

# DOSSIER 1 CORROSION DES MÉTAUX ET PROTECTION

David Soissons

**Objectif** Découvrir les problèmes liés à la corrosion des métaux et les différents moyens de protection.

**1<sup>re</sup> STI2D** **Thème 2** • Matière et matériaux.  
**Partie C** • Oxydo-réduction, corrosion des matériaux, piles

**Notions et contenus** Corrosion des matériaux.  
Aciers inoxydables, métaux nobles.  
Protection contre la corrosion.

**Activité expérimentale** Mise en évidence expérimentale de la corrosion du fer et de sa protection.

**Compétences mobilisées** S'approprier **APP**  
Analyser / Raisonner **ANA/RAI**  
Réaliser **REA**  
Valider **VAL**  
Communiquer **COM**

On estime qu'environ 5 tonnes d'acier disparaissent chaque seconde dans le monde : un important problème économique, mais aussi de sécurité et de protection environnementale (accident par rupture de pièce de structure, toxicité due aux oxydes métalliques...).

Machine de mine abandonnée.  
© Wikimedia.org



## Partie A : Causes de la corrosion

Il est important d'étudier les mécanismes et les facteurs du phénomène de corrosion, afin de développer des techniques de protection des métaux contre ce fléau.

### Document 1 : Berthollet recherche la composition de l'acier

On sait que l'acier est constitué par du fer contenant une petite quantité de carbone (de 5 à 15 millièmes) et se place ainsi entre le fer pur et la fonte qui en contient de 2 à 5 centièmes. C'est la proportion et la forme sous laquelle se trouve le carbone qui donnent à l'acier et la fonte leurs propriétés spéciales et différentes du fer.

Dans l'acier, le carbone est combiné à du fer sous forme de carbure  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Si ce carbure est réparti régulièrement dans la masse en solution solide (carbone de trempe), on a l'acier trempé. Au contraire, s'il est isolé dans le métal sous forme de cristaux lamellaires (carbone de recuit ou cémentite), on a l'acier recuit. Évidemment, d'autres conditions interviennent et en particulier la présence de certains métaux : manganèse, chrome, nickel, silicium, tungstène, etc., pour donner aux aciers des propriétés particulières. Mais la théorie de l'acier repose uniquement sur l'adjonction, en quantité déterminée, de carbone au fer.

La connaissance de la véritable nature de l'acier n'est pas bien vieille. Quelques grands noms dominent son histoire : Réaumur, Bergmann, Berthollet, Monge et Vandermonde, Abel et Doebering, Osmond et Werth, H. Le Chatelier, etc.

Extrait d'article de la *Revue d'Histoire de la Pharmacie*, Année 1960, 167, pp. 436-440.

<https://www.mediachimie.org/ressource/la-recherche-de-la-composition-de-l'acier-a-la-fin-du-xviii-e-siècle>



**1** APP/RAI Justifier à l'aide du Document 1 que l'acier est un alliage.

.....

.....

**2** APP Préciser le rôle du carbone et de quelques autres métaux présents dans l'acier en effectuant une recherche sur Internet.

.....

.....

**Document 2 : Oxydation et corrosion**



<https://www.mediachimie.org/ressource/oxydoréduction-et-corrosion>

Visionner la vidéo du **Document 2** puis répondre aux questions suivantes :

**3** **APP/COM** Décrire en quelques mots le phénomène de corrosion des métaux.

.....

.....

**4** **APP** Préciser pourquoi certains métaux comme l'or sont appelés « métaux nobles ».

.....

.....

**5** **APP/RAI** Établir les demi-équations électroniques ou équation(s) liées aux différentes étapes du phénomène de corrosion du fer jusqu'à la rouille.

.....

.....

**6** **RAI** Justifier qu'il est important de développer différentes méthodes contre la corrosion puis citer celles évoquées dans le **Document 2**.

.....

.....

**7** **COM** Exposer les avantages que possèdent certains métaux comme l'aluminium ou le cuivre face à la corrosion.

.....

.....

**Document 3 : Découverte de l'acier inoxydable**

En 1913, les dirigeants de Brown-Firth Steels demandent à Harry Brearley — un ingénieur métallurgiste de 42 ans qui est à la tête du laboratoire de recherche — de leur trouver pour un client un acier pour leurs canons de fusil qui s'use moins que l'acier employé jusqu'alors.

