

Expériences sur la corrosion des métaux

CORROSION, PASSIVATION, PROTECTION

Ces expériences ont été présentées lors des Journées Nationales de l'Union des Physiciens qui se sont tenues à Rennes en 1980. Elles ont pour but de mettre en évidence, de façon simple et à l'aide de matériel courant, le rôle des différents facteurs intervenant dans la corrosion électrochimique des métaux.

1. ASPECT THERMODYNAMIQUE DE LA CORROSION D'UN METAL.

Pour réaliser les manipulations des § 1 et 2, on prendra soin d'utiliser des métaux et des réactifs de bonne pureté.

1.1. Attaque du zinc ($\pi^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$)

par l'acide chlorhydrique.

A la surface d'une aiguille de zinc (le zinc en aiguilles est généralement assez pur) plongée dans une solution ($1,5 \text{ mol.l}^{-1}$) d'acide chlorhydrique (de qualité non technique), on observe un modeste dégagement d'hydrogène.

1.2. Attaque du fer ($\pi^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$)

par l'acide chlorhydrique.

Comme précédemment, l'attaque est faible.

1.3. Comportement du plomb dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'un morceau de plomb est plongé dans une solution (2 mol.l^{-1}) d'acide chlorhydrique, on n'observe pas de dégagement d'hydrogène, bien que le potentiel normal du couple Pb^{2+}/Pb soit $-0,14 \text{ V}$.

Remarque.

L'utilisation d'un fil de plomb enroulé en spirale permet de présenter l'expérience par projection.

1.4. Intervention de la complexation : oxydation de l'or par l'oxygène de l'air.

Un petit morceau d'une feuille d'or (utilisée en reliure ou en marbrerie) déposé sur de l'eau reste inaltéré.

Par contre, s'il est déposé à la surface d'une solution de cyanure de potassium ($\simeq 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$), il disparaît en une dizaine de minutes.

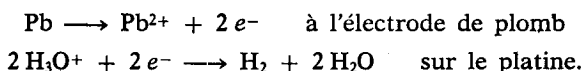
En effet, la complexation de Au^+ par CN^- abaisse considérablement le potentiel du couple $\text{Au}/\text{Au}(\text{I})$:

$$\pi_{\text{Au}^+/\text{Au}}^0 = 1,68 \text{ V}; \quad \pi_{\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}}^0 = -0,6 \text{ V}.$$

2. ASPECT CINETIQUE : MISE EN EVIDENCE DU PHENOMENE DE SURTENSION, MESURES.

2.1. La surtension d'hydrogène est plus faible sur platine que sur plomb.

On reprend le dispositif du § 1.3., et l'on plonge une électrode de platine dans la solution ; on n'observe aucun dégagement gazeux sur les métaux. Si maintenant on relie les deux métaux par un fil conducteur, il apparaît un dégagement d'hydrogène sur le platine (et le plomb est simultanément oxydé) :



Remarque.

Le même phénomène peut être mis en évidence par contact direct entre les métaux dans la solution.

Ceci peut être interprété grâce à l'examen des positions relatives des courbes de polarisation cathodique du platine et du plomb (schéma de la fig. 1) : le plomb seul plongé dans la solution prend le potentiel π_1 et l'intensité de corrosion correspondante i_1 est très faible. Par contre, lorsque les deux métaux sont en court-circuit, ils prennent le potentiel π_2 et le dégagement d'hydrogène se produit avec une vitesse proportionnelle à i_2 .

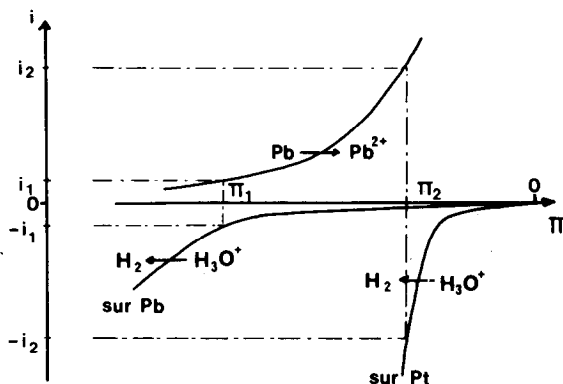
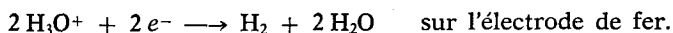


