

# Lycée Baimbridge, MP 2025-2026

*à rendre pour le 22 janvier 2026*

## Physique Chimie

### DM 14

#### **Corrosion d'un acier en milieu acide (Adapté de CCINP MP 2015, Mines MP 2016)**

L'acier est un alliage majoritairement composé de fer, et également de moins de 1,2% (en masse) de carbone. La corrosion des aciers est particulièrement marquée aux Antilles, en raison du sulfure d'hydrogène  $H_2S$  dégagé par la décomposition des algues sargasses. Dans ce problème, nous allons tout d'abord expliquer ce phénomène de corrosion, puis étudier comment il est possible de construire un acier dit "inoxydable".

L'acier inoxydable contient également, en plus du fer et du carbone, au moins 10,5% (en masse) de chrome nécessaire pour garantir la formation d'une couche passive résistante à la corrosion. En effet, au contact du dioxygène, une couche d'oxyde de chrome va se créer à la surface du matériau. Cette couche protège alors l'acier et a la particularité de pouvoir s'auto-régénérer.

Bien que les aciers inoxydables résistent bien à la corrosion généralisée, voire à la corrosion par piqûres, ils peuvent effectivement présenter une forte sensibilité à une attaque localisée le long des joints de grains dans certains milieux: ce type d'attaque est appelé corrosion intergranulaire. Diverses causes peuvent être à l'origine de cette attaque mais le cas le plus fréquemment rencontré est dû à l'état sensibilisé de l'acier : cet état est caractérisé par la formation, contrôlée par la diffusion, de composés riches en chrome, ce qui entraîne un appauvrissement en cet élément dans la matrice située de part et d'autre du joint de grain. Toutefois, un tel état ne provoque pas nécessairement une attaque : suivant le milieu en contact avec l'acier inoxydable, il y a ou non corrosion intergranulaire. Cela illustre bien que la sensibilité à ce type de corrosion est impérativement à associer à un couple matériau-milieu.

**Données :**

- à 298 K, on prendra :  $(RT/F)\ln x = 0,06 \log x$  en volt (V),
- potentiels standards par rapport à l'électrode standard à hydrogène à 298 K :

Couples	$O_{2(g)}/H_2O$	$H_3O^+_{(aq)}/H_{2(g)}$
$E^\circ$ (V)	1,23	0,00

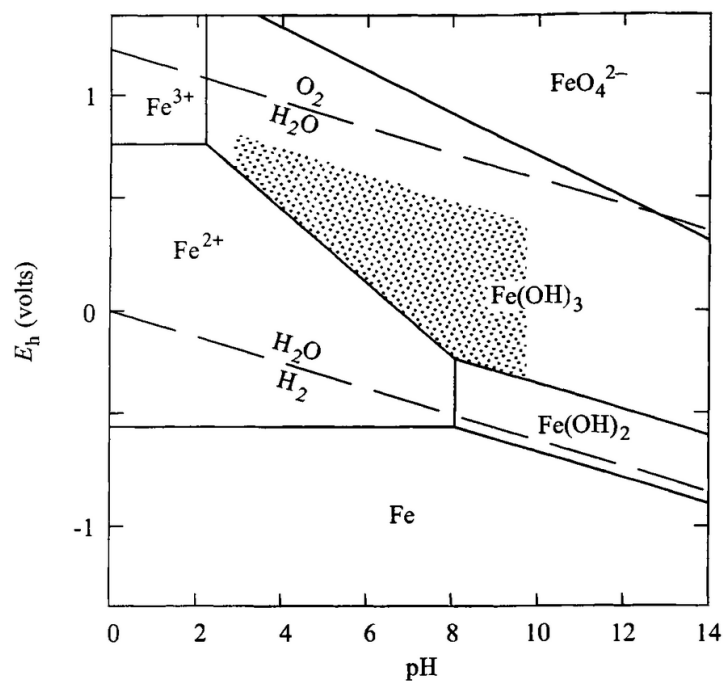
- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ,
- nombre d'Avogadro  $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,
- charge électrique élémentaire  $e = 1,60.10^{-19} \text{ C}$ ,
- masse volumique  $\rho_{acier} = 8,0.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ ,
- rayons atomiques

Atome	Ti	C
Rayons (pm)	145	77

- masses molaires atomiques

Atome	Ti	C	Fe
Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	47,9	12,0	55,6

