

A

# COURS

# D'ANTICORROSION

---

## PREMIERE PARTIE

**SEMESTRE 6**  
**IP, PC, TEM**

**21/04/2022**

# Chapitre 1 : Generalites sur la lutte contre la corrosion

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement.

La protection contre la corrosion comprend les méthodes suivantes :

Pour mieux appréhender la lutte contre la corrosion, il est toujours important de garder à l'esprit les formes et les mécanismes de développement de chaque type de corrosion.

- Choix judicieux des matériaux;
- Forme adaptée des pièces;
- Ajout d'inhibiteurs aux circuits;
- Utilisation de revêtements;
- Protection électrochimique.

## I- RAPPEL TYPES DE CORROSION

### 1- LA CORROSION GENERALE

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis à vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusions ou de défauts structuraux, soit à la non sélectivité de l'environnement vis à vis de ces défauts. Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier

La vitesse de corrosion est en général exprimée en termes de perte de masse par unité de surface et par unité de temps (après desquamation dans le cas d'un oxyde adhérent) ou par l'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps.

Ces deux grandeurs sont bien évidemment reliées par la masse volumique du matériau considéré et pour les aciers on a sensiblement  $1 \text{ g.dm}^{-2}.\text{an}^{-1} = 12 \mu\text{m.an}^{-1}$ .

Dans certains cas particuliers, cette corrosion générale peut être notablement accélérée par l'action d'agents extérieurs au couple matériau-milieu environnant. C'est le cas par exemple du phénomène connu sous le nom de "Corrosion par Courants Vagabonds".

## 2- LA CORROSION LOCALISEE

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif.

Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétérophase, présence d'inclusions, protection de surface localement défective, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température).

### a- La corrosion galvanique

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile (Figure IV - 8) qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque.

Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique (réduction de l'oxydant) sont distinctes. Ainsi que nous l'avons mentionné, cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface.

La corrosion due au couplage galvanique de deux matériaux va dépendre de nombreux paramètres que l'on peut regrouper dans les 4 catégories suivantes :

- 1) Les paramètres liés aux matériaux : - Nature et composition des alliages; - Impuretés; - Présence de produits de corrosion ou de film superficiel.
- 2) Les paramètres liés au milieu : - Composition, pH et impuretés; - Résistivité, température et volume; - Débit et agitation (phénomènes diffusionnels).
- 3) Les paramètres liés à l'interface matériau-milieu : - Potentiels d'électrode; - Cinétiques de réaction.
- 4) Les paramètres liés à la géométrie : - Du couple : rapport de surfaces anode / cathode et distribution spatiale; - De la jonction : écartement, résistance de contact.

### b- La corrosion par piqûres

Elle se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre" (en anglais pitting corrosion, de pit : puits, trou), et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète (quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion par exemple).

### **c- La corrosion par effet de crevasse**

Cette forme de corrosion présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres que nous venons d'étudier. Comme cette dernière, elle concerne avant tout les alliages passivables (acières inoxydables, alliages de titane, d'aluminium...) utilisés dans des milieux aérés ou contenant un oxydant et le plus souvent en présence d'halogénures (chlorures par exemple). Elle se rencontre dans des zones confinées (d'où son nom de corrosion par effet de crevasse) de faible volume et où le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques rivées, les zones sous dépôts ou les joints.

### **d- La corrosion intergranulaire**

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Ces derniers en effet constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide.

### **e- La corrosion-érosion et la corrosion-cavitation**

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) et est particulièrement connue pour le cuivre en milieu marin. Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée.

### **f- Les cas particuliers de fissuration sous contrainte**

La corrosion par fissuration des matériaux sous l'action conjuguée d'une sollicitation mécanique et de l'environnement regroupe les phénomènes suivants :

- La corrosion sous contrainte;
- La fatigue corrosion;
- La fragilisation par l'hydrogène

## **II- TRAITEMENTS THERMIQUES DES ACIERS**

Les traitements thermiques des aciers consistent à mettre en application les nombreux changements structuraux qui peuvent découler des transformations de phase ainsi que des phénomènes de recristallisation et de diffusion. On peut les subdiviser en trois groupes :

1) Les recuits ; 2) Les trempes ; 3) Les traitements d'amélioration (revenus).

## **1- Les traitements de recuit**

Suivant le but recherché, on distingue le recuit de diffusion, le recuit d'adoucissement, le recuit de normalisation et le recuit de détente.

Le recuit de diffusion a pour but de diminuer l'hétérogénéité chimique résultant de ségrégations produites au cours de la solidification de l'acier. Comme la vitesse de diffusion est une fonction croissante de la température, ce type de recuit se fera à la température la plus élevée possible. Le résultat obtenu dépendra de la vitesse de diffusion des éléments, des différences de concentration et des distances de diffusion. Les hétérogénéités dues à la précipitation au cours du refroidissement de phases solides insolubles ne seront pas éliminées par un tel traitement.

Le recuit d'adoucissement a pour objet de conférer à l'acier la structure correspondant à la dureté minimale, par exemple des carbures globulaires dans une matrice de ferrite. On obtiendra ainsi les meilleures conditions pour le formage par pliage, laminage à froid et, dans le cas des aciers à plus de 0,5% de carbone, la meilleure usinabilité.

Le recuit de normalisation (ou perlisation) a pour but de produire une structure à grains fins régulièrement répartis dans un acier perlite. On élimine ainsi les hétérogénéités mécaniques et cristallographiques qui proviennent du laminage ou de l'hétérogénéité du grain caractérisant l'état brut de coulée.

Le recuit de détente est destiné à supprimer les contraintes produites par la solidification, le refroidissement, la déformation à froid ou des traitements thermiques spécifiques. Ce traitement s'effectue donc toujours à une température inférieure à 720°C (voir Figure I - 12). Le résultat est fonction de la température choisie qui peut être très variable et de la durée de maintien.

## **2- Le traitement de trempe**

La trempe d'un acier consiste en un refroidissement rapide à partir du domaine austénitique afin d'éviter la formation de constituants intermédiaires et de faire apparaître la martensite. On cherche généralement dans ce cas à obtenir la dureté maximale pour la nuance d'acier considérée. Lorsque l'on désire une dureté moindre, il est possible de jouer sur la vitesse de refroidissement en modifiant la nature du bain de trempe (l'huile par exemple a un pouvoir refroidisseur inférieur à celui de l'eau).

### 3- Les traitements d'amélioration

Ce sont des traitements spécifiques visant à conférer à l'acier les meilleures propriétés mécaniques pour une application déterminée. Comme en général la meilleure résistance correspond à la structure la plus fine et la plus homogène, ces traitements auront d'abord pour but d'affiner la structure de l'acier, c'est à dire non seulement d'affiner le grain mais aussi d'obtenir la plus fine dispersion des carbures dans la ferrite.

## III- CATEGORIES D'ALLIAGES ET DOMAINES D'EMPLOI

### 1- Les aciers inoxydables

Ce sont des alliages fer-chrome contenant au moins 12% de chrome dont la structure dépend des éléments d'addition : ainsi, le nickel (élément gammagène) stabilise la structure austénitique, alors que le chrome et le molybdène favorisent la structure ferritique (éléments alphagènes). Il en existe de nombreuses nuances et leur domaine d'utilisation est étroitement lié à leur composition et à leur structure. Le Tableau V - 1 regroupe quelques nuances classiques d'aciers inoxydables avec leur composition en éléments majeurs.

Nuance	Dénomination AFNOR / AISI	Composition
Austénitique	Z 2 CN 18.10* / 304 L	Cr 18%, Ni 10%, Fe
	Z 2 CND 17.12 / 316 L	Cr 17%, Ni 12%, Mo 1,5%, Fe
	Z 2 CNNb 25.20	Cr 25%, Ni 20%, Nb 0,25%, Fe
Ferritique	Z 6 C 13	Cr 13%, Fe
	Z 8 CD 17.01	Cr 17%, Mo 1%, Fe
	Z 1 CD 26.01	Cr 26%, Mo 1%, Fe
Austénoferritique	Z 5 CNDU 21.08	Cr 21%, Ni 8%, Mo 2,5%, Fe

\* : Signification de la norme AFNOR :

Z : aciers spéciaux, 2 : teneur en carbone ( $10^{-2}$  %), C : chrome, N : nickel, D : molybdène, U : cuivre.

Tableau V - 1 : Nuances d'aciers inoxydables couramment employées

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est essentiellement due à la formation en surface d'une couche passive qui apparaît naturellement à l'air et qui est constituée d'un oxyde riche en chrome, de faible épaisseur (environ 10 nm), et résistant. Ces matériaux doivent donc être employés dans des conditions où ils conservent cette passivité car des destructions locales de cette couche protectrice conduisent inévitablement à des phénomènes de corrosion localisée.