Fig. 1

2.2. La surtension d'hydrogène est plus faible sur fer que sur zinc.

En reprenant les réactifs utilisés aux § 1.2 et 1.3, on constate que lorsque le fer et le zinc sont en contact dans l'acide chlorhydrique, il y a un important dégagement d'hydrogène sur le fer ; si le contact est maintenu suffisamment longtemps (1 à 2 heures), on observe la disparition progressive de l'aiguille de zinc :



2.3. Mesure de l'ordre de grandeur des surtensions d'hydrogène et d'oxygène sur platine.

Une cuve à électrolyse équipée de deux électrodes de platine est remplie d'acide sulfurique (0,5 mol.l⁻¹). A l'aide d'un montage potentiométrique, on impose, entre les deux électrodes, une différence de potentiel que l'on augmente progressivement jusqu'à l'apparition des premières bulles gazeuses sur le platine. On introduit alors, dans la solution, l'extrémité d'une électrode de référence (électrode au calomel saturé) et l'on mesure, à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance d'entrée, le potentiel π_c de la cathode par rapport à celui, π_R , de l'électrode de référence (fig. 2) ; on constate que :

$$\pi_c - \pi_R \simeq -0,28 \text{ V.}$$

Puisque $\pi_R \simeq 0,25 \text{ V}$ par rapport au potentiel normal du couple $\text{H}_3\text{O}^{+}/\text{H}_2$, le potentiel cathodique est à peine négatif (générale-

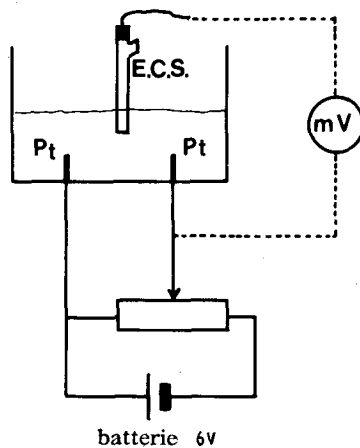


Fig. 2

ment de l'ordre de $-0,03$ V à $-0,1$ V environ, selon l'état de surface de l'électrode et l'importance de l'intensité d'électrolyse correspondant au dégagement gazeux observé). Cette mesure permet de conclure que la surtension cathodique de formation d'hydrogène sur platine est très faible (quelques dizaines de millivolts).

Bien que cela soit hors du sujet général de cet article, il est intéressant de mesurer également le potentiel π_A de l'anode (par rapport à celui de l'électrode de référence) : $\pi_A - \pi_R \simeq 1,65$ V. L'anode est donc à un potentiel de l'ordre de $+1,9$ V par rapport au potentiel normal du couple H_3O^+/H_2 , c'est-à-dire supérieur d'environ $0,7$ V au potentiel rédox du couple O_2/H_2O : la surtension anodique de formation d'oxygène sur platine est donc importante (environ $0,7$ V).

Remarque.

L'utilisation d'un appareillage potentiostatique à trois électrodes permet d'enregistrer l'intensité qui traverse l'électrode à étudier en fonction du potentiel qu'on lui impose par rapport à une électrode de référence (courbe de polarisation); on peut ainsi mesurer la surtension d'hydrogène pour une densité de courant donnée.

3. MECANISME DE LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE.

3.1. Piles à électrodes dissemblables, plongées dans le même électrolyte.

3.1.1. Les expériences décrites aux § 2.1 et 2.2 illustrent le rôle que peuvent jouer les impuretés à la surface du métal : si la surface d'une pièce métallique 1 (Zn) est recouverte par endroits d'un métal 2 (Fe) sur lequel la surtension d'hydrogène est plus faible, la pièce métallique 1 sera corrodée plus rapidement que si sa surface était de nature homogène, le dégagement d'hydrogène s'effectuant rapidement sur le métal 2.

3.1.2. ZONES D'ÉCROUISSAGE.

Un clou (fer) est tordu plusieurs fois au même endroit, puis déposé au fond d'une boîte de Petri. Il est ensuite entièrement recouvert du mélange préparé de la façon suivante : à 100 cm^3 de solution aqueuse de chlorure de sodium à 3 %, on ajoute 3 g d'agar-agar en poudre, et l'on porte à ébullition environ un quart d'heure; puis on ajoute 1 cm^3 de solution de phénolphtaléine (qui mettra en évidence la formation d'ions OH^-) et 2 cm^3 de solution aqueuse de ferricyanure de potassium à 1 % (qui permettra de caractériser l'apparition d'ions Fe^{2+}).