## 1 Corrosion d'un acier classique en présence de $H_2S$



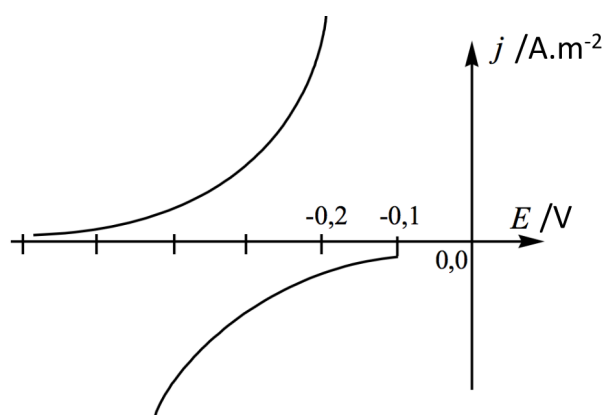
On considère dans un premier temps un acier classique (non inoxydable, donc ne contenant pas de chrome). La figure ci-dessus montre le diagramme potentiel-pH du fer.

- 1 – Écrire l'équation-bilan de la réaction concernant le fer métallique en présence d'eau et en absence de dioxygène dissous, dans un milieu basique (typique des bétons). Y a-t-il un risque de corrosion ?

□ 2 – Le sulfure d'hydrogène, gaz dégagé par les sargasses, est un acide faible du couple  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$  ( $pK_a = 6.9$ ). Sa solubilité dans l'eau est  $s_0 = 1.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Calculer le pH, noté  $\text{pH}_1$ , d'une solution saturée de  $\text{H}_2\text{S}$ .

□ 3 – Écrire maintenant la réaction subie par l'acier à  $\text{pH} = \text{pH}_1$ . L'acier est-il protégé de la corrosion ?

On étudie le phénomène sur l'acier d'un béton armé. L'étude est menée à partir de courbes densité de courant-potentiel. La figure suivante représente les courbes relatives à l'oxydation du fer en ions  $\text{Fe}^{2+}$  et à la réduction de l'eau en dihydrogène.



□ 4 – Reproduire la figure et associer à chaque courbe le phénomène correspondant. Justifier notamment par l'écriture de demi-équations d'oxydoréduction. Faire figurer la position du potentiel de corrosion  $E_{\text{cor}}$  et de la densité de courant de corrosion  $j_{\text{cor}}$ .

## 2 Corrosion généralisée et acier inoxydable

Dans un souci de simplification et de modélisation, l'acier inoxydable étudié ici sera uniquement composé de fer Fe, de carbone C et de chrome Cr avec une teneur massique en chrome égale à 16,1 %.

La figure suivante présente un diagramme simplifié potentiel-pH du chrome à 298 K. La concentration des espèces dissoutes étant de  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , ce dernier fait intervenir 6 espèces :  $\text{Cr}(\text{s})$ ,  $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ .

□ 5 – Indiquer pour chacun des domaines (A, B, C, D, E, F) du diagramme l'espèce chimique correspondante.

□ 6 – Sur ce diagramme ont été portées deux droites en pointillés délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Rappeler les équations de ces deux droites en utilisant les conventions habituelles.