Sous réserve d'avoir une structure homogène, les acier inoxydables sont d'un emploi courant dans les milieux aérés ou dans des conditions oxydantes telles que l'acide nitrique, les acides organiques (sauf formique et oxalique), et les solutions aqueuses diverses à toutes températures. Par contre, leur utilisation est à proscrire en présence d'hydracides (HCl, HBr, HF) mêmes dilués, de chlorures oxydants (FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>), d'eau de mer (sauf l'eau de mer courante et froide), et de thiosulfates ou chlorures plus oxygène en présence d'une contrainte.

## 2- Les alliages de cuivre

Le cuivre résiste bien à la corrosion dans l'eau de mer, l'eau douce froide ou chaude, et les acides non oxydants désaérés et dilués. Son utilisation doit être évitée en présence d'acides oxydants, d'ammoniaque et d'amines, d'eau à grande vitesse de circulation (érosion-corrosion), d'acide sulfhydrique, de soufre et de sulfures.

Les laitons (alliages de cuivre et de zinc) sont utilisés pour les tubes de condenseurs et les cupronickels (alliages de cuivre et de nickel) sont parfois utilisés dans des circuits de pompages car ils sont moins sensibles à l'érosion-corrosion. Les autres alliages de cuivre d'utilisation courante sont les bronzes (alliages de cuivre et d'étain) et les cupro-aluminums.

## 3- Les alliages d'aluminium

L'aluminium est un métal très actif qui doit sa résistance à la corrosion à la formation d'une couche d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) protectrice. Il est couramment utilisé en présence d'ammoniaque, d'eau distillée, d'atmosphère industrielle ou urbaine, de soufre, de sulfures, et de fréons. Il faut éviter de l'employer dans les acides forts et les milieux caustiques, le mercure et ses sels, l'eau de mer ou l'eau contenant des métaux lourds comme le fer ou le cuivre.

Très utilisé en aéronautique pour sa faible densité (2,7), sa résistance mécanique peut être améliorée par l'addition d'éléments d'alliage tels que le cuivre (Duralumins), le silicium, le magnésium, le zinc, le manganèse ou le lithium.

## 4- Les alliages de nickel

Le nickel résiste bien aux milieux caustiques (soude, potasse...) et aux acides non oxydants dilués. Son utilisation est à éviter en présence d'acides et sels oxydants, d'hypochlorites, d'eau de mer, et d'environnements soufrés ou sulfureux. Certains éléments d'alliage, notamment le chrome et le molybdène, permettent d'obtenir d'intéressantes propriétés de résistance à la corrosion :

- **Le monel (Cu 30%, Ni)** résiste à l'eau de mer circulant à grande vitesse (pompes, vannes) et à l'acide fluorhydrique anhydre, mais ne résiste pas aux solutions de soude concentrées et chaudes.

- **L'Inconel 600 (Ni 75%, Cr 16 %, Fe 7%)** est surtout utilisé pour sa résistance à l'oxydation à chaud. Il est aussi le constituant des tubes d'échange des générateurs de vapeur des centrales nucléaire mais tend à être remplacé dans ce cas par l'Inconel 690 (Ni 60%, Cr 30%, Fe 9%) pour des raisons de sensibilité à la corrosion sous contrainte en eau à haute température.
- **Les Hastelloys (Ni 60%, Mo 16 à 30%, Cr 0 à 15%)** sont très résistants à de nombreux milieux oxydants tels que les acides, les chlorures, ou le chlore gazeux.

## 5- Le titane

Comme l'aluminium, il doit sa résistance à la formation d'un oxyde protecteur ( $TiO_2$ ). Il est très utilisé en aéronautique et dans l'industrie en présence d'eau de mer, d'acide nitrique, de solutions oxydantes ( $FeCl_3$ ,  $CuSO_4$ ), et d'hypochlorites. Il faut par contre éviter de l'employer dans des milieux comme  $HF$ ,  $F_2$ ,  $H_2SO_4$ , les acides organiques, les solutions alcalines chaudes, les halogénures fondus, et, à haute température, dans l'air, l'azote ou l'hydrogène. Très sensible à l'endommagement par ce dernier, la formation d'hydrures de titane apparaît rapidement au dessus de  $250^\circ C$  (ou moins dans le cas d'un chargement cathodique) et fragilise le métal.

## 6- Les alliages de zirconium

Le zirconium est un métal très oxydable qui se recouvre, comme l'aluminium et le titane, d'un oxyde protecteur de formule  $ZrO_2$  (zircone). Il est utilisé dans l'industrie chimique (milieux oxydants, milieux caustiques, acide chlorhydrique) et dans l'industrie nucléaire soit directement (usines de retraitement des déchets) soit sous forme d'alliage, le zircaloy (Sn 1,5%, Fe 0,2%, Cr 0,1%) pour le gainage des éléments combustibles. Comme pour le titane, par oxydation par l'eau ou la vapeur, le zirconium forme simultanément de la zircone et des hydrures, ces derniers pouvant fragiliser le matériau. Le zirconium et ses alliages ne doivent pas être employés en présence de chlorures oxydants, d'acide fluorhydrique et de fluorures, d'eau régale, d'acides organiques, et, à haute température, d'oxygène, d'azote ou d'hydrogène.

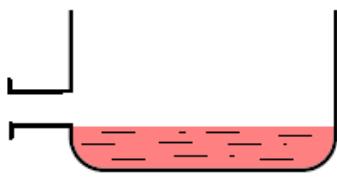
## CHAPITRE 2 : PROTECTION PASSIVE CONTRE LA CORROSION

### I- PROTECTION PAR LA GEOMETRIE DES PIECES

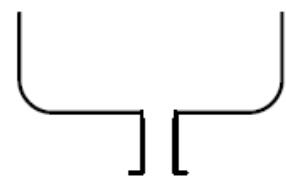
Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notamment leur durée de vie. Nous aborderons ici quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter.

#### 1- Corrosion en zone humide

La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau soit en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients (Figure V - 1).



(a)



(b)

Figure V - 1 : Prévention par la forme du récipient. (a) : mauvais. (b) : correct.

Cet aspect est particulièrement important en génie civil et en architecture, où des éléments métalliques sont périodiquement exposés aux eaux de pluie.

Dans certains cas, une bonne aération suffit à éviter les phénomènes de condensation. Par exemple, la corrosion des carrosseries d'automobiles commence souvent aux portières en se développant de l'intérieur, où l'humidité s'accumule, vers l'extérieur. Des trous d'aération évitent alors cette accumulation et diminuent ainsi le risque de corrosion.

#### 2- Corrosion galvanique

Ainsi que nous l'avons vu, un contact électrique et électrolytique entre des matériaux différents peut donner lieu à la formation d'une pile galvanique pouvant entraîner une corrosion accélérée du métal le moins noble. Lorsque des impératifs autres que la résistance à la corrosion empêchent l'utilisation de matériaux adaptés, on peut se prémunir contre ce risque en incluant dans le circuit une "pièce sacrificielle" aisément remplaçable ou en supprimant le contact entre les matériaux au moyen d'un isolant (Figure V - 2). Cette dernière solution est adoptée par exemple pour la protection de certains composants électroniques que l'on noie dans un polymère isolant.

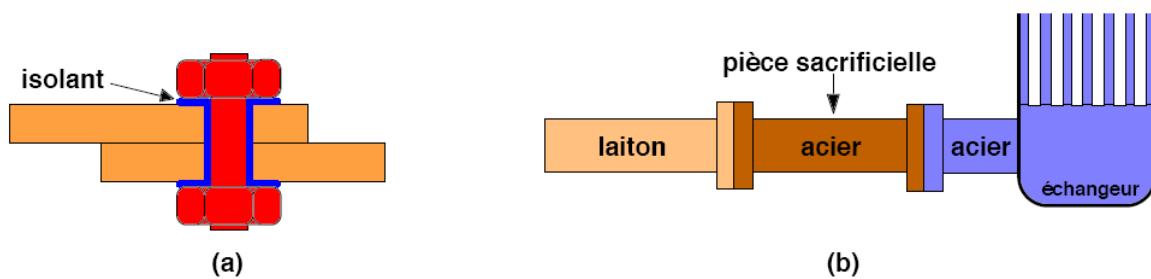


Figure V - 2 : Protection contre la corrosion galvanique : (a) isolation électrique, (b) : pièce sacrificielle.

### 3- Corrosion-érosion et corrosion-cavitation

Le risque d'apparition de ces phénomènes peut être diminué par une conception appropriée des canalisations véhiculant des fluides à vitesse élevée. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou les changements brusques de direction (Figure V - 3).