Pour augmenter la résistance à l'usure des aciers utilisés, il augmente empiriquement le pourcentage de chrome des alliages possibles et les attaque à l'acide afin de pouvoir les analyser : un des alliages — 12,8 % de chrome, 0,24 % de carbone — résiste de façon inattendue à l'acide, ne s'oxyde pas. Il vient de trouver la formule (magique) de l'acier inoxydable.



Harry Brearley © The Hindu

D'après Wikipédia

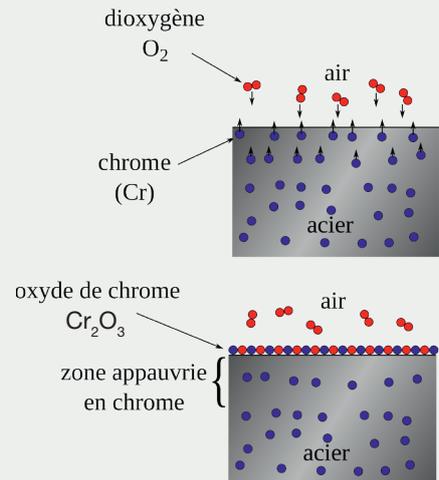
[https://fr.wikipedia.org/wiki/Acier\\_inoxydable](https://fr.wikipedia.org/wiki/Acier_inoxydable)
**Document 4 : Le chrome et son rôle dans l'acier inoxydable**

Le chrome en surface du métal va créer une couche passivante dont le mécanisme est décrit dans le schéma ci-contre.

Cependant, il peut se produire une rupture de la couche passive : rayure, abrasion... L'élément passivant peut alors réagir avec l'air et reformer un film de protection : c'est la repassivation.

Ceci s'accompagne d'un appauvrissement local en élément passivant.

Si la situation se renouvelle, le métal n'est plus protégé et se corrompt en surface.



D'après Wikipédia

<https://fr.wikipedia.org/wiki/Passivation>


- 8** APP D'après le Document 3, relever la modification sur la composition de l'acier réalisée par Harry Brearley ayant conduit à la formation de l'acier inoxydable.

.....

.....

- 9** ANA/RAI Préciser le rôle du chrome dans la protection de l'acier contre la corrosion en écrivant l'équation de la réaction chimique se produisant à sa surface.

.....

.....

- 10** APP/RAI Justifier si l'acier inoxydable est ainsi définitivement protégé.

.....

.....

## Partie B : La protection des métaux

De nombreuses techniques existent ou tentent de voir le jour afin de protéger cet alliage largement utilisé à travers le monde.

Quelles sont les méthodes actuelles de protection contre la corrosion et celles en voie de développement ?

### Document 5 : Chimie et construction navale

La mer est un milieu corrosif notamment dû à la présence d'ions chlorure  $\text{Cl}^-$ . Au-delà de tout ce qu'on peut imaginer : rien ne lui résiste ! L'acier, qui reste le matériau de structure privilégié des constructeurs de bateaux, rouille en quelques années.

Vidéo (de 11'40 à 15'52) :

Mediachimie  
Donner matière à l'avenir

MÉDIATHÈQUE ESPACE MÉTIERS ESPACE JEUNES

OXYDORÉDUCTION ET CORROSION

Page précédente

[Mots-clés] : oxydo-réduction, corrosion, rouille, fer, surface, pigéne, film protecteur, aluminium, protection cathodique, anode sacrificielle, zinc

De belles images dans cette vidéo, courte mais explicite, sur la corrosion des métaux et du fer en particulier, tout à fait adaptée pour illustrer un cours sur le sujet. Des schémas visualisent les phénomènes à l'échelle atomique. Enfin des exemples de protection sont abordés.

VIDÉO "OXYDORÉDUCTION ET CORROSION" (LIEN EXTERNE)<sup>2</sup>

Source : TDC, CANOPE/CNDP  
Niveau de lecture : pour tous  
Nature de la ressource : vidéo

<https://www.mediachimie.org/ressource/oxydoréduction-et-corrosion>

Afin de protéger l'acier de la rouille, on utilise une méthode appelée « protection par anode sacrificielle » en fixant des blocs de zinc sur la coque en acier. L'anode en zinc s'oxyde ainsi à la place de l'acier (si le navire en était dépourvu).

### Document 6 : Mise en évidence expérimentale de la corrosion du fer et de sa protection

#### Matériel à disposition :

2 clous décapés droits • 1 clou décapé tordu • morceau de zinc • solution corrosive  
• 3 boîtes de pétri.

