

Chapitre VI. Protection contre la corrosion

VII.1. Introduction

Afin de limiter la dégradation des métaux et alliages en service, des traitements de surface sont appliqués. En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur (figure 1):

- le matériau lui-même (domaine d'utilisation, formes adoptées, contraintes en fonction des applications, prix et disponibilité des matériaux),
- la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, etc.) ou,
- l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

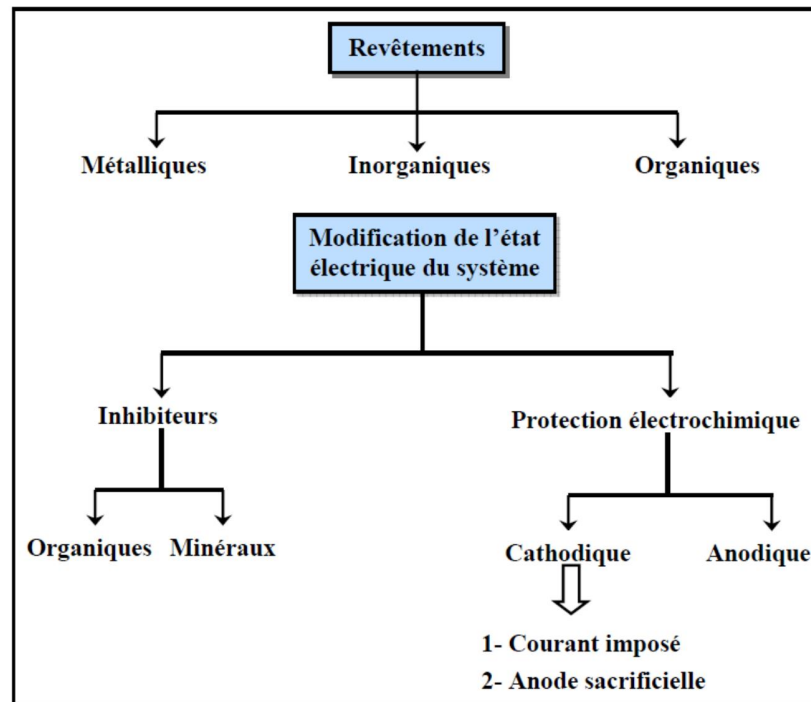


Figure 1. Les moyens de protection contre la corrosion

VII.2.1. Protection anodique et cathodique

Ces deux types de protection impliquent la modification du potentiel du métal. Dans ces méthodes, le potentiel du métal à protéger est décalé, par application d'un à partir d'une source d'énergie.

VII.2.1. La protection anodique: la protection anodique est contrôlée par la formation d'un film passif protecteur sur la surface du métal ou l'alliage en utilisant un potentiel externe appliqué. La protection anodique est basée sur l'imposition d'un potentiel dans la zone de passivité comme le montre la figure 2a.

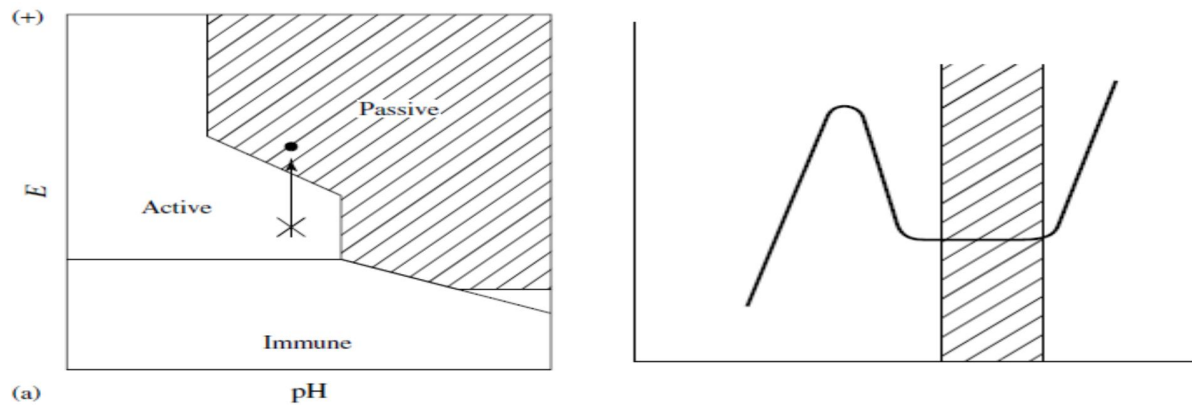


Fig. 2a. Concept de protection anodique. (a) diagramme tension-pH, (b) courbe de polarisation.

