

Étude de la corrosion du fer

par R. PARISOT,

L.T.E.M. Roosevelt, Reims

(avec la collaboration de R. BOUQUEMONT,
P.T. section électroplastie).

I. GENERALITES ET RAPPELS.

La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par le milieu ambiant. Dans la plupart des cas, la corrosion est un phénomène électrochimique amorcé et entretenu par la formation de piles.

L'étude de la corrosion a été faite surtout en Angleterre par U.R. EVANS entre 1920 et 1930 et en France par PORTEVIN (1910) et G. CHAUDRON à partir de 1920.

Il est bon de rappeler les définitions des termes « anode » et « cathode » concernant les piles et proposées par la commission française de corrosion.

— Anode : c'est l'électrode sur laquelle se produit une oxydation. Le métal passe en solution sous forme d'ions. Il peut y avoir apparition d'ions H_3O^+ et dégagement de dioxygène. Ce sera le *pôle négatif* de la pile (c'est l'inverse de la cuve à électrolyse).

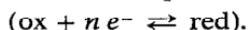
— Cathode : c'est l'électrode sur laquelle se produit une réduction. Il y a formation d'anions à son voisinage. Elle n'est pas attaquée. Autour d'elle se forment des ions OH^- et il se produit éventuellement un dégagement de dihydrogène. C'est le *pôle positif* de la pile.

On peut rappeler aussi que le pôle positif de la pile correspond toujours à l'électrode dont le potentiel est le plus élevé.

Le potentiel d'électrode est donné par la formule de NERNST (à 25 °C) :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ox]}{[red]},$$

E^0 étant le potentiel normal du couple redox considéré :



N.D.L.R. — Voir Electrochimie : principes, méthodes et applications de Allen J. BARD et Larry R. FAULKNER. Masson 1983, pages 16 et 17.

II. CORROSION ELECTROCHIMIQUE (CAS DU FER).

Alors que, pour de nombreux métaux, la couche d'oxyde formé est protectrice (cas de l'aluminium, du zinc, du plomb, etc.), à l'air humide le fer s'oxyde continuellement : la rouille formée est poreuse. Cette rouille est un mélange complexe d'oxydes de fer III plus ou moins hydratés $\text{Fe}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$.

Deux processus entrent en jeu :

a) Processus électrochimique par lequel le fer métal passe à l'état de fer II ($\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e^-$).

b) Processus chimique par lequel le fer II passe à l'état de fer III ($\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$).

Le processus électrochimique est le plus important car il détermine la vitesse de corrosion et aboutit à la destruction du métal.

Les deux causes fondamentales de ce processus sont l'hétérogénéité du métal et l'hétérogénéité du milieu en contact avec le fer.

Les manipulations proposées mettent en évidence ces deux causes fondamentales.

III. MANIPULATION.

L'expérience I est mise en route en début de séance. Son interprétation sera faite à la fin.

Les métaux utilisés sont préalablement décapés (avec un abrasif ou un détergent), lavés et séchés.

1° Expérience I.

Prendre deux clous. Le clou 1 est recouvert partiellement par du cuivre (dépôt électrolytique ou oxydo-réduction) (fig. 1 a).

Le clou 2 traverse une petite lame de zinc qui doit être bien en contact avec le fer (fig. 1 b).



Fig. 1

Préparer 100 cm³ d'une solution contenant :

- 3 g de chlorure de sodium,
- 10 gouttes de phénolphaléine,
- 2 à 3 g de ferricyanure de potassium,
- 3 g d'agar-agar.

Chauffer cette solution tout en l'agitant et la verser dans des tubes à essais dans lesquels on a placé les clous 1 et 2. En verser une goutte de deux centimètres de diamètre sur une plaque de tôle parfaitement découpée (expérience de la goutte de EVANS) (fig. 2).