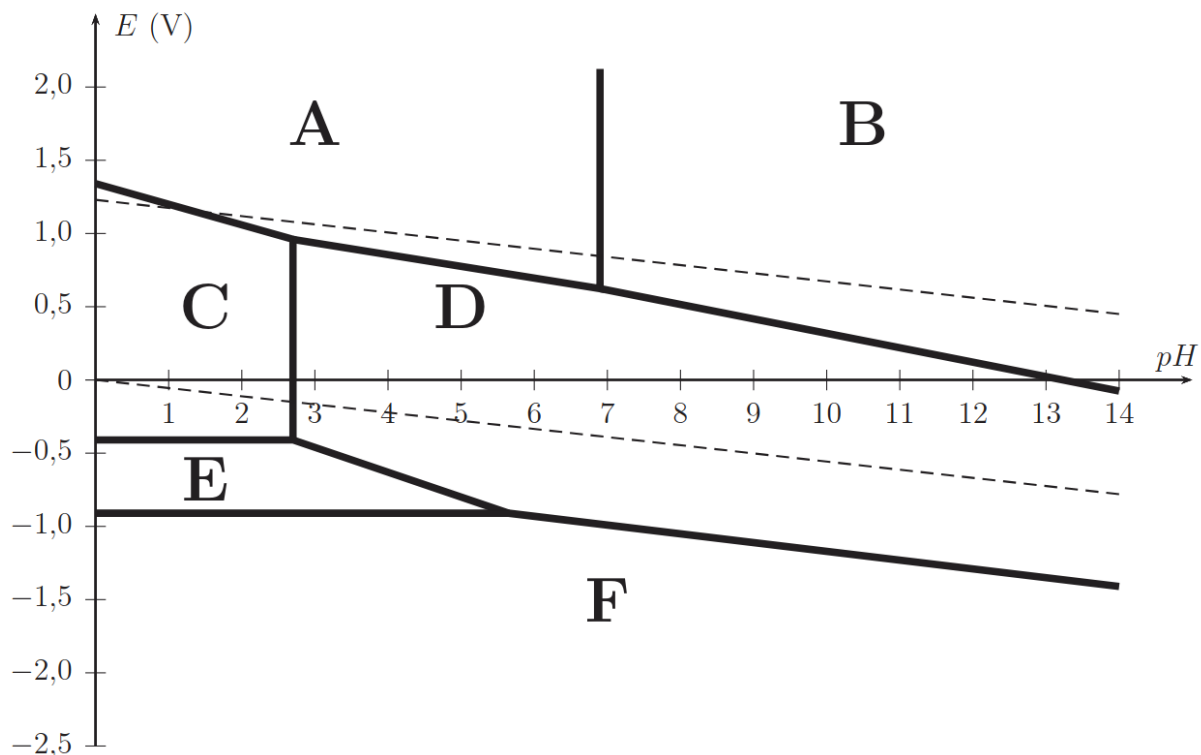


Figure 1: Diagramme simplifié potentiel - pH du chrome à 298 K.

- 7 – Discuter du comportement du chrome métallique dans une eau désaérée et dans une eau aérée.

Une couche de passivation dite native se forme toujours à la surface d'un acier inoxydable. Lorsque celui-ci est en présence d'une solution dont la valeur du pH est égale à 6, l'acier inoxydable résiste toujours très bien à l'oxydation.

- 8 – Quel oxyde de chrome est responsable de la passivation? Quelle est la conséquence pour l'acier inoxydable étudié ?

Pour étudier le comportement de cet acier, on plonge un échantillon de matériau dans une solution aqueuse acide et on fait varier lentement le potentiel tout en mesurant l'intensité du courant électrique issue des réactions électrochimiques qui se produisent. On obtient le tracé de la courbe intensité-potentiel  $j_a = f(E)$  (voir figure suivante) sur laquelle trois zones se distinguent nettement : une zone de corrosion, une zone de passivation et une zone dite transpassive.

- 9 – Faire un schéma du dispositif expérimental permettant de réaliser le tracé de la courbe. On précisera notamment le rôle de chacune des électrodes utilisées.

- 10 – Pour quelle(s) valeur(s) de potentiel cet acier est-il passivé? Écrire la demi-équation électronique correspondante à la formation de la couche de passivation.