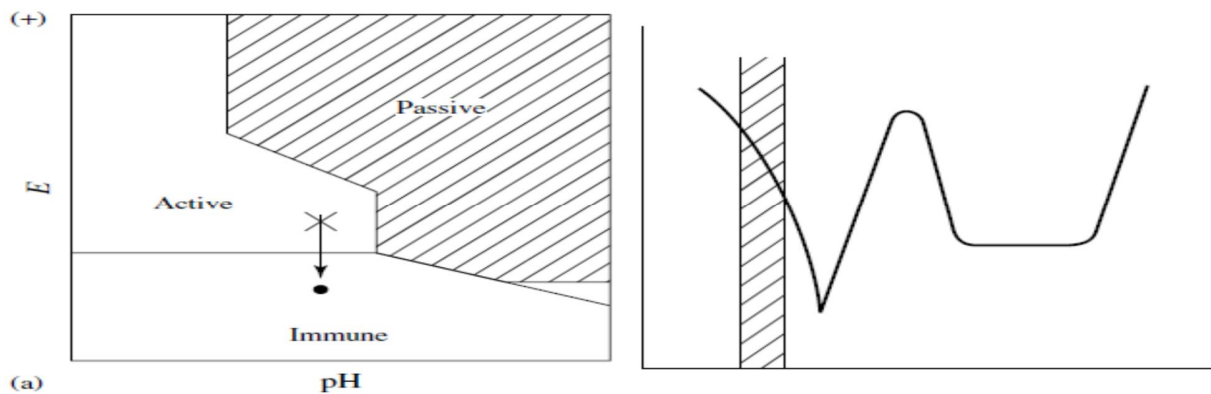


Fig. 2b. Concept de protection cathodique. (a) diagramme tension-pH, (b) courbe de polarisation.

VII.2.2. La protection cathodique : La protection cathodique d'un matériau en contact avec un électrolyte consiste à placer ce matériau à un potentiel électrique négatif où la corrosion devient thermodynamiquement impossible (figure 2b). Comme valeur de potentiel, au-dessous duquel l'acier ne peut se corroder dans un milieu ayant un pH compris entre 4 et 9, on admet le critère de $i \leq 850$ mV, mesuré par rapport à l'électrode impolarisable au sulfate de cuivre en solution saturée.

VI.3. Protection cathodique avec anode sacrificielle

Contrairement à la protection par imposition d'un potentiel externe, l'utilisation d'anode sacrificielle ne demande pas l'utilisation d'une source d'énergie externe. Une cellule galvanique est formée entre le matériau à protéger et l'anode sacrificielle dans laquelle les électrodes passent spontanément de cette dernière vers la première (figure 3). Donc, la source des électrons (l'anode sacrificielle) aura un potentiel plus négatif que celle du matériau à protéger.

La protection cathodique par anodes sacrificielles a pour but de mettre à profit l'effet du couple galvanique (pile) créée par l'association, dans un même électrolyte, de deux métaux différents (le métal à protéger et un métal

moins noble qui constitue l'anode). Dans ce type de protection, l'anode se consomme par dissolution en portant la surface du métal à protéger au-delà de son potentiel d'immunité.

Pour que la protection existe, il faut :

- que la pile débite, donc que l'anode soit reliée électriquement au métal,
- que la surface à protéger et l'anode soient plongées toutes dans le même milieu électrolytique,
- que l'installation soit adaptée à la surface à protéger (dimensions, nombre, répartition des anodes).

La protection par anodes sacrificielles n'a pas une durée indéfinie. Elle s'arrête avec la disparition du matériau sacrificiel ou par blocage électrochimique.

