

PSI 2017 - 2018*
TD CHIMIE N°4 - CORROSION
CENTRALE 2015

Cette partie s'intéresse à la corrosion et à la protection d'un alliage utilisé dans l'industrie aéronautique. L'hétérogénéité de l'alliage 2024 entraîne l'existence de contacts entre des zones riches en aluminium et des zones riches en cuivre. Ceci peut conduire à une corrosion localisée susceptible de créer des micro-cavités au sein de la structure métallique de l'avion. Pour étudier ce phénomène, des chercheurs ont élaboré un matériau modèle, représenté dans la **figure 16**, formé de deux cylindres concentriques l'un en aluminium et l'autre en cuivre.

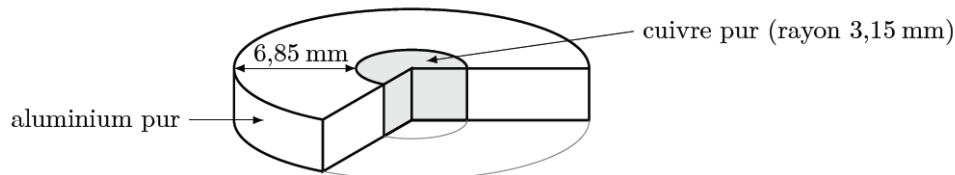


Figure 16 Coupe du matériau binaire cuivre-aluminium

Après 24 heures d'immersion dans une solution aqueuse adaptée, ce matériau fait apparaître une micro-crevasse, signe d'une dissolution locale de métal, et un dépôt de cuivre à la surface de l'aluminium (voir figure 17).

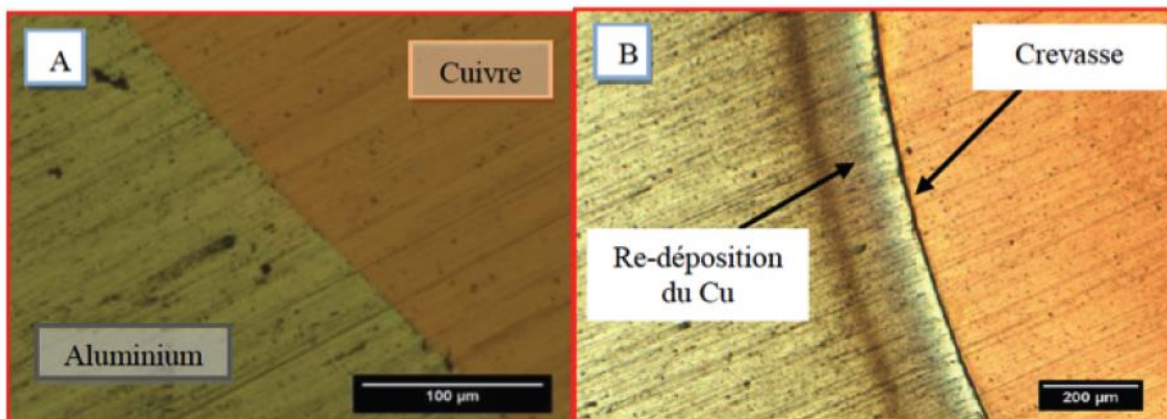


Figure 17 État du matériau avant (A) et après (B) immersion pendant 24 h

L'objectif de cette sous-partie est de rendre compte d'un mécanisme probable pour ce phénomène. Le mécanisme proposé par les chercheurs a été schématisé dans la **figure 18**.