Après refroidissement, le clou est ainsi enfermé dans un gel, et l'ensemble est aisément manipulable. Après quelques heures (expérience à préparer la veille du jour de la démonstration), on observe une coloration bleue à la pointe et à la tête du clou ainsi qu'à l'endroit où il a été tordu, et une coloration rose le long des autres parties du clou : les zones d'écrouissage important se comportent en anodes (oxydation du fer), les autres en cathodes (réduction de l'eau et de l'oxygène dissous, produisant des ions OH^-).

3.1.3. DIAGRAMME D'EVANS.

Un b cher reposant sur un agitateur magnétique est rempli d'une solution de chlorure de sodium à 3 % acidifiée par de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH 2 à 3. On y trempe une lame de zinc et une lame de fer, et le circuit électrique est fermé (fig. 3) sur

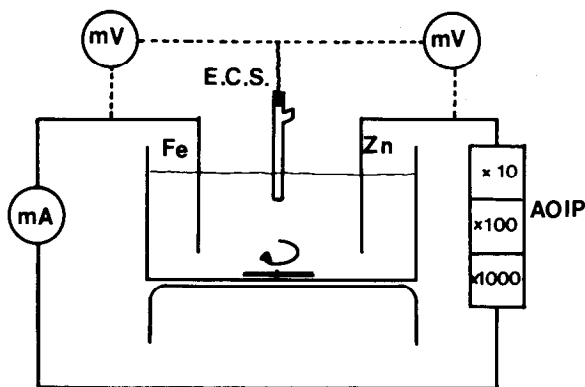


Fig. 3

un milliampèremètre et une résistance R réglable de 0 à 10 k . On introduit dans la solution l'extrémité d'une électrode au calomel saturé. Pour chaque valeur de R , on mesure l'intensité qui traverse le circuit et, à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance d'entrée, le potentiel de chacune des électrodes métalliques par rapport à celui de l'électrode de référence. En imposant à R des valeurs progressivement décroissantes, on peut ainsi tracer une partie des courbes de polarisation anodique de l'électrode de zinc, et cathodique de l'électrode de fer (fig. 4). L'intersection des prolongements des deux courbes permet d'atteindre l'intensité de corrosion de la lame de zinc.

Remarques.

— Les deux lames métalliques seront placées parallèlement

l'une à l'autre et à faible distance ($< 0,5$ cm) afin que la résistance de l'électrolyte entre les deux lames soit faible.

— On choisira un milliampèremètre de résistance aussi faible que possible, afin de pouvoir atteindre les points de la fig. 4 correspondant aux grandes intensités.

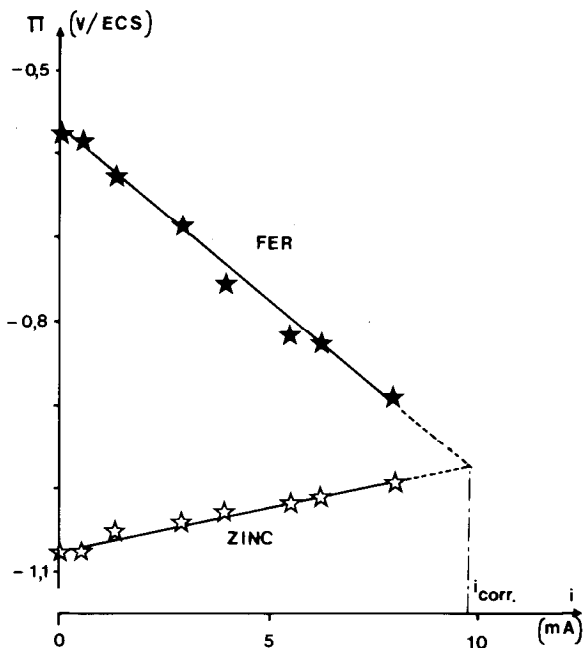


Fig. 4

3.2. Piles de concentration (à électrodes identiques) : corrosion par aération différentielle.

3.2.1. Un tube en U est séparé en deux compartiments par un verre fritté (ou par du sable déposé au fond). Il est rempli de solution de chlorure de sodium à 3 %. Dans le compartiment 1, on fait barboter un courant d'azote afin de désoxygéner la solution, et l'on introduit quelques gouttes de solution de ferri-cyanure de potassium. Dans le compartiment 2, on fait barboter de l'oxygène, et l'on ajoute de la phénolphthaléine. Après dix minutes environ, on arrête les barbotages de gaz, et l'on introduit dans chaque compartiment un gros clou de fer, les deux clous étant reliés aux bornes d'un milliampèremètre. On constate que le circuit est parcouru par un courant (i est de l'ordre de quelques dixièmes de milliampères), et le sens du courant montre que l'on