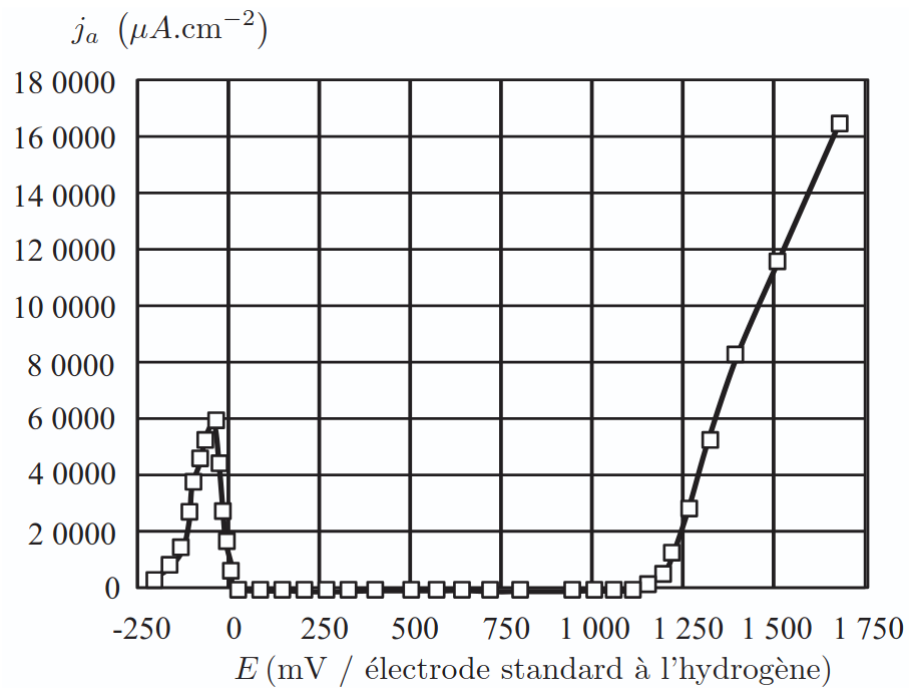


Figure 2: Courbe intensité-potentiel  $j_a = f(E)$  de l'acier inoxydable étudié en milieu acide. La teneur massique en chrome est de 16,1 %

□ **11** – Dans la zone transpassive, la couche de passivation commence à se dissoudre et un dégagement gazeux peut également être observé. Interpréter ces faits expérimentaux.

### 3 Rôle du chrome dans la corrosion intergranulaire

#### Document n° 1 - Corrosion intergranulaire et joints de grain

Les joints de grains sont des zones particulières : elles séparent des grains d'orientation cristallographique différente et constituent des sites favorables à la précipitation des carbures de chrome. Le cas le plus fréquent de corrosion intergranulaire est celui d'un alliage dit sensibilisé. Le phénomène de sensibilisation consiste en la précipitation, aux joints de grains, de composés riches en chrome : les carbures de chrome  $\text{Cr}_{23}\text{C}_{6(s)}$  dont la teneur massique est très élevée (95 % en chrome). La matière adjacente se trouve alors appauvrie en cet élément : sa teneur en chrome passant sous le seuil critique des 12 % reconnu comme un minimum pour pouvoir développer une passivité stable.

La précipitation des carbures de chrome appauvrit en chrome les zones proches des joints de grain. En effet, en raison de leur plus grande taille, les atomes de chrome diffusent plus lentement que les atomes de carbone. Or, une faible teneur en chrome rend la passivation difficile. Ainsi, sous certaines conditions, les zones appauvries près des joints de grain deviennent alors actives, alors que le cœur du grain reste passif : il se forme ainsi une pile de corrosion.

La sensibilisation de l'acier est la conséquence d'un chauffage et d'un maintien suffisamment long entre 500 et 800 °C, d'un traitement d'hypertrempe (chauffage vers 1 050 °C) suivi d'un refroidissement trop lent. Cette sensibilisation peut aussi être provoquée par l'opération de soudage dans une zone (ayant atteint une température comprise entre 500 et 800 °C) appelée zone affectée thermiquement (ZAT) ou zone affectée par la chaleur (ZAC).