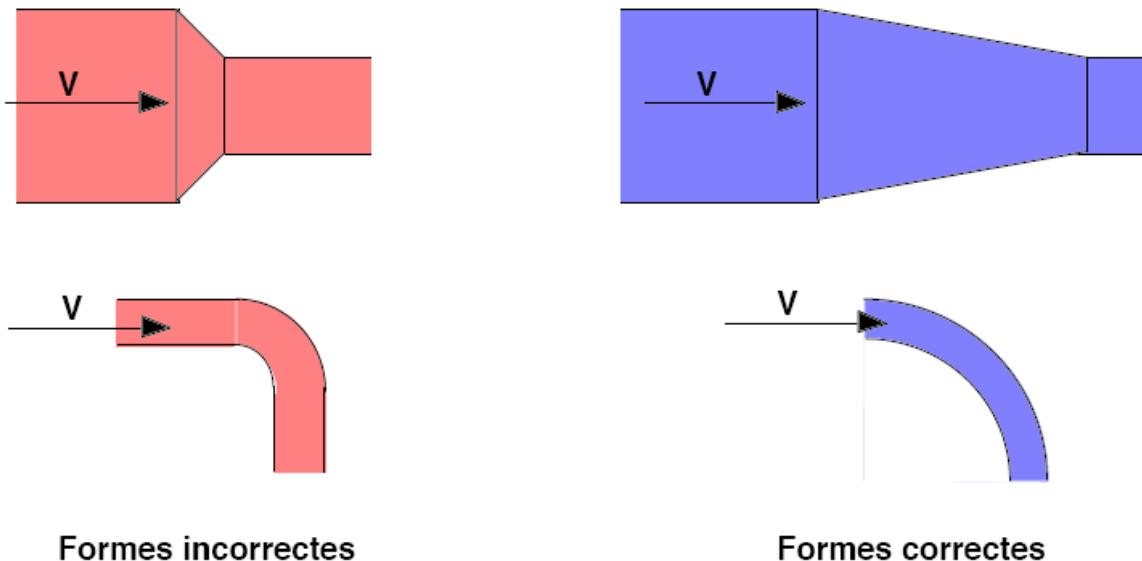


Figure V - 3 : Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation

#### 4- Corrosion sous contrainte

Outre les traitements thermiques que nous avons évoqués dans le paragraphe consacré à ce phénomène, une action préventive peut être entreprise sur la géométrie des structures. En effet, pour une même sollicitation globale appliquée, la distribution des contraintes dans une pièce peut dépendre de sa géométrie. On adoptera donc dans la mesure du possible des formes permettant de supprimer ou au moins de réduire les zones de concentration de contraintes. La Figure V - 4 montre un exemple d'une telle application à une tête de vis.

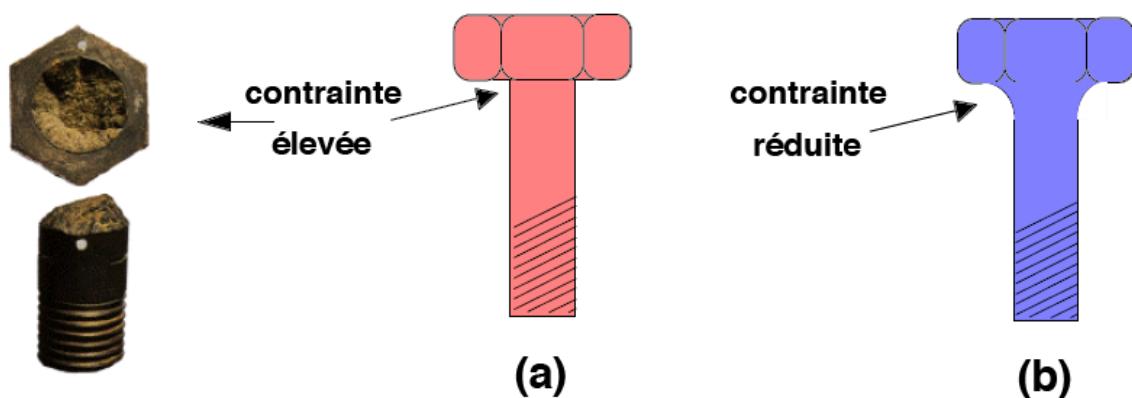


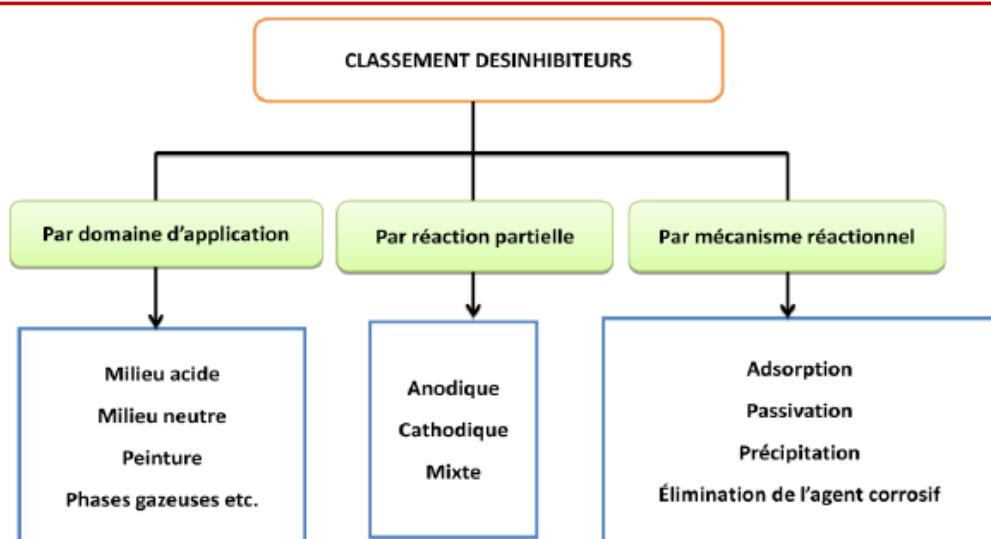
Figure V - 4 : Réduction des contraintes locales dans une tête de vis

## II- EMPLOI D'INHIBITEURS DE CORROSION

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger. Leur domaine d'utilisation recouvre les milieux acides, la vapeur, et les eaux de refroidissement.

En général, les inhibiteurs sont classés en fonction de leur mode d'action. On distinguera ainsi :

- Les inhibiteurs anodiques;
- Les inhibiteurs cathodiques;
- Les inhibiteurs induisant une précipitation;
- Les inhibiteurs organiques.



**Figure :** Classement des inhibiteurs de corrosion.

### 1- Propriétés

D'une manière générale un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion d'un métal sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où le matériau à protéger est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage, etc.) ou encore lorsque il est soumis à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage, etc.).

## 2- Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Le mode d'action des inhibiteurs a fait l'objet de nombreuses hypothèses et reste encore assez mal connu. L'inhibition n'est probablement pas un phénomène simple, mais une suite de processus plus ou moins bien identifiés.

En effet, il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera en fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera.

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ; dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial ;
- Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde, ces sels étant des produits de corrosion ;
- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins ;
- La stabilisation de films d'oxyde protecteurs (anodiques) par les nitrites, chromates, silicates, phosphates, borates ...etc.
- La participation aux réactions d'électrode en jouant le rôle de « catalyseur » ,

Il est clair, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : Un aspect mécanique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect morphologique (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure inter faciale).

L'action des inhibiteurs dépend des conditions telles que :

- La température: l'adsorption décroît quand la température augmente,
- Le pH du milieu,
- La concentration en inhibiteur.

## 3- Différents types d'inhibiteurs

### 3.1- Inhibiteurs anodiques ou passivants

Leur mode d'action consiste à éléver la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur (Figure V - 5). La concentration en inhibiteur doit être suffisante pour atteindre l'intensité critique de passivation.

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants :

- **Les ions oxydants** comme  $\text{CrO}_4^{2-}$  qui peuvent passiver l'acier en l'absence d'oxygène;
- **Les ions non oxydants** ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ ) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors de l'utilisation de tels inhibiteurs. En effet, une concentration insuffisante déplacera la réaction cathodique vers la gauche et provoquera une accélération de

la corrosion, souvent sous la forme de piqûres. La concentration requise en inhibiteur passivant, souvent de l'ordre de 10-3 à 10-4 mol.l-1, dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivants comme  $\text{Cl}^-$  ou réducteurs comme  $\text{S}^{2-}$ .