Exemple : L'anode sacrificielle de l'acier :

Il existe plusieurs types d'anodes dont les caractéristiques et les applications sont différentes. Dans le cas de la protection de l'acier, les anodes utilisées sont à base de zinc, d'aluminium ou de magnésium. Des études et l'expérience ont permis de déterminer, pour chacun des métaux les seuils d'impureté admissibles ainsi que les éléments d'alliage complémentaires nécessaires pour obtenir les meilleures performances. De nombreux alliages spécifiques pour la protection cathodique existent aujourd'hui sur le marché.

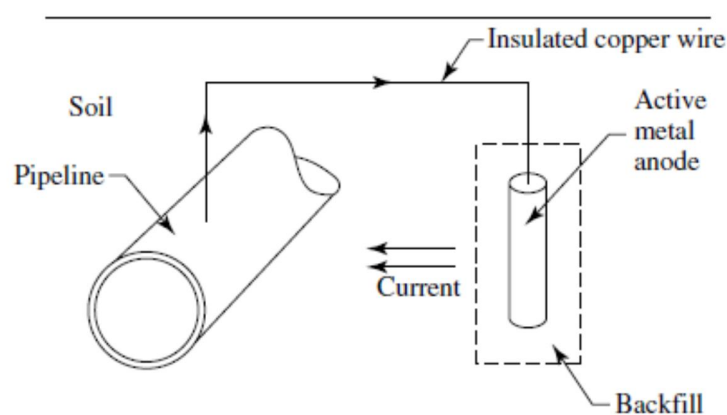


Figure 3. Schéma de protection cathodique avec anode sacrificielle

VII.4. Protection par revêtements

VII.4.1. Protection par revêtements métalliques

Les métaux sont recouverts d'autres métaux de différentes manières. Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Outre leur effet anti-corrosion, remplissent souvent une fonction décorative. On les utilise aussi comme protection contre l'usure.

Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques. Voici les plus importantes :

- l'électrodéposition,
- la déposition chimique,
- l'immersion dans du métal liquide,
- la déposition par phase gazeuse (PVD, CVD),

- la déposition par projection au pistolet.

Mécanismes de protection par revêtements métalliques Selon leur comportement, il existe deux types de revêtements métalliques:

- revêtements nobles ou cathodiques ;
- revêtements moins nobles anodiques ou sacrificiels.

a) Revêtements nobles ou cathodiques

Le métal à protéger est moins noble que le revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier (Fig.4a). En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci se corrode localement et joue un rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut.

b) Revêtements anodiques ou sacrificiels

Le substrat est plus noble que le revêtement, c'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) (Fig.4b). Le phénomène s'inverse, le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat cathode reste protégé. Dans ce cas, la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur ce qui implique très souvent l'augmentation de l'épaisseur du revêtement.

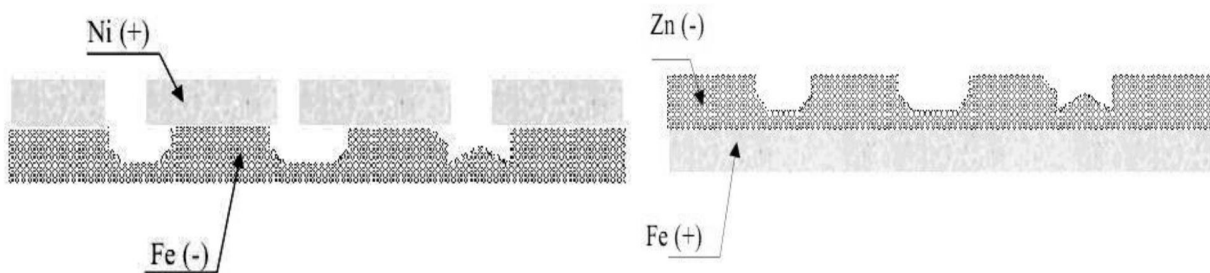


Fig. 4a. Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer) Fig. 4b. Revêtement anodique (cas du zinc sur fer)

VII.4.2. Revêtements inorganiques

Parmi les revêtements inorganiques; on distingue deux types:

- les couches de conversion,
- les couches étrangères au substrat.

Les couches de conversion sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi. Elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat. Les couches étrangères au substrat sont, en revanche, fabriquées par des procédés de déposition qui n'impliquent pas une réaction du substrat, tels les procédés PVD et CVD ou l'émaillage. La composition des couches est alors indépendante de celle de substrat.