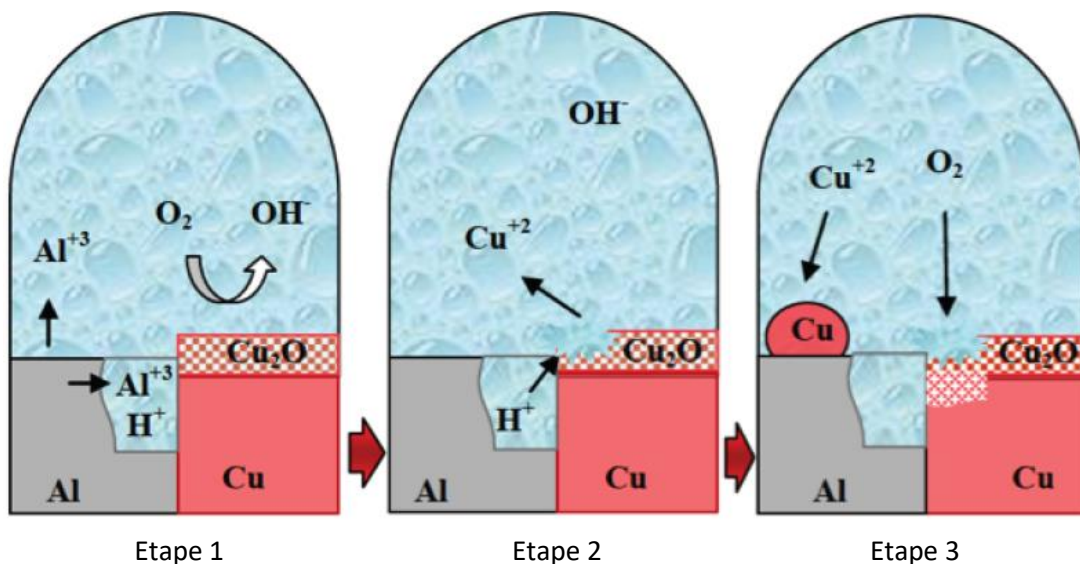


Figure 18 Mécanisme de corrosion localisée de l'aluminium

1. Corrosion galvanique de l'aluminium

Montrer que les indications et courbes ci-dessous permettent d'expliquer l'étape 1 du mécanisme ci-dessus ; identifier notamment l'anode et la cathode et écrire les demi-réactions qui s'y produisent.

- La surface de cuivre se recouvre spontanément d'une couche d'oxyde de cuivre (I) $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ au début de l'immersion.
- Les courbes courant-potentiel limitées aux portions mettant en jeu les espèces présentes dans le milieu sont représentées ci-dessous :

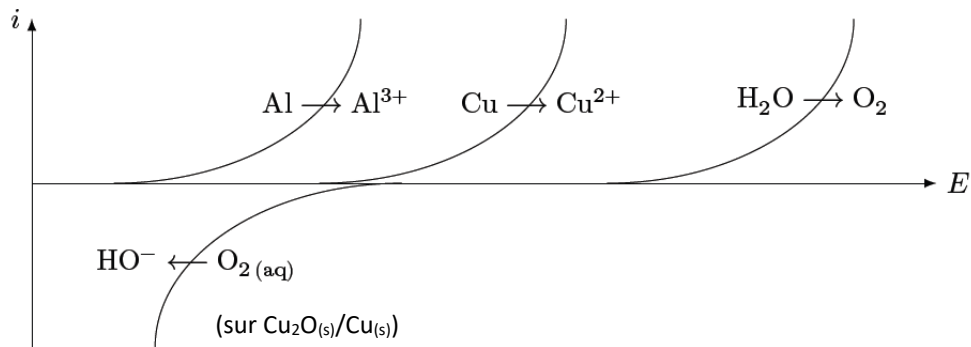


Figure 19

- Le cation Al^{3+} est en réalité présent sous forme $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, acide du couple $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} / \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, dont le pK_a vaut 3.

2. Dissolution de l'oxyde de cuivre (I)

Le caractère confiné de la zone d'oxydation (cavité visible sur les figures 18)) empêche toute modération de l'acidification par la migration des OH^- depuis l'extérieur de cette cavité.

- Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction mettant en jeu les couples $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_2\text{O}$ et $\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}$.
- En déduire que l'acidification locale du milieu rend favorable la formation des ions Cu^{2+} .

3. Redépôt du cuivre

Les portions de courbes courant-potentiel associées aux espèces présentes sont reproduites figure 20. Justifier le dépôt de cuivre à la surface de l'aluminium.