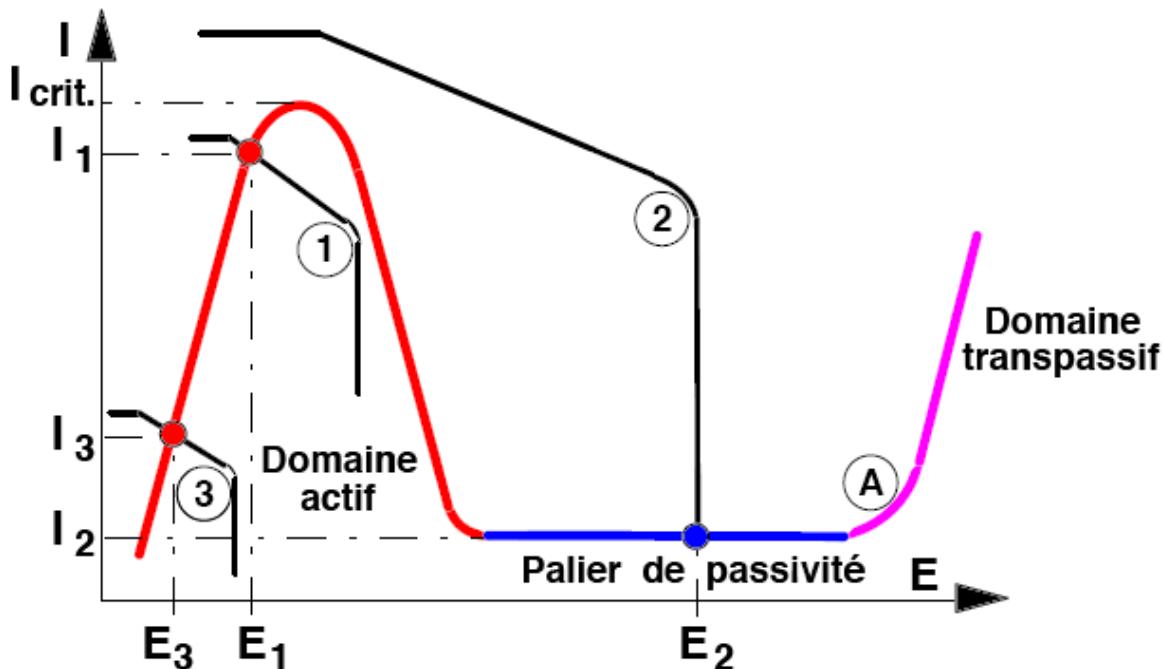


Figure V - 5 : Courbe anodique A d'un métal passivable avec trois réactions cathodiques :  
: courbe cathodique sans inhibiteur (potentiel et courant de corrosion  $E_1$  et  $I_1$ );  
: courbe cathodique avec inhibiteur passivant (potentiel et courant de corrosion  $E_2$  et  $I_2$ );  
: courbe cathodique avec inhibiteur cathodique (potentiel et courant de corrosion  $E_3$  et  $I_3$ ).

### 3.2- Inhibiteurs cathodiques

Au contraire des précédents, l'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles (Figure V - 5). Suivant leur mode d'action, on peut les classer en trois catégories :

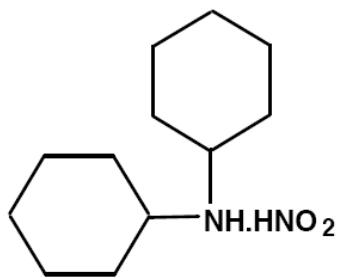
- Les poisons cathodiques : ils rendent plus difficile la réduction des ions  $\text{H}^+$ . Ce sont par exemple les composés à base d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth. Toutefois, ces composés inhibent la recombinaison moléculaire de l'hydrogène, favorisent sa pénétration dans le matériau et peuvent donner lieu à la formation de cloques ou à une fragilisation par l'hydrogène.
- Les précipités cathodiques : les carbonates de calcium et de magnésium ont tendance à précipiter sur les sites cathodiques qui présentent un pH plus élevé. De même, les sels de zinc peuvent précipiter sous forme d'hydroxydes. Dans le cas de l'utilisation de ce type

d'inhibiteur, le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice.

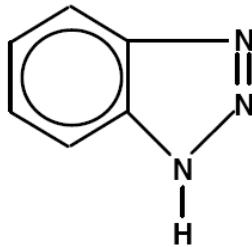
- Les désoxygénants : au dessus d'un pH de 6, la corrosion de l'acier est liée à la présence d'oxygène dissous. L'addition de composés tels que les sulfites ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) ou l'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) permet d'en diminuer la concentration. Toutefois, l'ajout de catalyseurs est souvent nécessaire.

### 3.3- Inhibiteurs organiques

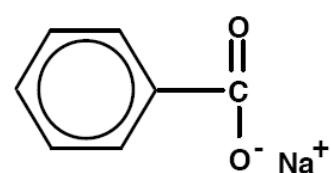
Ils constituent un groupe important qu'il est difficile de classer dans les catégories précédentes car ils modifient à la fois les réactions anodique et cathodique en affectant l'ensemble de la surface. Leur efficacité, qui est fonction de leur concentration, suggère que leur action est le résultat d'une adsorption à la surface du matériau. Cette adsorption dépend de la charge ionique de l'inhibiteur et des charges électriques présentes à la surface du métal. De ce fait, on observe souvent des effets de synergie avec des ions tels que les chlorures ou les bromures. La structure moléculaire est un paramètre important pour l'adsorption : forces de liaison, compacité de la couche adsorbée, interaction entre molécules. La Figure V - 6 donne la composition chimique et la formule de quelques inhibiteurs organiques courants.



Nitrite de dicyclohexylamine



Benzotriazole (BTA)



Benzoate de sodium

Figure V - 6 : Quelques inhibiteurs organiques de corrosion

Certains inhibiteurs organiques comme le nitrite de dicyclohexylamine peuvent être transportés dans la phase vapeur (inhibiteurs volatils). Dans les zones de condensation, ils subissent une hydrolyse libérant des ions nitrite ou benzoate. Ils doivent posséder une tension de vapeur telle qu'ils puissent rapidement saturer des volumes importants. Dans certains cas on peut aussi utiliser des papiers imprégnés (urée + nitrite de sodium). Employés pour protéger l'acier, l'aluminium ou l'étain, ils peuvent cependant attaquer le zinc, le magnésium, ainsi que le cuivre et ses alliages.

### 3.4- Domaines d'emploi des inhibiteurs

Il n'existe pas de système inhibiteur universel et chaque situation doit faire l'objet d'une analyse englobant l'ensemble des matériaux présents, la teneur en sels, le pH, la concentration en oxygène. Nous allons dans ce paragraphe passer en revue quelques situations courantes en citant les types d'inhibiteurs classiquement utilisés.

Dans le cas d'un circuit véhiculant de l'eau déminéralisée (peu corrosive compte tenu de sa résistivité élevée), des concentrations minimes d'inhibiteurs minéraux comme **les chromates, nitrites, polyphosphates, benzoates ou borax** permettent d'obtenir une bonne protection.

En présence d'oxygène, il suffit généralement d'abaisser sa teneur à moins de 0,1 ppm par **dégazage ou par ajout d'un désoxygénant**. On peut également, suivant les matériaux, utiliser un inhibiteur passivant. Toutefois, lorsque le circuit contient des chlorures, l'acier peut se révéler difficile à passiver. Pour de fortes concentrations de ces derniers (ainsi qu'en présence de sulfates) on fera donc plutôt appel à des inhibiteurs non passivants.

Dans les systèmes de réfrigération en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène et la corrosion est alors contrôlée par un simple **ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée**. Les chromates et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Il faut toutefois s'abstenir d'employer les nitrites si les canalisations sont à base de cuivre (ou alliage) car la formation d'ammoniaque est incompatible avec ces matériaux. De même, dans le cas des mélanges antigels (eau + glycol), le glycol est oxydé par les nitrites et les chromates et conduit à la formation d'acides organiques corrosifs. On utilisera dans ce cas un mélange de borax (pH alcalin) et de mercaptobenzothiazol pour les composants en alliage cuivreux.

Enfin, pour les circuits ouverts, l'addition de chaux et de polyphosphates est souvent préconisée. Dans le cas de saumures, on utilisera souvent des inhibiteurs.

## 4- Choix d'un inhibiteur

Le choix de l'inhibiteur doit être conforme aux normes et aux réglementations concernant la toxicité et l'environnement. Cela remet en cause l'utilisation de certains inhibiteurs, en particulier les chromates de sodium et de potassium. Ils ont été utilisés par ce qu'ils sont parmi les inhibiteurs les plus efficaces. Il en est de même de l'usage des inhibiteurs volatils. Depuis des années, des recherches ont été menées pour les remplacer par d'autres sels minéraux tels que les vanadates, les molybdates, les silicates ... etc.

## 5- Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation suivante :

$$\eta = (V_0 - V) / V_0$$

Où :

$V_0$  et  $V$  désignent respectivement la vitesse de corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur.

## **6- Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion**

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer Mesure du potentiel de corrosion, tracé des courbes stationnaires intensité potentiel,

Spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS).

## CHAPITRE 3 : UTILISATION DE REVETEMENTS

### 1- Les revêtements métalliques

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques :

- **Les revêtements anodiques** : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc) que nous avons déjà évoqué. En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ .
- **Les revêtements cathodiques** : le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

#### 1.1- Techniques de revêtement métallique

Suivant le type de matériau à protéger et le matériau de revêtement envisagé, différentes techniques de mise en place peuvent être utilisées. Dans ce paragraphe nous décrirons brièvement les méthodes les plus couramment employées.