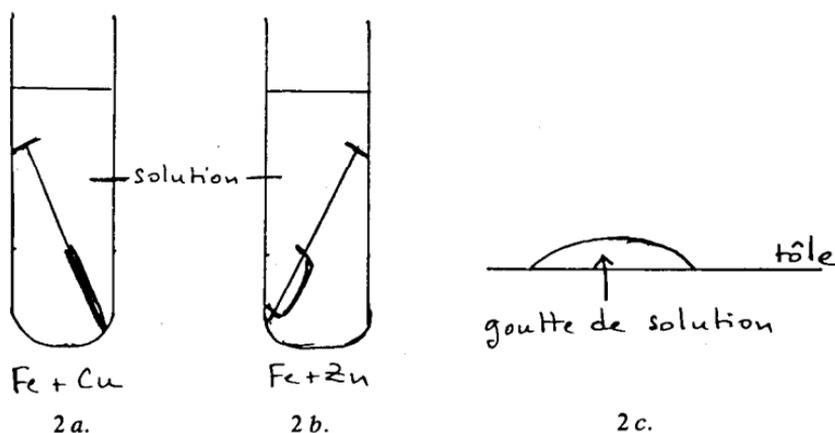


Fig. 2

L'agar-agar prend en masse et évite une diffusion trop rapide. Attendre une heure.

2° Expérience II.

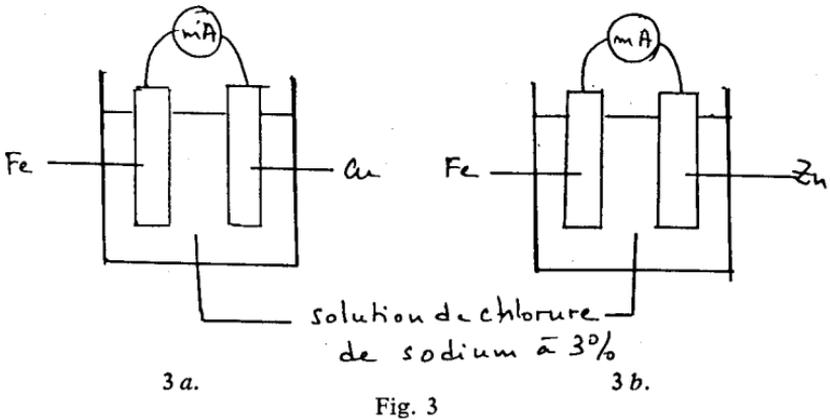
Influence de l'hétérogénéité du métal sur la corrosion.

Dans des béchers, réaliser les montages représentés sur la fig. 3.

Le milliampèremètre sera par exemple un Métrix MX 727 A à affichage numérique qui indique le sens du courant.

Constater l'existence d'un courant. Au bout de quelques instants, ajouter une solution d'hydroxyde de sodium concentrée au voisinage de chaque lame de fer. Dans l'un des deux béchers il apparaît un précipité vert.

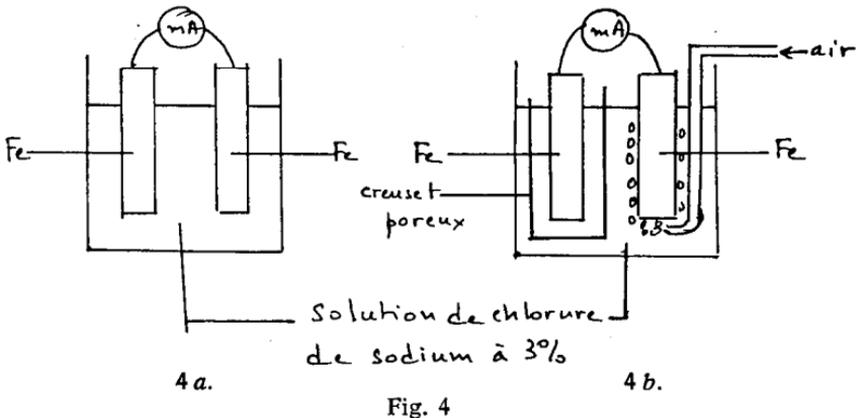
Interprétation : pour chaque expérience 3 a et 3 b, déterminer le sens du courant, l'anode et la cathode. Quels sont les pôles positif et négatif des piles ainsi réalisées ?



