www.1cours.eu/sp/sp4_03/index2.htm

f. Écrire les équations des réactions d'oxydation menant à l'oxyde de fer $FeO_{(s)}$ et à l'oxyde magnétique $Fe_3O_4_{(s)}$.

g. S'agit-il de corrosions *sèches* ou de corrosions *humides* ?

3.2 Les différents oxydes de fer

L'oxyde ferreux $FeO_{(s)}$ est noir.

L'oxyde de fer (III) $Fe_2O_3_{(s)}$ ou oxyde ferrique ou rouille brune (qui peut aussi être rouge) est le pigment utilisé dans les teintures rouges. Purifié, il est employé pour recouvrir les bandes magnétiques des magnétoscopes (un très ancien appareil se branchant sur un téléviseur) et des disques durs.

L'oxyde magnétique $Fe_3O_4_{(s)}$ ou oxyde magnétique est de couleur noire.

L'hydroxyde de fer (II) $Fe(OH)_2_{(s)}$ est vert.

Bon nombre de ces oxydes peuvent former des hydrures, donnant naissance à toute une gamme de couleurs.

Ainsi, il existe une large variété d'oxydes de fer.

D'après McQUARRIE-ROCK, *Chimie générale*, DeBoeck éditeur.

3.3 Combustion d'autres métaux

Voici les résultats observés lors de l'oxydation d'autres métaux dans l'air :

Aluminium Combustion très vive de la poudre d'aluminium dans l'air. Il se forme une poudre blanche d'oxyde d'aluminium ou alumine $Al_2O_3_{(s)}$.

Zinc Combustion vive de la poudre de zinc dans l'air. Formation d'une fumée blanche d'oxyde de zinc $ZnO_{(s)}$.

Cuivre On observe une flamme verte et il se forme une poudre noire : c'est de l'oxyde cuivrique $CuO_{(s)}$.

D'après http://www.college-podensac.fr/IMG/pdf/Chapitre_8-combustion.pdf

h. Écrire les équations des oxydations dans chaque cas.