##### 1.1.1- Les dépôts électrolytiques

Ce sont des dépôts métalliques réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer ainsi que des agents complexants, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé. La vitesse de dépôt est directement liée à la densité de courant circulant dans la cellule d'électrolyse dont la pièce à revêtir constitue la cathode, l'anode pouvant être un barreau du métal à déposer (anode soluble), ou un matériau inerte. Dans ce dernier cas, il est nécessaire de régénérer périodiquement la solution.

C'est une méthode couramment utilisée car un grand nombre de matériaux se prêtent bien à l'électrodéposition (Cu, Ni, Cr, Zn, Cd, Sn, Au, Ag, Pd, Pt,...). De plus, cette méthode convient aussi bien au revêtement de petites pièces en vrac qu'au dépôt en continu et à grande vitesse sur des tôles. Par exemple, lors de la galvanisation de l'acier, on atteint des

vitesse de dépôt de l'ordre de  $1 \mu\text{m.s}^{-1}$  sur des tôles se déplaçant dans l'électrolyte à une vitesse supérieure à  $1 \text{ m.s}^{-1}$ . Les inconvénients majeurs de cette méthode sont l'importance de l'état de surface des pièces à revêtir et la nécessité d'avoir parfois recours à des sous-couches.

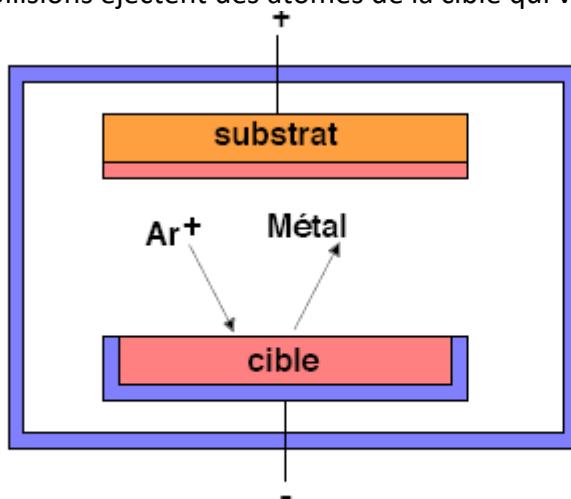
### 1.1.2- Les dépôts chimiques (ou autocatalytiques)

La réalisation d'un dépôt chimique consiste à réduire les ions en solution du métal à déposer soit par réaction avec la surface du matériau à recouvrir, soit par réaction avec un autre corps présent dans la solution. Dans le premier cas par exemple on déposera du cuivre sur un substrat d'acier selon la réaction  $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$ .

Le deuxième procédé sert surtout à effectuer un revêtement de nickel (nickel Kanigen) à l'aide d'une solution contenant un sel de nickel et de l'hypophosphite de sodium comme agent réducteur selon la réaction  $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni} + \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2 \text{H}^+$ . Dans le cas d'une argenture, on utilise comme agent réducteur le glucose ou le formol. L'avantage de cette méthode de dépôt est que, contrairement à la méthode électrolytique, elle peut s'appliquer à des matériaux non conducteurs comme les polymères.

### 1.1.3- Les dépôts en phase vapeur

Le dépôt en phase gazeuse d'un métal ou d'un composé réfractaire du type carbure, nitride, ou borure, peut se faire soit par voie physique (dépôt PVD pour Physical Vapour Deposit), soit par voie chimique (dépôt CVD pour Chemical Vapour Deposit). Parmi les dépôts PVD, la pulvérisation cathodique est le plus important : les atomes du matériau à déposer sont expulsés d'une cible par un bombardement de particules (par exemple des ions argon). La vitesse de dépôt est lente ( $3 \text{ à } 30 \text{ nm.min}^{-1}$ ) mais on obtient une bonne adhérence et un bon recouvrement. Le principe de ce mode de dépôt est représenté à la Figure ci-dessous. Dans une enceinte à vide, contenant une faible pression d'un gaz (argon), on applique une tension de l'ordre de 2000 V entre la cible (cathode) et le substrat à revêtir (anode). Il en résulte un plasma et le champ électrique accélère les ions  $\text{Ar}^+$  du plasma vers la cible qu'ils vont heurter. Ces collisions éjectent des atomes de la cible qui vont se déposer sur le substrat.



*Schéma de principe d'une enceinte pour dépôts par pulvérisation cathodique*

Dans les procédés CVD, on utilise un mélange de gaz contenant un composé volatil du matériau à déposer et un réducteur comme par exemple l'hydrogène ou le méthane. Quant

on introduit ce mélange dans l'enceinte de réaction, le composé volatil se réduit à la surface du substrat pour former le dépôt. Ce type de réaction s'effectue en général à température élevée qui favorise la diffusion du dépôt. Par exemple, on réalise un dépôt de carbure de titane à des températures comprises entre 800 et 1100°C

Selon la réaction  $\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{TiC} + 4 \text{ HCl}$ .

#### **1.1.4- Les dépôts par immersion**

C'est une des méthodes de protection la plus ancienne qui consiste à plonger le métal à recouvrir dans un bain fondu du métal de revêtement. C'est un procédé classique permettant de recouvrir l'acier de zinc (galvanisation). D'autres métaux à bas point de fusion peuvent aussi être déposés par ce procédé tels que l'étain, le plomb, ou l'aluminium. L'épaisseur du dépôt obtenu est en général fonction de la durée d'immersion et la température favorise la création d'une zone d'interdiffusion à l'interface revêtement-substrat assurant ainsi une bonne adhérence.

#### **1.1.5- Les dépôts par projection à chaud (shoopping)**

La matière, sous forme de poudre, fil, ou cordon, est fondu au chalumeau ou à l'arc et projetée sur le substrat au moyen d'un pistolet. Les épaisseurs déposées vont de quelques dizaines de micromètres à quelque millimètres avec une porosité résiduelle de 1 à 10%. On peut enfin citer d'autres techniques de revêtement comme le placage par explosion ou le colaminage, et le beurrage (dépôt par soudage).

## **2- Les couches de conversion**

On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

### **2.1- L'anodisation**

Surtout pratiqué sur l'aluminium, ce procédé consiste à renforcer la couche naturelle protectrice par une oxydation anodique. Cette dernière est réalisée en immergeant la pièce en aluminium dans un bain approprié (par exemple de l'acide sulfurique) et en appliquant une tension de 15 à 25 V pendant 30 à 60 min. Il se forme alors une couche d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anhydre d'une épaisseur de plusieurs micromètres. Cette couche étant poreuse, on termine le traitement par une colmatation en immergeant la pièce pendant quelques minutes dans de l'eau bouillante afin de former un oxyde hydraté compact, la boehmite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (H}_2\text{O)}$ ). Outre les propriétés de résistance à la corrosion, l'anodisation peut servir à des fins décoratives grâce aux colorations obtenues, notamment dans le cas du titane.

### **2.2- La phosphatation**

Ce procédé est surtout appliqué aux aciers ordinaires (parkérisation). Par immersion ou brossage avec une solution acide de phosphate de zinc ou de manganèse comportant des accélérateurs tels que  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ , ou  $\text{NO}_3^-$ , on obtient un réseau poreux de phosphates métalliques en couche mince (1 à 2  $\mu\text{m}$ ) servant de base d'accrochage aux peintures. En couches plus épaisses, ce traitement seul permet d'obtenir une bonne protection contre la corrosion par l'incorporation d'inhibiteurs.

### **2.3- La chromatation**

Elle s'applique principalement au zinc, à l'aluminium et au cadmium. On l'obtient en immergeant la pièce pendant quelques secondes dans une solution acidifiée de bichromate

de sodium à température ambiante. Sur le zinc, la couche de chromates ainsi obtenue, d'une légère couleur jaune, protège le matériau contre les attaques superficielles dues à des condensations.

### **3- Les revêtements organiques**

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles :

- Les peintures et vernis; • les bitumes; • Les revêtements polymériques.

#### **3.1- Les peintures et vernis**

Une peinture est un mélange composé de particules insolubles (les pigments) en suspension dans un milieu aqueux ou organique constitué par un liant et un solvant. Les pigments assurent l'inhibition de la corrosion et peuvent également avoir une fonction décorative. Le liant assure la cohésion du film et son adhérence au substrat, tandis que le solvant permet d'appliquer la peinture à l'état liquide. En général, l'application d'une peinture consiste en un traitement multicouches d'une épaisseur totale de 100 à 200 µm comprenant :

- Une couche primaire adhérente au métal qui contient les pigments destinés à retarder l'oxydation du matériau (épaisseur 10 à 40 µm). On distingue les peintures primaires réactives PPR (wash primer) et les peintures primaires d'atelier (shopsprimer). Les premières sont des solutions phosphatantes ou chromatantes qui, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, favorisent l'accrochage des couches ultérieures. Les secondes, plus épaisses, ont un rôle protecteur plus marqué. D'autres peintures primaires ont un rôle protecteur contre la corrosion par alcalinisation (minium) ou par effet galvanique (peinture au zinc).
- Des couches intermédiaires qui renforcent la protection, augmentent l'étanchéité et diminuent les irrégularités.
- Une couche de finition pour l'étanchéité et l'esthétique.