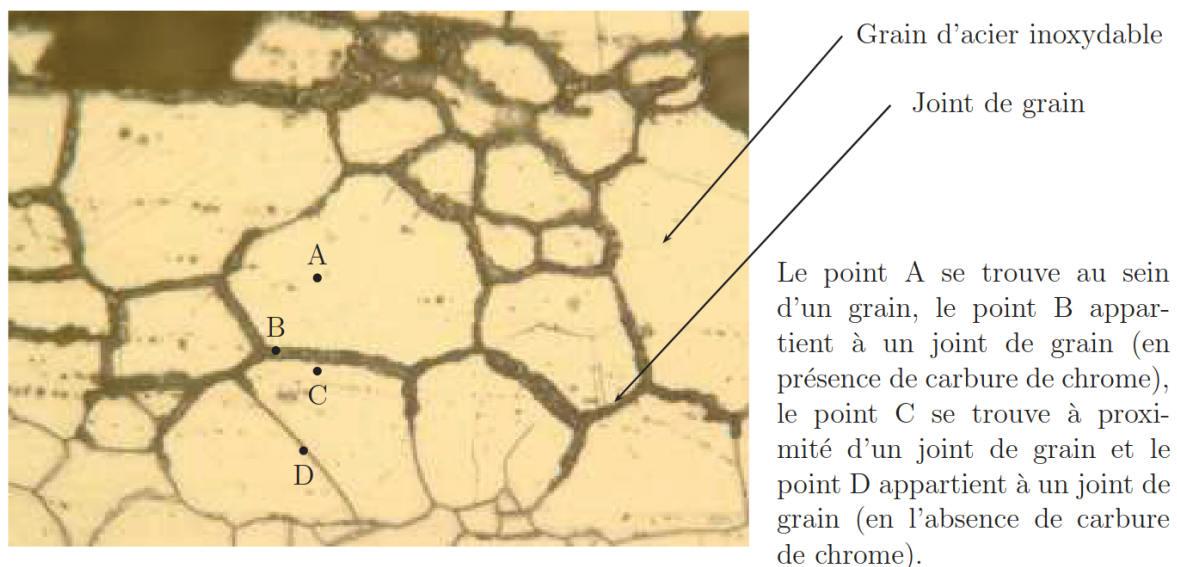


FIGURE 3 – Photographie de la structure d'une pièce en acier inoxydable soumise à la corrosion intergranulaire.

Document n° 2 - Représentation de la déchromatisation aux joints de grain par suite de la précipitation de carbures de chrome

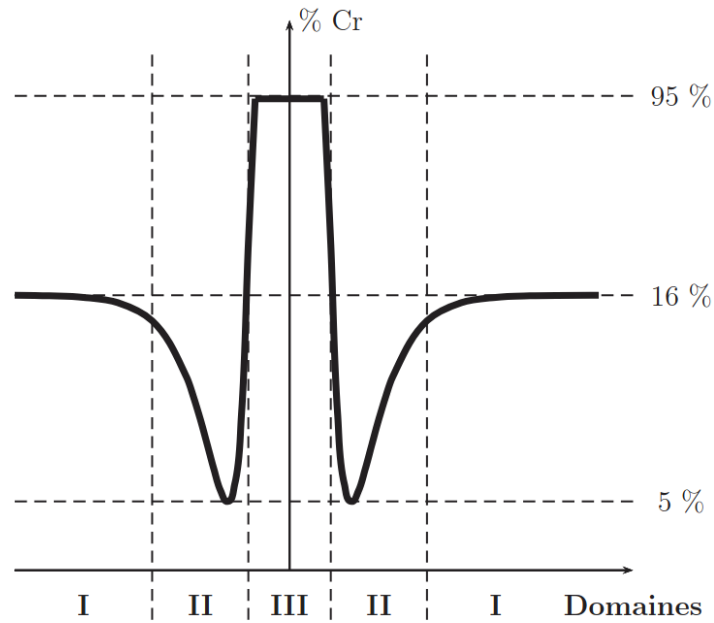


FIGURE 4 – Evolution de la teneur en chrome dans une pièce d'acier inoxydable soumise à la corrosion intergranulaire (échelle des ordonnées non respectée).