Ecrire les équations des réactions qui se produisent au niveau des électrodes (vérifier que les résultats obtenus étaient prévisibles en connaissant les potentiels normaux des couples Fe/Fe^{2+} , Cu/Cu^{2+} , Zn/Zn^{2+}).

3° Expérience III :

Influence de l'hétérogénéité du milieu en contact avec le fer. Dans deux béchers, réaliser les montages de la fig. 4.



Le courant d'air est obtenu à l'aide d'une pompe d'aérateur d'aquarium.

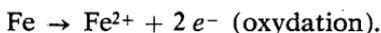
Dans quel montage y a-t-il passage d'un courant? Préciser son sens. Quels sont les pôles positif et négatif de la pile ainsi réalisée?

[L'électrode la plus aérée (pôle positif) constitue la cathode. L'électrode la moins aérée (pôle négatif) constitue l'anode].

Au pôle positif se produit la réaction :



au pôle négatif se produit la réaction :



Remarque :

Le fer s'oxyde là où la teneur en oxygène est la plus faible (effet EVANS).

IV. INTERPRETATION DE LA CORROSION (elle pourra être faite en cours).

Reprendre l'expérience I. Préciser les colorations et les endroits où on les obtient.

Tirer des conclusions quant à l'influence de l'hétérogénéité du métal et de l'hétérogénéité du milieu en contact avec le fer sur la corrosion.

V. RECHERCHES.

Définir la protection cathodique ; application à la protection des navires et des canalisations enterrées dans le sol.

Définir la corrosion par piles d'aération différentielle.

Quelle est la partie corrodée dans l'exemple suivant (fig. 5) ?

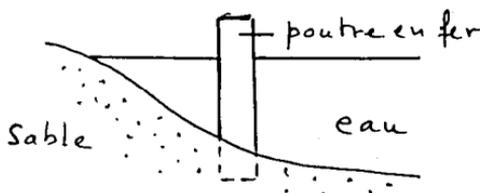


Fig. 5

VI. REMARQUES.

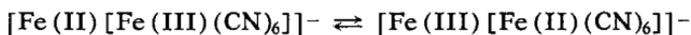
Pour réaliser cette manipulation, on peut répartir les élèves en plusieurs groupes et leur faire faire des exposés.

1° Les solutions de chlorure de sodium sont à 3% car elles correspondent sensiblement à la concentration de l'eau de mer.

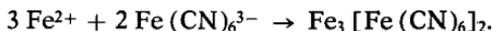
2° Expériences de la fig. 2 :

— fig. 2 a : l'apparition d'une coloration bleue au niveau du fer montre que le fer est passé à l'état de fer II (Fe^{2+}) qui, en

présence de ferricyanure, donne un complexe bleu de ferri-cyanure de fer II (appelé bleu de Turnbull, théoriquement identique au bleu de Prusse. Mais la lenteur avec laquelle s'établit l'équilibre :



permet de les différencier) selon :



L'apparition d'une coloration rose au niveau du cuivre indique la formation d'ions OH^- .

- Fig. 2 b : la coloration rose apparaît au niveau du fer (formation d'ions OH^-).
- Fig. 2 c : il apparaît une coloration rose à la périphérie de la goutte (formation d'ions OH^-) et une coloration bleue au centre (formation d'ions Fe^{2+} qui, avec le ferricyanure, donnent un complexe bleu).

BIBLIOGRAPHIE

Que sais-je ? n° 843 : *La corrosion des métaux*, par André HACHE (P.U.F.),

B.U.P. n° 488, février - mars 1966, pages 384 à 393,

B.U.P. n° 563, mars 1974, pages 675 à 681.

V. DANAIRE et C. MOREAU, R. DANION-BOUGOT et A. TALLEC : *Expériences sur les piles électrochimiques*,

B.U.P. n° 566, juin 1974, page 1101.

J. GAUTHIER : *Oxydation du fer : intervention de l'air et d'ions non oxydants par eux-mêmes*,

B.U.P. n° 629, décembre 1980, page 335,

B.U.P. n° 635, juin 1981, page 1181.