#### **3.2- Les bitumes**

On les utilise principalement pour protéger des structures enterrées en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous la forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5 mm), dont la plasticité réduit considérablement les risques de dégradation mécanique.

#### **3.3- Les revêtements polymériques**

Il existe une grande variété de ce type de revêtement comme les thermoplastes (polyéthylène, polypropylène, PVC, PTFE,...), les caoutchoucs (naturel ou synthétique), et les thermodurcissables (polyuréthane, époxydes, polyesters,...).

Leur épaisseur est normalement de 100 à 500 µm. On les applique par divers procédés : par poudre, au pistolet, par laminage, par immersion.

L'application par poudre est particulièrement répandue pour les thermoplastes, soit par immersion dans un lit de poudre agité, soit par projection au pistolet. L'objet ainsi recouvert subit ensuite un recuit entraînant la transformation de la poudre en un revêtement polymérique compact.

Les produits thermodurcissables sont quant à eux souvent employés à l'état liquide, la solution contenant un mélange de résine et de durcisseur. Ils se distinguent des peintures et vernis par le fait qu'ils produisent en général des couches plus épaisses.

Il faut souligner que, comme pour les peintures, l'absence de défauts joue un rôle primordial pour ces types de revêtements. Leur résistance mécanique peut donc jouer un rôle important dans le cas de pièces travaillant dans des conditions sévères. Par exemple, des tuyaux métalliques flexibles recouverts de Rilsan® sont utilisés dans l'industrie pétrolière offshore pour l'acheminement du brut. Dans de telles conditions, un déchirement local du revêtement peut entraîner une corrosion rapide du métal sous jacent par infiltration d'eau de mer.

#### **4- Revêtements étrangers au substrat**

On regroupe dans cette catégorie les revêtements à base de ciment utilisés en génie civil et que l'on applique aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de canalisations enterrées en acier ou en fonte. D'autres matériaux sont aussi utilisés comme l'émail que l'on applique sous forme de pâte (barbotine) et qui offre une bonne protection contre les gaz à haute température (tuyères d'échappement). Les céramiques déposées par procédé PVD ou CVD que nous avons déjà mentionné font aussi partie de cette catégorie.

## CHAPITRE 4 : PROTECTION ELECTROCHIMIQUE

### 1- Protection électrochimique

La corrosion électrochimique d'un métal est le résultat du passage d'un courant anodique dans les piles locales. Pour supprimer le phénomène de corrosion, il faut porter le métal à un potentiel pour lequel l'intensité de la réaction élémentaire anodique est nulle ou très faible. Deux types de protection électrochimiques peuvent être envisagées :

- Protection cathodique.
- Protection anodique.

#### 1.1- Protection cathodique

La corrosion d'une pièce métallique peut être empêchée par la protection cathodique. Elle a été déjà employée avant le développement de la science de l'électrochimie. Humphrey Davy a utilisé la protection cathodique en 1824 pour protéger un bateau de guerre britannique contre la corrosion. Elle est surtout utilisée pour la protection des canalisations métalliques (tuyauteries) souterraines ou les constructions se trouvant en contact avec l'eau, tels que les câbles, les réservoirs, les conduites, etc. L'avantage de la protection cathodique est la grande économie avec une utilisation pratiquement illimitée.

La protection cathodique a obtenu aussi une grande importance dans l'application dans le domaine de transport du pétrole et gaz. Le principe de la protection cathodique consiste à abaisser le tension métal-milieu de manière à l'emmener dans sa zone d'immunité. Par convention, le courant circule du positif (+) vers le négatif (-), par conséquent le métal est protégé si le courant entre dans la structure en provenance de l'électrolyte. Dans le cas contraire, si le courant passe de la structure à l'électrolyte, la corrosion est accélérée, le courant de protection est produit soit par : - L'anode réactive ou sacrificielle. Dans ce cas la force électromotrice (f-e-m) nécessaire, est obtenue à partir de la différence entre la tension moyenne du couple de corrosion et la tension propre (plus négative) d'une anode dite sacrificielle. - Un courant imposé, en utilisant un générateur extérieur de f-e-m, réglable et une anode auxiliaire. Deux paramètres fondamentaux contrôlent la protection cathodique : le potentiel de protection et la densité de courant de protection.

##### 1.1.1- Potentiel de protection :

Si le potentiel d'un métal est égal ou inférieur au potentiel de protection  $E_{prot}$ , la vitesse de corrosion ne peut, pour des raisons thermodynamiques, dépasser une certaine valeur que l'on suppose négligeable. On peut donc protéger un métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel tel que :  $E \leq E_{prot}$ .

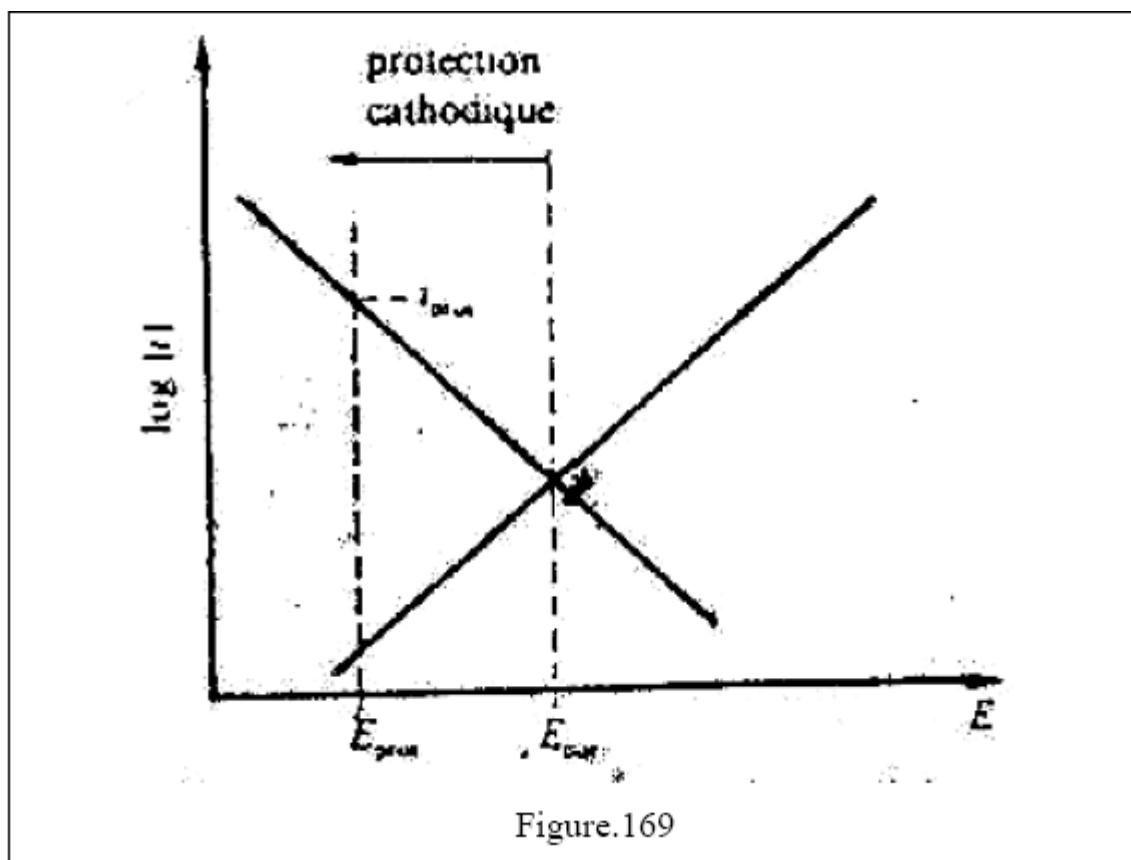
On définit le potentiel de protection comme :

$$E_{\text{prot}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln 10^{-6} \text{ (mol/l)}$$

Pour  $T = 25^\circ\text{C}$ , cette expression devient :

$$E_{\text{prot}} = E^\circ + \frac{0,354}{n} \text{ (V)}$$

Par exemple, le potentiel de protection de l'acier vaut  $-0,62$  V, celui du cuivre est de  $0,16$  V et celui du plomb  $0,30$  V. La (fig. 169) nous indique dans quel domaine de potentiel, un métal actif bénéficie d'une protection cathodique.



Le principe de la protection cathodique selon la figure 46 est de déplacer le potentiel dans le domaine de protection correspondant à  $E < E_{\text{prot}}$ . La densité de courant partiel cathodique au potentiel de protection vaut  $I_c = I_{\text{prot}}$ .

Le tableau suivant donne un aperçu sur les valeurs de potentiel de protection nécessaire pour la protection cathodique de quelques métaux.