La solution corrosive simule le milieu marin. Elle contient du chlorure de sodium  $\text{NaCl}$ , de l'agar-agar (gélifiant), de l'hexacyanoferrate de potassium  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  et quelques millilitres de phénolphtaléine.

#### Mode opératoire :

- déposer dans la boîte de pétri n° 1 un clou décapé droit, dans la boîte de pétri n° 2 le clou décapé tordu puis le dans la boîte de pétri n° 3 le second clou droit sur le morceau de zinc à une extrémité ;
- chauffer légèrement la solution corrosive afin de la fluidifier puis en couler dans chacune des boîtes de pétris afin de recouvrir les clous ;
- patienter environ une heure avant d'observer les résultats.

**Document 7 : Données**

- Les ions hexacyanoferrates forment un précipité bleu en présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ , et un précipité blanc en présence d'ions  $\text{Zn}^{2+}$ .
- La phénolphthaléine est un indicateur coloré. Il vire au rose en présence d'ions hydroxydes  $\text{HO}^-$

- 11** APP Après avoir visionné la vidéo et lu le Document 5, citer les différentes voies de protection évoquées contre la corrosion en précisant les inconvénients liés à chacune d'elles.

- 12** REA Réaliser le mode opératoire décrit dans le Document 6.

- 13** ANA/RAI a. Décrire les résultats observés dans la boîte de pétri n° 1 et préciser les demi-équations d'oxydoréduction lors de l'expérience.

- VAL b. Proposer un schéma du clou indiquant les zones cathodique (ou se produit une réduction) et anodiques (où se produit une oxydation).

- 14** ANA/RAI Préciser les conséquences d'existence de zones d'érouissage (zones ayant subi de fortes contraintes mécaniques) sur le phénomène de corrosion après analyse de la boîte de pétri n° 2.

- 15** ANA/VAL a. Justifier alors l'efficacité de la protection de l'acier par une anode sacrificielle en zinc en analysant la boîte de pétri n° 3.

- RAI b. Justifier le terme d'anode sacrificielle.

*Afin d'éviter les inconvénients liés à ces différentes voies de protection, de nombreuses alternatives sont en cours de développement sur l'acier inoxydable ou bien sur d'autres alliages.*

**Document 8 : Les effets d'un traitement laser**

Une méthode révolutionnaire de protection de l'acier inoxydable consiste à traiter la surface de l'acier avec un laser. L'acier inoxydable est alors très résistant à la corrosion, et se comporte comme un métal noble.

De plus, il n'est pas sans importance de noter que cette technique s'affranchit de l'utilisation de peintures ou de résines protectrices souvent néfastes pour l'environnement.

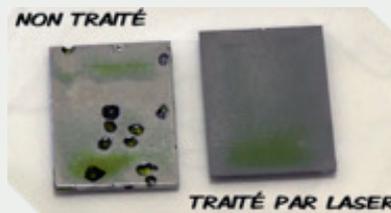
Cette méthode est détaillée dans la vidéo « *L'alchimie du laser* » :

<https://www.mediachimie.org/ressource/l'alchimie-du-laser>

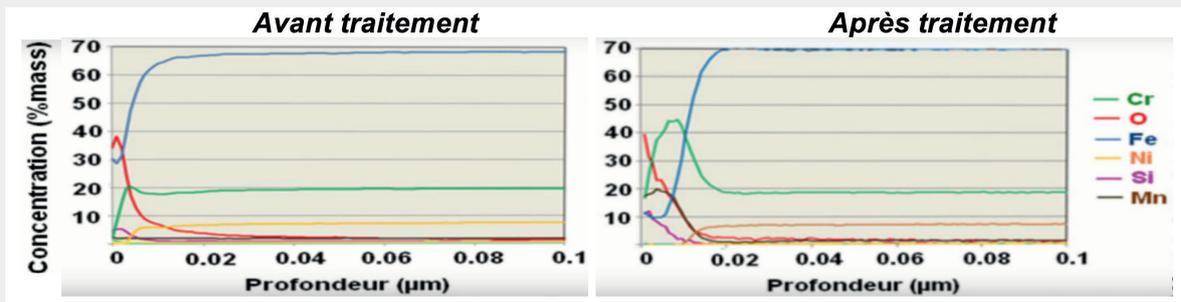


On présente ci-dessous le comportement vis-à-vis de la corrosion et la composition de l'acier inoxydable ayant subi un traitement laser :

- Figure A : Résultats après 17 heures d'immersion d'une plaque d'acier inoxydable non traitée et d'une plaque d'acier inoxydable traitée dans un milieu corrosif :



- Figure B : Effets du traitement laser sur la composition de l'acier inoxydable :



**16** ANA/RAI Analyser la **Figure A** puis justifier que l'acier inoxydable se comporte comme un métal noble après traitement laser.