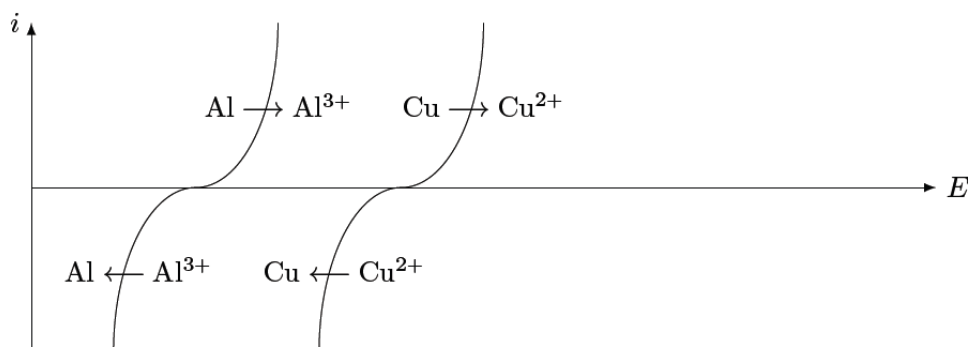


Figure 20

La réaction est-elle directe ou correspond-t-elle à une pile de corrosion ?

4. Conclusions

Les analyses faites ci-dessus sont-elles en accord avec les étapes de la figure 18 ? Discuter notamment de l'attaque du cuivre dans l'étape 3.

Commenter les photos de la figure 17.

5. Protection contre la corrosion

Une couche d'alumine, $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$, barrière contre la corrosion, peut se former à la surface de l'aluminium et ainsi protéger le métal. Il est d'usage d'augmenter l'épaisseur de cette couche

au moyen d'une électrolyse pour en améliorer l'efficacité. La figure 21 reproduit la courbe courant surfacique (I) – potentiel (E) acquise avec une électrode de travail en aluminium plongeant dans une solution conductrice.

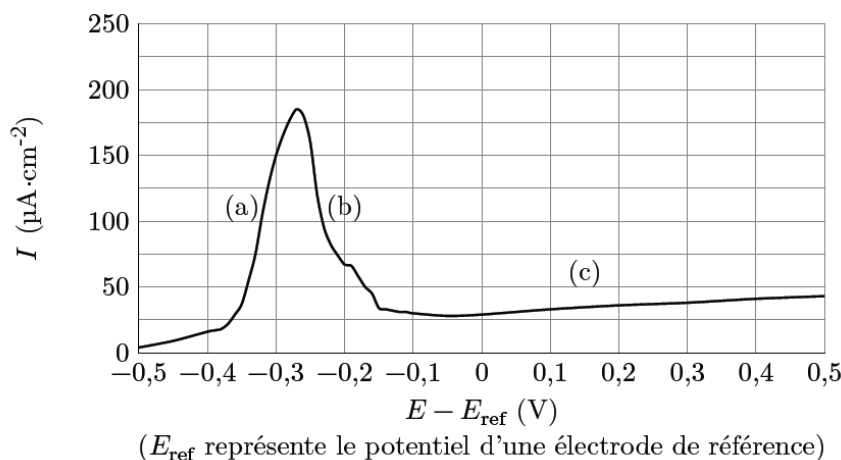


Figure 21 Courbes courant-potential avec une électrode de travail en aluminium

- Expliquer ce qui se produit à la surface de l'aluminium lors des phases (a) et (b). Proposer une explication au fait que l'intensité reste très faible lors de la phase (c).
- Lors de l'électrolyse, à quelle borne d'un générateur continu faut-il brancher la pièce en aluminium afin d'augmenter le dépôt d'alumine Al_2O_3 ? Justifier au moyen d'un schéma électrique.
- En fixant le potentiel de l'électrode d'aluminium à $-0,25$ V par rapport à l'électrode de référence, déterminer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche d'alumine obtenue au bout d'une heure de fonctionnement.

Données à 298 K.

	O	Al	Cu
Numéro atomique	8	13	29
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	16,0	27,0	63,5
Rayon métallique (pm)		143	128

Densité de l'alumine Al_2O_3 : $d = 4$.

Constantes

Constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Faraday $F = 96,5 \times 10^3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Potentiels standard d'oxydoréduction

Couple	Al^{3+}/Al	$\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$	Fe^{2+}/Fe	Cu^{2+}/Cu	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	I_2/I^-	$\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$
E° (V)	-1,66	0,00	-0,44	0,34	0,080	0,62	0,96	1,23