Métal	milieu	Potentiel de protection (V)
<b>Plomb</b>	<b>Sol</b>	<b>- 0,55 à - 0,70</b>
<b>Acier</b>	<b>Sol</b>	<b>- 0,85 à - 0,95</b>
<b>Zinc</b>	<b>Sol</b>	<b>- 1,15</b>
<b>Acier</b>	<b>Eau de mer</b>	<b>- 0,84</b>
<b>Aluminium</b>	<b>Eau de mer</b>	<b>- 0,94</b>

### 1.1.2- Courant de protection :

Le courant cathodique, pour imposer le potentiel de protection correspond au courant de protection  $I_{prot}$ , sa valeur dépend de la surface à protéger  $A$  et de la densité de courant de protection  $I_{prot..}$   $I_{prot} = I_{prot..} A$  Les courants nécessaires pour la protection cathodique d'une surface géométrique de  $1m^2$  sont donnés tableau ci-dessous :

Structure à protéger	milieu	$I_{prot}$ (mA)
Acier non revêtu	Sol	10 à 50
Acier avec revêtement	Eau de mer	20 à 150
Polyéthylène, épaisseur : 2 mm	Sol	$5.10^{-4}$

La densité de courant partiel anodique étant négligeable en potentiel de protection  $I_{prot}$  équivaut donc à la densité de courant partiel cathodique ic au potentiel  $E = E_{prot}$ . La relation

suivante donne Iprot pour une réaction dont la cinétique obéit à l'équation de Butler-Volmer

$$I_{\text{prot}} = i_C = -i_{C0} \cdot \exp \left[ \frac{-E_{\text{prot}} - E_{\text{cor}}}{\beta_{\text{CH}}} \right]$$

$\beta_{\text{CH}}$  : coefficient de Tafel cathodique.

En pratique, la protection cathodique et les revêtements organiques forment une combinaison efficace. La protection cathodique évite la corrosion aux endroits défectueux de revêtement (pores, griffures), de plus, la surface métallique réellement exposée à l'environnement est alors nettement inférieure à la surface totale. Un courant relativement faible suffit donc à protéger une surface géométrique importante.

## 1.2- Protection cathodique par anode sacrificielle :

Le métal à protéger est relié électriquement à une électrode constituée par un métal moins noble que lui et qui joue le rôle d'anode sacrificielle. L'anode sacrificielle forme une pile électrochimique avec le métal à protéger qui joue le rôle de cathode. Si le potentiel que prend le métal à protéger est suffisamment négatif, celui-ci n'est plus attaqué car la réaction élémentaire anodique ne peut plus se produire. Cette technique, très simple, est souvent utilisée dans la pratique, mais elle se heurte à un certain nombre de difficultés. La différence de potentiel existant en circuit ouvert entre les deux métaux qui constituent la pile, est déterminée par leur nature même. **Les figures 170 et 171** présentent des exemples de la protection cathodique par anode sacrificielle. Lorsque la pile débite, une résistance est introduite et dont la valeur dépend de la résistivité de l'électrolyte ou du sol dans le cas des canalisations enterrées. Il en résulte qu'une chute ohmique intervient et que le potentiel auquel certains points de la structure à protéger sont effectivement portés supérieurs à la valeur nécessaire pour assurer la protection. Il faut alors utiliser plusieurs anodes judicieusement réparties autour de la pièce à protéger.

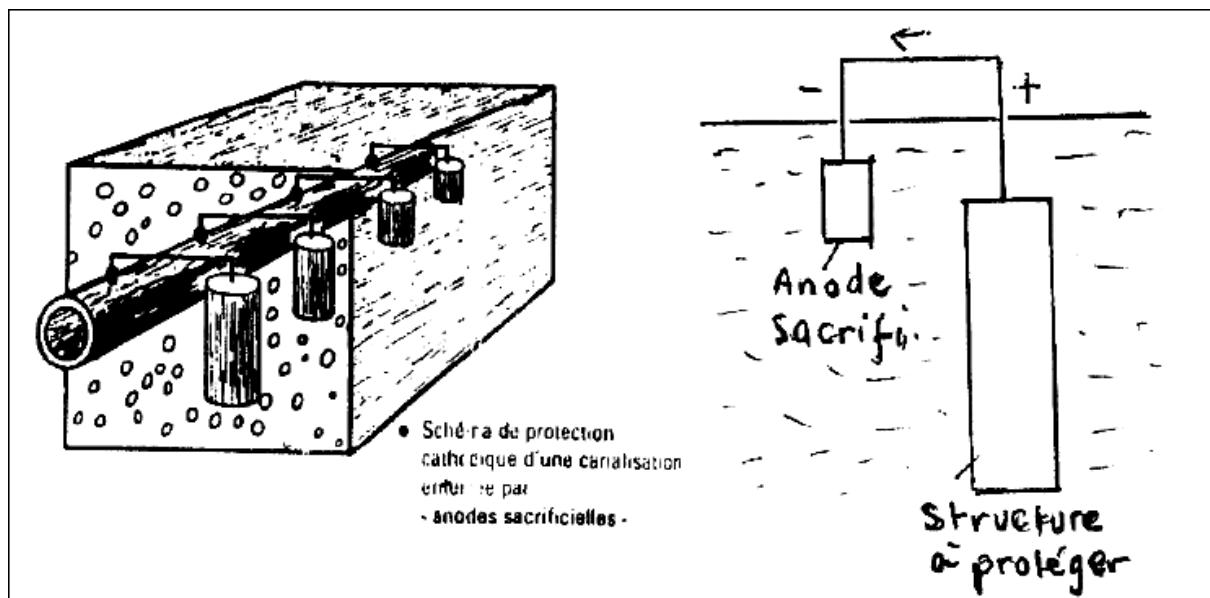


Figure 170

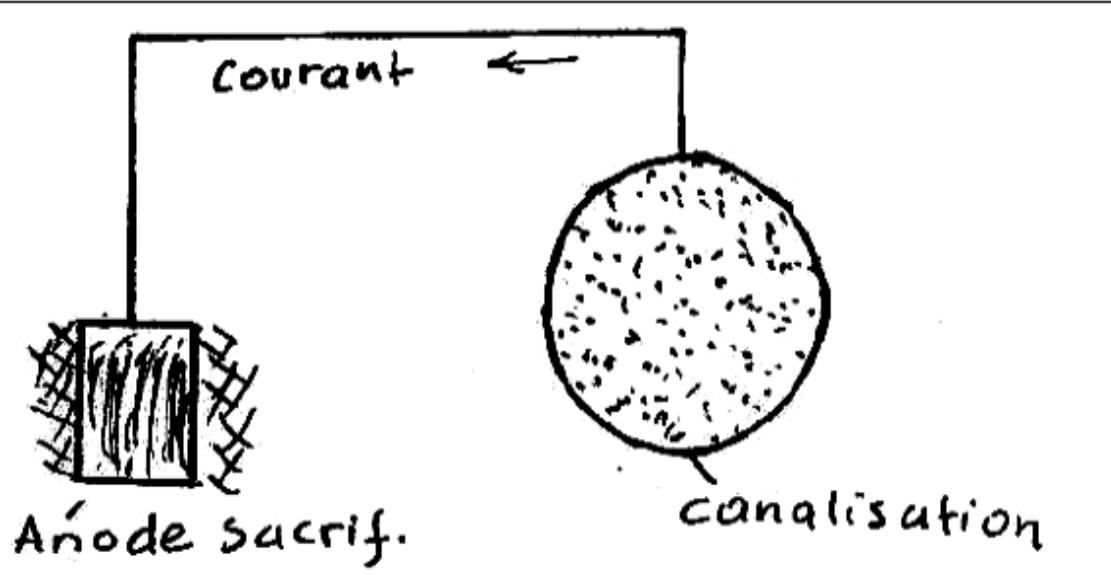


Figure 171

Les diverses anodes sacrificielles utilisées pour la protection des métaux usuels tels que le fer et le cuivre sont à base de magnésium (G-A6Z3), à base d'aluminium (AZ6, AZ6HgO, O4) et à base de zinc (ZHgO, 15). Le tableau suivant compare les caractéristiques principales de ces trois métaux..