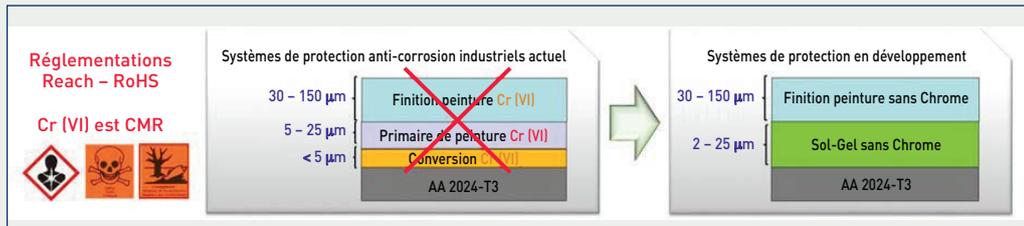
**17** ANA Justifier, à l'aide des expériences réalisées dans le **Document 6**, les résultats observés pour le l'acier non traité de la **Figure A**.

**18** APP/VAL Après avoir visionné la vidéo du **Document 8** puis analysé la **Figure B**, préciser les modifications apportées à l'acier inoxydable responsables de sa résistance à la corrosion.

**19** APP Citer les avantages d'un traitement laser en plus de l'augmentation de la résistance vis-à-vis de la corrosion.

## Document 9 : Les enjeux des systèmes de protection en développement

L'industrie sol-gel permet de développer des revêtements « hybrides organiques - inorganiques », pour la protection contre la corrosion d'alliages légers (par exemple l'alliage d'aluminium AA2024T3 matériau dont les principaux éléments d'alliage sont le cuivre et le magnésium, très utilisé dans le transport militaire et civil). La figure ci-dessous illustre la problématique des traitements de surface actuellement utilisés vis-à-vis des réglementations REACH et RoHS que l'on tend à remplacer par des systèmes de protection à base de sol-gel.



D'après l'article « Apports de la chimie au développement de matériaux pour l'aéronautique ».

<https://www.mediachimie.org/ressource/apports-de-la-chimie-au-developpement-de-matériaux-pour-l'aéronautique>



20 RAI Préciser ce qu'est un composé CMR.

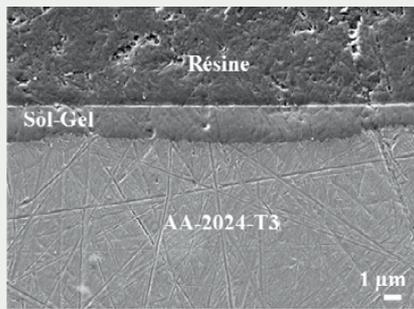
21 ANA/VAL Préciser, après avoir analysé la figure du Document 9, la problématique des traitements de surface actuellement utilisés.

22 ANA/VAL Indiquer l'avantage des systèmes de protection à base de sol-gel.

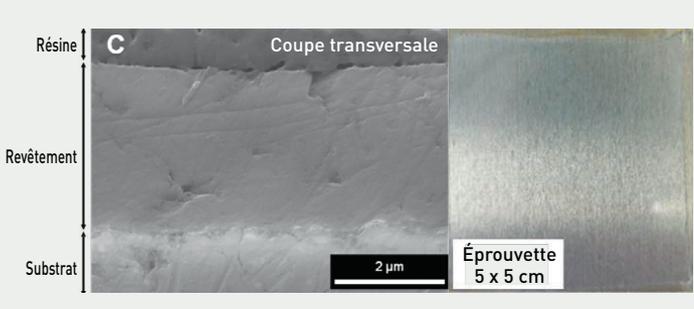
**Document 10 : Les protections sol-gel**

On réussit à développer un revêtement sol-gel qui ne présente pas de fissures. Ce revêtement est composé de molécules organiques et inorganiques avec ajout d'un inhibiteur de corrosion, qui lui confèrent toutes les propriétés attendues. Bien que sa composition de couche protectrice soit secrète, l'essentiel est un alcoxyasilane.