a réalisé une pile dont le pôle + est l'électrode 2 et le pôle — l'électrode 1. Après quelques minutes, on peut observer l'apparition d'une coloration bleue dans le compartiment 1 (oxydation du clou 1) et celle d'une coloration rose dans le compartiment 2 (réduction de l'oxygène sur l'électrode 2).

Cette expérience montre que lorsqu'un morceau de fer est plongé dans un milieu où il existe un gradient de concentration en oxygène, la corrosion se produit dans les zones les moins oxygénées. Elle permet également d'expliquer la corrosion du fer par piqûres.

3.2.2. Le même phénomène peut être montré en solution gélifiée : on verse dans un tube à essai un peu du mélange dont la préparation est décrite au § 3.1.2., puis on introduit un clou de fer assez long pour que son extrémité supérieure reste à l'air. Après quelques heures, on observe une coloration bleue autour de la partie profonde du clou, et une coloration rose autour de celle située près de la surface du gel.

4. PASSIVATION D'UN METAL.

4.1. Comportement du fer dans l'acide nitrique.

Cette expérience montre que le fer passivé est à un potentiel supérieur à celui qu'il prend lorsqu'il est attaqué : un petit bécher contient 25 cm³ d'acide nitrique fumant (densité = 1,49). On y plonge la pointe d'un clou : la passivation est instantanée. On introduit également, dans l'acide nitrique, l'extrémité d'une électrode au calomel saturé, et l'on mesure (à l'aide d'un millivoltmètre électronique) le potentiel pris par le fer par rapport à celui de l'électrode de référence : il est de l'ordre de + 0,8 V.

La solution étant doucement agitée à l'aide d'un agitateur magnétique, on verse progressivement de l'eau contenue dans une burette, et l'on suit l'évolution du potentiel du clou. Il reste d'abord pratiquement constant ; puis il chute brusquement de 0,8 V environ, lorsque la concentration de l'acide est devenue suffisamment faible (on a alors ajouté environ 15 cm³ d'eau), et l'on observe simultanément l'attaque du fer avec dégagement de dioxyde d'azote.

Remarque.

On fera attention à ce que la partie du clou émergeant de la solution de départ ne soit pas protégée par passivation, afin que, lors de la dilution de l'acide, la dépassivation puisse s'amorcer par attaque à la partie supérieure.

4.2. Tracé de la courbe de polarisation anodique du fer.

On réalise une électrode de fer de petite surface ($\approx 1 \text{ mm}^2$) en enfonçant, dans un bouchon, un clou dont la pointe a été limée, de telle sorte que seule la section affleure (fig. 5). Un bécher, reposant sur un agitateur magnétique, contient une solution de nitrate de potassium ($1,25 \text{ mol. l}^{-1}$) acidifiée par de l'acide nitrique jusqu'à pH 2,5 à 3. On plonge, dans la solution, l'électrode de fer, ainsi qu'une lame de zinc, et l'on impose une différence de potentiel à l'aide d'un montage potentiométrique, le fer étant relié au pôle positif; le circuit électrique contient un milli-ampèremètre (fig. 5).