VII.4.2. Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métalliques et le milieu.

On classe les revêtements organiques pour la protection des métaux contre la corrosion en trois familles:

- les revêtements en bitume
- les revêtements polymériques,
- les peintures et vernis.

VI.5. Les inhibiteurs de Corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu.

D'une manière générale un inhibiteur doit:

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique,
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants,
- être stable aux températures d'utilisations,
- être efficace à faible concentration,
- être compatible avec les normes de non-toxicité,
- être peu onéreux.

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- par domaine d'application (milieu acide, milieu alcalin, phases gazeuses, etc..),
- par réaction partielle anodique, cathodique, mixte),
- par mécanisme réactionnel (adsorption, passivation, précipitation, élimination de l'agent corrosive).

a. Domaine d'application

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application :

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.
- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer la corrosion.
- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage.

b. Influence sur les réactions électrochimiques partielles

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles:

- les inhibiteurs anodiques,
- les inhibiteurs cathodiques,
- les inhibiteurs mixtes.

La figure 5 montre schématiquement l'influence de ces trois types d'inhibiteurs sur les courbes de polarisation, dans un système où la cinétique des réactions partielles suit l'équation de Butler-Volmer. Quand la corrosion est sous contrôle cathodique (la polarisation des cathodes est plus importante que celle des anodes) et quand l'inhibiteur est cathodique, la surface des cathodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente tandis que celle des anodes reste inchangée. Même si la quantité d'inhibiteur ajoutée est insuffisante pour recouvrir toutes les cathodes, l'intensité du courant de corrosion diminue (Fig.5.a). Si l'inhibiteur est anodique (Fig.5.b), la surface des anodes diminue quand la concentration en inhibiteur augmente. Si la concentration en inhibiteur est insuffisante, c'est-à-dire si une partie des anodes reste nue, la densité de courant sera très élevée sur ces anodes et engendrera une corrosion par piqûres. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions partielles, anodique et cathodique, mais il modifie peu le potentiel de corrosion.

2.4.2. Nature des molécules de l'inhibiteur

2.4.3. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en terme d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [FIA-02]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- 3 Le radical amine (-NH₂),
- 3 Le radical mercapto (-SH),
- 3 Le radical hydroxyle (-OH),
- 3 Le radical carboxyle (-COOH). [34].

2.4.4. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

2.4.5. Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur

de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voir les deux figures 6.