**Figure A :** Microscopie électronique à balayage d'un revêtement sol-gel sur un substrat



**Figure B :** Photographie d'une éprouvette d'aluminium 2024-T3 revêtue d'un sol-gel après 2000 heures d'immersion dans un brouillard salin neutre de NaCl 5 %



D'après l'article « Apports de la chimie au développement de matériaux pour l'aéronautique ».

<https://www.mediachimie.org/ressource/apports-de-la-chimie-au-developpement-de-matériaux-pour-l'aéronautique>

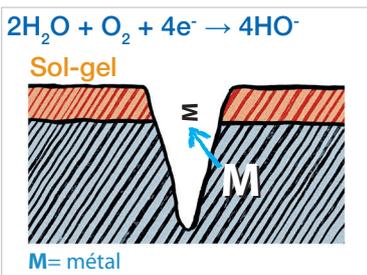


**23 VAL** Déterminer, par analyse de la **Figure A** du **Document 10**, les propriétés du revêtement sol-gel.

.....

.....

**Document 11 : Une fissure dans un métal**



**24 ANA/VAL** Préciser les conséquences d'éventuelles fissures dans l'alliage d'aluminium et justifier la formation d'une micropile sachant que l'ion stable de l'aluminium est  $\text{Al}^{3+}$ . On précisera la réaction d'oxydo-réduction globale de la réaction ayant lieu.

.....

.....

.....

**25 RAI** Préciser l'utilisation du brouillard salin pour le test illustré par la **Figure B** du **Document 10**.

.....

**26 RAI/VAL** Justifier que le critère du cahier des charges des industriels qui exige une résistance à la corrosion pendant au moins 500 heures est largement validé.

.....

.....

**1.** Berthollet met en évidence que l'acier est composé de fer mais également d'une petite quantité de carbone (mais aussi de plusieurs métaux comme le manganèse, chrome, nickel, silicium, nickel...). De ce fait il s'agit bien d'un alliage.

**2.** Le **carbone** augmente la propriété de dureté ; le **chrome** qui confère à l'acier la propriété de résistance mécanique à chaud et à l'oxydation ; le **manganèse** forme des sulfures qui améliorent l'usinabilité ; le **nickel** pour former des aciers ductiles à basses températures ; le **silicium** augmente la résistivité électrique ...

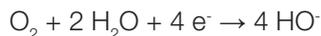
**3.** Attaque des métaux et de leurs alliages, le plus souvent par réaction électrochimique entre le corps attaqué et le milieu environnant.

**4.** Car ils offrent une grande résistance à la corrosion.

**5.** • Demi-équation d'oxydation du Fer en surface de l'acier :



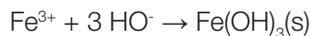
• Demi-équation de réduction du dioxygène dissous dans l'eau :



• Oxydation des ions fer II en ions fer III par le dioxygène :



• Formation de la rouille, l'hydroxyde de fer III solide, en surface :



**6.** De nombreux métaux se détériorent facilement suite à la corrosion comme le fer : 20 % de la production mondiale d'acier disparaît chaque année. Il est nécessaire de les protéger.

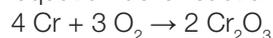
On peut citer la protection par application de peintures protectrices, ou par l'intermédiaire d'une plaque de zinc sur la coque qui s'oxyde à la place de l'acier.

**7.** L'oxyde formé lors de la réaction de corrosion se dépose à leur surface et les protège de la corrosion (dépôt vert appelé vert-de-gris sur les pièces contenant du cuivre comme la statue de la liberté). On parle de couche passivante.

**8.** L'acier inoxydable contient une plus grande proportion de l'élément chrome.

**9.** En s'oxydant en contact du dioxygène de l'air, il forme une couche protectrice d'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en surface.

On peut écrire l'équation de la réaction suivante :



**10.** S'il se forme des fissures, le Cr peut reformer la couche passivante : c'est la repassivation. Cependant si ce phénomène se renouvelle souvent, le Cr s'appauvrit et ne peut plus reformer de couche passivante. L'acier n'est plus protégé. Il n'est donc pas définitivement protégé.