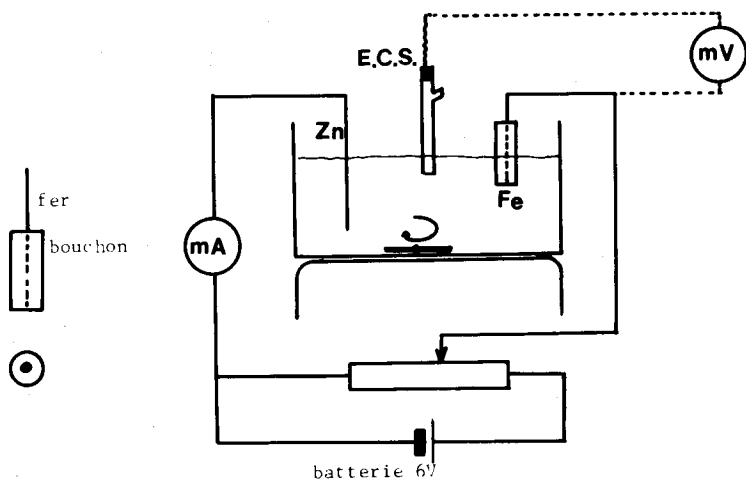


Fig. 5

Par ailleurs, on introduit dans la solution l'extrémité d'une électrode au calomel saturé, et l'on mesure le potentiel de l'électrode de fer par rapport à celui de l'électrode de référence (millivoltmètre électronique). En augmentant progressivement la différence de potentiel imposée entre les deux électrodes métalliques, on peut ainsi tracer la courbe qui représente l'intensité qui traverse l'électrode de fer en fonction du potentiel auquel elle se trouve (fig. 6). Le potentiel π_F , correspondant à l'apparition de la passivation est appelé potentiel de Flade; il est voisin de + 0,25 V par rapport au potentiel normal du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$.

Remarque.

Le tracé sans potentiostat de cette courbe de polarisation nécessite l'utilisation d'une contre-électrode dont le potentiel soit :

- 1) bien défini à courant nul,
- 2) peu sensible à l'intensité qui traverse la contre-électrode.

Le choix du zinc comme métal constitutif de la contre-électrode permet de remplir la première condition (existence d'un potentiel mixte). Mais la seconde condition n'est alors qu'approximativement satisfaite : ceci implique que le domaine de potentiel correspondant à la partie pointillée de la courbe de la fig. 6 ne puisse être atteint lorsque l'on opère de cette façon. Cependant, ce domaine de potentiel est d'autant plus restreint que l'intensité maximale (i_{max}) est plus faible ; c'est la raison pour laquelle il est nécessaire d'utiliser une électrode de fer de faible surface, comparativement à celle de la contre-électrode de zinc.

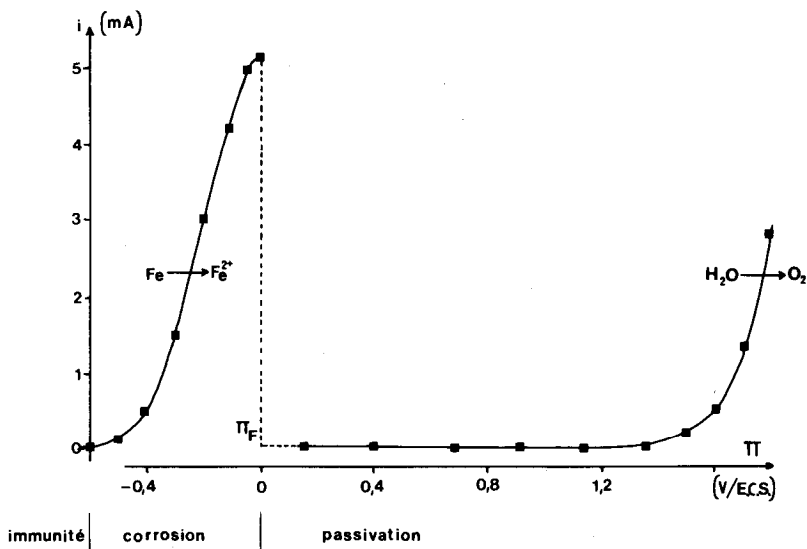


Fig. 6

mativement satisfaite : ceci implique que le domaine de potentiel correspondant à la partie pointillée de la courbe de la fig. 6 ne puisse être atteint lorsque l'on opère de cette façon. Cependant, ce domaine de potentiel est d'autant plus restreint que l'intensité maximale (i_{max}) est plus faible ; c'est la raison pour laquelle il est nécessaire d'utiliser une électrode de fer de faible surface, comparativement à celle de la contre-électrode de zinc.

4.3. Tracé de la courbe de polarisation anodique du chrome.

La courbe de polarisation anodique du chrome dans l'acide sulfurique (2 mol l^{-1}) peut être tracée à l'aide d'un montage potentiostatique à trois électrodes (fig. 7).

Pour le chrome, $\pi_F \simeq -0,2 \text{ V}$ par rapport au potentiel normal du couple H_3O^+/H_2 .

Remarque.