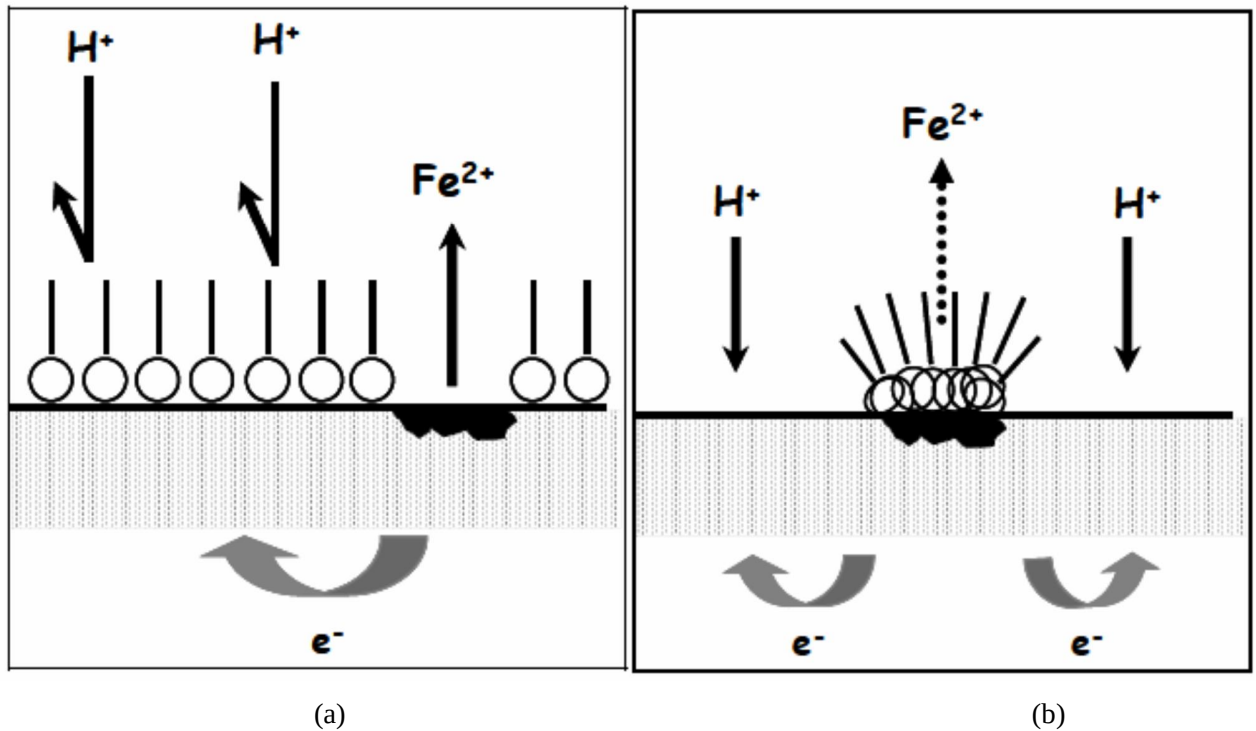


Figure 6. Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqure profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqure est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne.

2.4.6. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués :

la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- 3 Les forces de dispersion (Van derWaals, London) toujours présentes,
- 3 Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,

3 Les liaisons hydrogne dues aux groupements hydroxyle ou amine.

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun dlectrons entre la partie polaire de la molcule et la surface mtallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car bases sur des nergies de liaison plus importantes. Les lectrons proviennent en grande majorit des doubles non appairs des molcules inhibitrices tels que O, N, S, P, (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande lectrongativit). Ladsorption chimique saccompagne dune profonde modification de la rpartition des charges lectroniques des molcules adsorbes. La chimisorption est souvent un mcanisme irrversible.

- Leffet dinhibiteurs de corrosion sur les ractions lectrochimiques peut tre class suivant plusieurs critres :

- * les inhibiteurs anodiques, gnralement sous forme anionique, ralentissent la vitesse de la raction anodique doxydation par formation de composs insolubles avec des ions mtalliques produits sur les sites anodiques. Ces inhibiteurs provoquent laugmentation du potentiel de corrosion (figure 7.a).
- * les inhibiteurs cathodiques ralentissent la vitesse de la raction cathodique de loxydant (oxygne, ou H^+ de leau). Ces inhibiteurs causent la diminution du potentiel de corrosion (figure 7.b).
- * les inhibiteurs dits mixtes agissent la fois sur la raction anodique et cathodique. Ils modifient peu le potentiel de corrosion (figure 7.c).

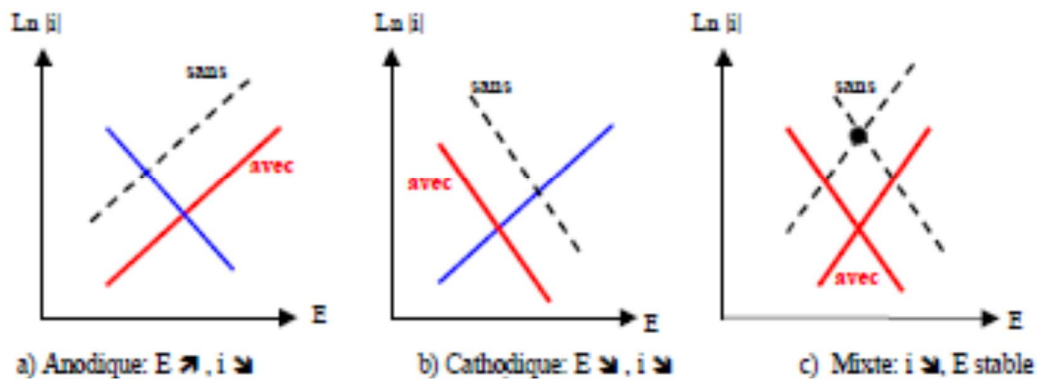


Figure I.7: Modes d'action lectrochimique des inhibiteurs