**11.** On peut citer :

- la protection anodique : une anode métallique s'oxyde à la place du métal. Inconvénient : elle crée à la cathode (métal à protéger) du dihydrogène qui peut casser l'acier.
- utilisation de peinture qui isole la surface du milieu corrosif extérieur. Inconvénient : polluant, néfaste pour l'environnement

**13. a.**

Observations dans la boîte de pétri n° 1 :

- (1) Une coloration bleue à la pointe et à la tête du clou
- (2) Une coloration rose au centre du clou

Interprétations :

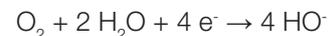
- (1) La coloration bleue témoigne de la formation d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  (doc7).

On déduit la demi-équation d'oxydoréduction ayant lieu aux extrémités :

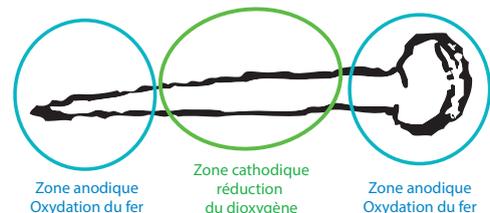


- (2) La coloration rose témoigne de la formation d'ions  $\text{HO}^-$  (doc7).

On déduit la demi-équation d'w au milieu :



**b.**



**14.** On observe dans la boîte de pétri n° 2 une coloration bleue également sur la zone d'écrouissage, là où est tordu le clou.

On en déduit que l'oxydation du fer  $\text{Fe}$  en ions  $\text{Fe}^{2+}$  a lieu sur les zones d'écrouissage. On peut conclure que les zones d'écrouissage favorisent la corrosion du fer.

**15. a.** On observe dans la boîte de pétri n° 3 une coloration bleue à la pointe où il n'y a pas de zinc et une absence de coloration bleue mais une coloration blanche à l'extrémité reposant sur le morceau de zinc. On en déduit que là où il y a le zinc, il se forme les ions  $\text{Zn}^{2+}$ . On peut conclure que le zinc s'oxyde à la place du fer. Il est ainsi protégé de la corrosion.

**b.** Le zinc s'oxydant à la place du fer, il constitue alors l'anode de la micropile. On parle alors d'anode sacrificielle.

**16.** On observe aucune zone de corrosion pour l'acier inoxydable traité par laser. Il se comporte donc comme un métal noble qui est résistant à la corrosion.

**17.** L'acier non traité présente des zones d'écaillage en sa surface qui favorisent la corrosion comme montré lors de l'expérience du document 6 avec la boîte de pétri n° 2.

**18.** Ce traitement permet de lisser la surface et de supprimer les zones d'écaillage. De plus la figure B nous montre que le traitement laser permet d'augmenter la proportion de Cr en surface de l'acier inoxydable (40 % à 0,01 µm de profondeur pour l'acier inoxydable traité contre 20 % pour l'acier inoxydable non traité). Vu que le Cr est l'élément chimique qui protège contre la corrosion, ceci augmente la résistance de l'acier inoxydable à la corrosion.

**19.** L'acier va garder toutes ses propriétés volumiques vu que le traitement se fait sur une fine couche en surface. De plus cela évite d'utiliser des peintures qui sont néfastes pour l'environnement.

**20.** Agents chimiques, à moyen ou long terme, cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction.

**21.** Les traitements de surface actuellement utilisés utilisent du Cr (VI) qui d'après la réglementation Reach-RoHS est CMR, nocif pour la santé et pour l'environnement. Les traitements de surface actuellement utilisés sont donc problématiques pour l'environnement et pour la santé.

**22.** La protection à base de sol-gel n'utilise pas de chrome.

**23.** On observe que le revêtement sol-gel couvre totalement la surface de l'alliage : il est dit couvrant. On observe qu'il présente une surface plane : on dit qu'il est nivelant. Le film déposé reste fin : quelques µm (voir l'échelle).

**24.** D'après le document 11, on observe que la présence de fissures dans le métal va oxyder celui-ci. On a bien formation d'une micropile composée :

- d'une anode, où a lieu l'oxydation :



- d'une cathode, où a lieu la réduction :



**25.** L'ion chlorure Cl<sup>-</sup> favorise la corrosion, d'où l'utilisation du brouillard salin pour tester la résistance à la corrosion.

**26.** On observe d'après la figure B du document 10, que le métal ne présente aucune zone de corrosion après 2 000 heures d'immersion dans un brouillard salin. Le critère du cahier des charges des industriels qui exige une résistance pendant 500 heures est largement validé.