Cette valeur est également celle qui correspond à l'apparition de la passivation des alliages fer-chrome contenant au moins 18 %

de chrome. Le fait que le potentiel de Flade du chrome soit inférieur à celui du fer justifie l'utilisation d'alliages fer-chrome (aciers inoxydables).

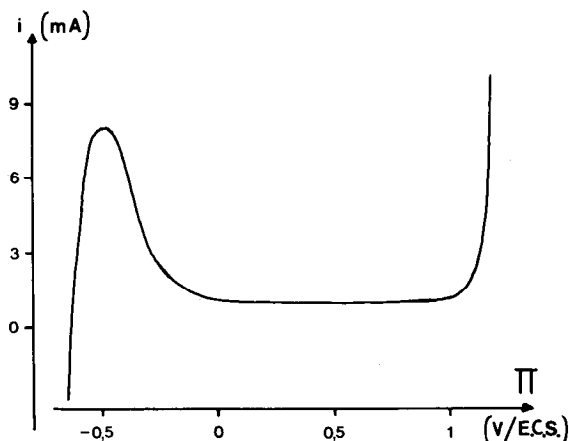


Fig. 7

5. PROTECTION ELECTROCHIMIQUE.

5.1. Anode sacrificée.

5.1.1. Une lame de zinc et une lame de fer, assez proches l'une de l'autre, sont plongées dans de l'eau du robinet. Chaque lame est reliée à une des bornes d'un milliampèremètre. On constate le passage d'un courant (i est de l'ordre du milliampère pour des surfaces d'électrodes voisines de 5 à 6 cm²) ; le sens de circulation du courant indique qu'il y a oxydation de l'électrode de zinc et réduction sur le fer qui est donc protégé lorsqu'il est en contact électrique avec le zinc.

5.1.2. Un ruban de zinc est partiellement enroulé autour d'un clou, de sorte qu'il y ait un bon contact entre eux. L'ensemble est déposé dans une boîte de Pétri, et recouvert du gel préparé au § 3.1.2. Après quelques heures, on observe une coloration rose autour du clou (et l'absence de bleu qui mettrait en évidence l'oxydation du fer), ainsi qu'un halo blanc de ferrocyanure de zinc autour du zinc.

5.2. Protection cathodique.

Deux lames de fer sont reliées chacune à l'un des pôles d'une pile 1,5 V et déposées côte à côte dans une boîte de Pétri ; elles sont ensuite recouvertes du gel précédemment indiqué (§ 3.1.2.). Après quelques minutes, on constate que l'électrode reliée au pôle

négalif de la pile est protégée (coloration rose dans le gel) alors que celle qui est reliée à la borne positive est corrodée (coloration bleue).

5.3. Anodisation de l'aluminium.

Une plaque d'aluminium est décapée par le traitement suivant : dégraissage (acétone, trichloréthylène...), lavage (1 mn) dans la soude concentrée, rinçage à l'eau courante, lavage (quelques secondes) dans l'acide nitrique à 10 % et enfin nouveau rinçage à l'eau courante.

On réalise ensuite une électrolyse : l'anode est la plaque précédemment décapée, la cathode est en graphite, et l'électrolyte une solution d'acide sulfurique à 15 %. La densité de courant anodique est fixée à 15 mA/cm² environ, et l'électrolyse maintenue pendant une demi-heure. La lame d'aluminium est ensuite successivement lavée à l'eau, plongée dans de l'ammoniaque diluée pour enlever les traces d'acidité, et à nouveau rincée à l'eau.

On introduit finalement cette lame dans une solution aqueuse à 1 % d'alizarine sulfonate de sodium que l'on maintient à ébullition 5 à 10 minutes.

On obtient ainsi de l'aluminium anodisé coloré en orange ; on remarquera que la couleur ne se fixe que sur la partie de la lame qui était plongée dans le bain d'électrolyse.

Roland HAZARD et Jean SARRAZIN,
(Université de Rennes).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. BESSON et J. GUITTON. — *Manipulations d'électrochimie*, Masson et C^{ie} éditeurs, Paris 1972.
- [2] J. ROBIN. — *Introduction aux méthodes électrochimiques*. Masson et C^{ie} éditeurs, Paris 1967.
- [3] H.-N. ALYA et F.-B. DUTTON. — *Tested Demonstrations in chemistry* (reprinted from Journal of Chemical Education), Easton, Pennsylvania (1969).