Document n° 3 - Influence de la teneur en chrome dans un acier inoxydable

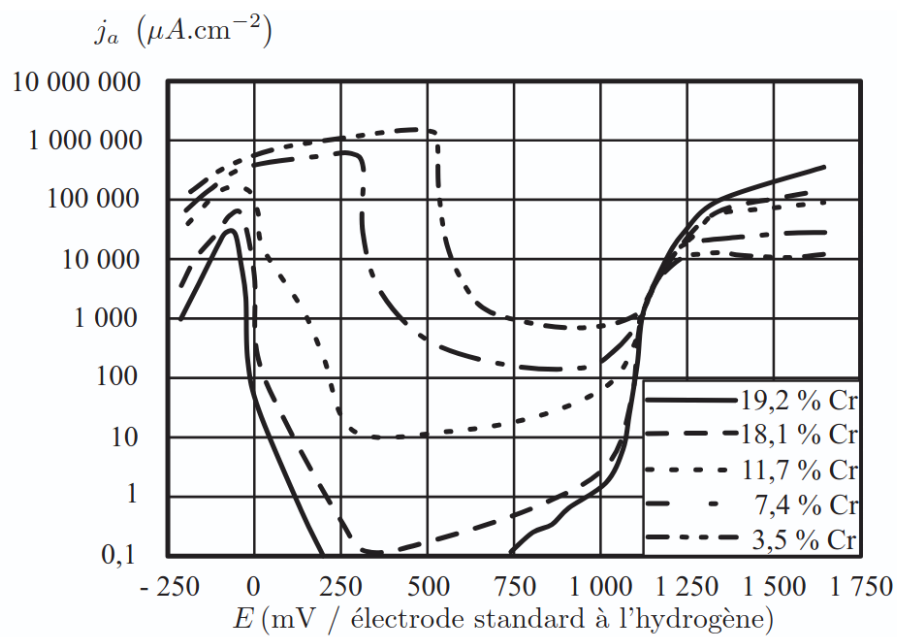


FIGURE 5 – Courbes intensité-potential  $j_a = f(E)$  d'aciers inoxydables en milieu aqueux acide en fonction de leur teneur en chrome. L'échelle utilisée sur l'axe des ordonnées est logarithmique.

#### Document n° 4 - Utilisation d'une échelle logarithmique

Pour lire des valeurs sur une échelle logarithmique, on procède de la manière suivante :

- soit  $L$  la distance (cm, mm, m, ...) entre deux graduations (1 à 10, 10 à 100, ...),
- soit  $\ell$  la distance (cm, mm, m, ...) de la graduation de gauche au point qui vous intéresse.

On calcule désormais le terme  $10^{\ell/L}$ . En multipliant par la graduation de gauche (1, 10, 100, ...) par  $10^{\ell/L}$ , on trouve la valeur du point recherché.

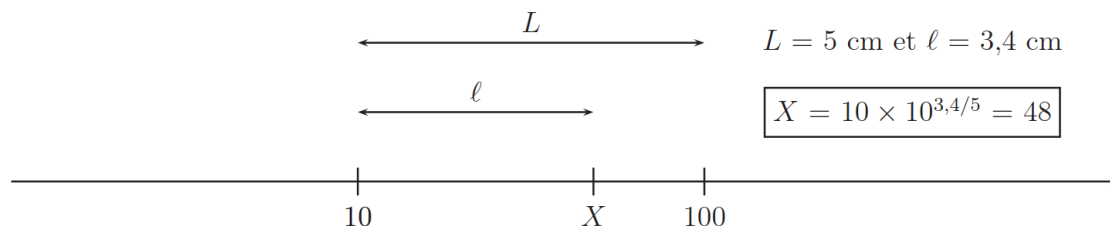


FIGURE 6 – Lecture sur une échelle logarithmique.

□ **12** – Sachant que le carbure de chrome est une espèce inerte, expliquer pourquoi l'existence de ce précipité au niveau du joint de grain est responsable de l'apparition d'une pile de corrosion. Préciser alors où se trouvent les zones anodique et cathodique à l'aide d'un schéma succinct.

□ **13** – A quel(s) domaine(s) de la figure 4 (document 2) appartiennent les points A, B et C relatifs au document 1 ? Justifier succinctement.

On souhaite fabriquer une pièce dont la durée de service en milieu acide est estimée à 4000 heures et fonctionnant sous un potentiel de 750 mV/E.S.H. On définit à ce stade la densité de courant anodique  $j_a$  et le volume du matériau  $V$  concerné lors de l'étude :

$$j_a = \frac{i_a}{S} \quad \text{et} \quad V = S \times \delta \quad (1)$$

□ **14** – Exprimer l'épaisseur de fer dissout notée  $\delta$  en fonction notamment de la densité de courant anodique  $j_a$ , de la masse volumique de l'acier  $\rho_{\text{acier}}$ , de la durée de fonctionnement  $\Delta t$  et de la masse molaire du fer  $M_{\text{Fe}}$ . On supposera que le fer s'oxyde en ions fer II et la masse de fer oxydée sera assimilée à celle de l'acier.

□ **15** – Calculer alors l'épaisseur  $\delta$  de la couche attaquée après 4000 heures de fonctionnement pour l'acier inoxydable étudié.

□ **16** – Sachant qu'une pièce en acier inoxydable n'est plus utilisable si l'épaisseur de la couche attaquée est de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ , vérifier que la teneur en chrome de celle-ci est inférieure à 12 %.