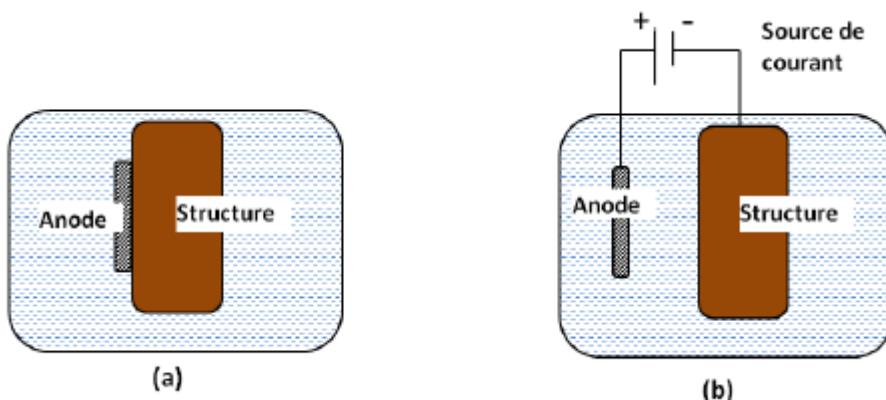
Paramètres	Mg	Al	Zn
$E^\circ$ (V)	- 1,5	- 1,28	- 0,76
Ecor dans le sol (V)	- 1,1 à 1,3	- 0,6 à - 0,9	- 0,6 à - 0,8
Potentiel par rapport à l'acier (V)	- 0,6	- 0,3	- 0,2
Capacité théorique Ah/dm <sup>3</sup> )	3840	8050	5840
Rendement (%)	50	80	90
Masse pouvant fournir 0,1 A pendant 10 ans (Kg)	8	3,7	12

On utilise de préférence le magnésium pour protéger les structures enterrées, car il donne la différence de potentiel la plus élevée et possède la meilleures capacité volumique. En effet le magnésium a tendance à se recouvrir de magnésie, ce qui a pour effet de diminuer le débit de la pile. En revanche, dans l'eau de mer, qui constitue un électrolyte de bonne conductivité, la différence de potentiel est moins critique, on utilise souvent l'aluminium et le zinc pour la construction des bateaux, des plate-formes de forage, etc. Les anodes sacrificielles possèdent différentes formes telles que tiges, blocs, anneaux, etc., soit on les fixe sur l'objet à protéger, soit on les enterre à une certaine distance de 1 à 3 m.

**Interprétation électrochimique** : Prenons l'exemple de la protection du fer par le zinc. Si le fer est seul, il prend par rapport à la solution un potentiel  $E_{Fe}$ , et une intensité de corrosion  $i_{Fe}$ . Le zinc seul, prend par rapport à la solution le potentiel  $E_{Zn}$ . Si l'on réunit les deux métaux, ils prennent un potentiel  $E_m$ . Le fer n'est plus attaqué, jusqu'à ce potentiel, la réaction :  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2.e^-$  ne peut pas se produire. Par contre le zinc est attaqué et le courant anodique  $i_m$  est plus élevé que le courant de corrosion  $i_{Zn}$  relatif au Zn isolé. Pratiquement, on admet que pour protéger le fer dans l'eau il faut le porter à un potentiel de - 0,8 V/E.C.S.

### 1.3- Protection cathodique par courant imposé

Dans cette méthode, le courant de protection nécessaire est obtenu à partir d'une source extérieure de courant continu, ce qui implique l'utilisation d'un redresseur. Donc la différence de potentiel entre l'anode et la structure à protéger n'est pas naturelle. Le métal est polarisé cathodiquement (pratiquement aucune formation d'ion métallique).



L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à protéger à un potentiel où la réaction élémentaire anodique n'a pas lieu. Cette méthode a l'avantage de pouvoir régler la tension (ou le courant), en fonction des besoins. Ce ci permet d'optimiser le système et de protéger de grandes surfaces. En revanche la protection par courant imposé, nécessite une ligne électrique et demande un entretien continu. La figure 172 représente un exemple de la protection cathodique par courant imposé.

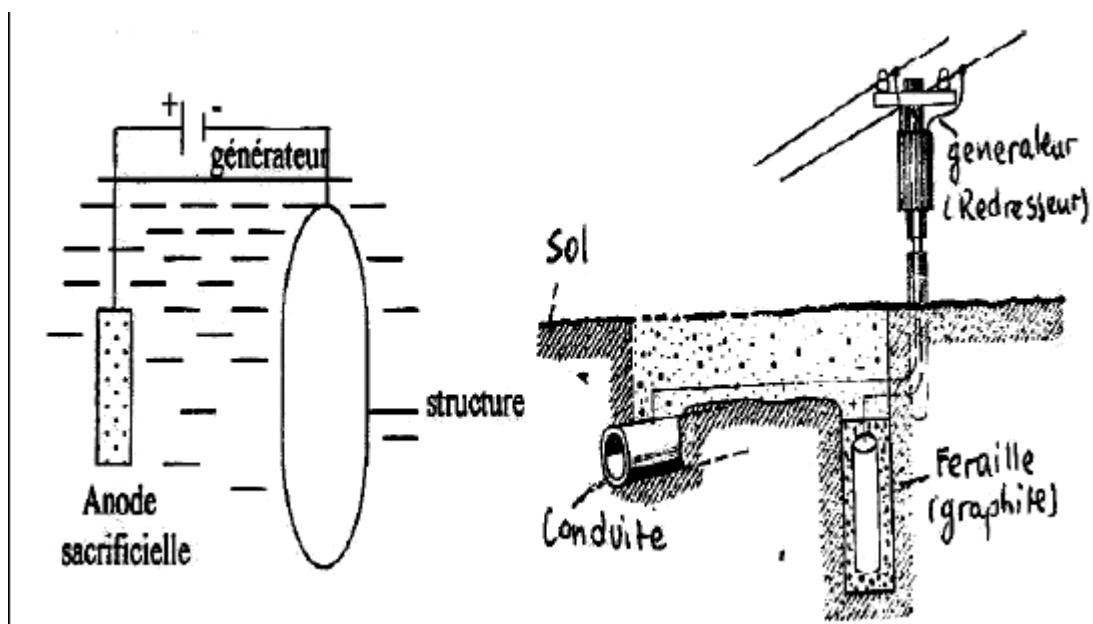


Figure 172

Pour protéger selon cette méthode des structures enterrées (conduite gaz, câble haute tension), on utilise généralement des anodes de Fe-Si à 15 % Si ou en graphite. Pour préserver les armatures de béton, des réacteurs chimiques ou des bateaux, on emploie des anodes en titane recouvertes d'oxydes de métaux nobles. La longueur de la construction à protéger, dépend de l'état de l'isolation, de la grandeur de la surface de protection et du potentiel de protection utilisé et elle peut varier de 2 à 20 km.

### Interprétation électrochimique :

Lorsque le métal à protéger est plongé dans un électrolyte (réactif), en l'absence de courant imposé, l'intensité du courant imposé  $I_{corr}$  est donnée par le diagramme théorique de polarisation, (fig. 173).

$E_{corr}$  est le potentiel que prend alors le métal. Si l'on porte le métal placé à la cathode de la pile à un potentiel  $E_1 < E_{corr}$  en imposant un courant  $I_1$ , il est partiellement protégé puisque le courant de corrosion est réduit à  $I_c$ .

Pour obtenir une protection complète, il faut imposer le passage d'un courant  $I_2$ . Le métal prend alors un potentiel  $E_A$  qui correspond au seuil de la réaction anodique.

Donc, pour que le courant anodique soit supprimé, il faut que le métal soit porté à un potentiel cathodique inférieur ou égal à  $E_A$ , il est important de noter qu'il ne suffit pas qu'un métal soit à la cathode d'une pile pour être protégé. Encore faut-il que son potentiel soit suffisamment négatif, ainsi dans le cas de la figure 173, le métal porté au potentiel  $E_1$  tel que :  $E_A < E_1 < E_{corr}$  est encore le siège d'un courant anodique  $I_{corr}$ , donc attaqué.

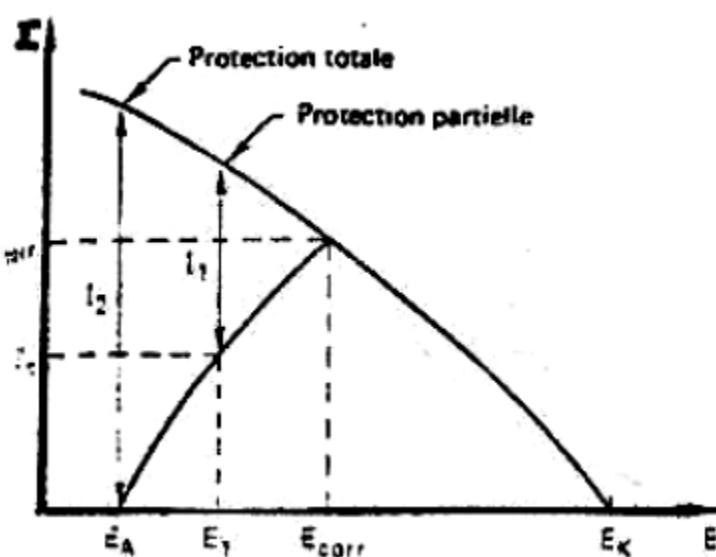


Figure 173 : Interprétation de la protection cathodique par courant imposé

Cette méthode de protection est assez délicate et sensible aux incidents mécaniques et électriques car elle nécessite une isolation complète de l'installation. Elle exige une surveillance régulière car toute modification de l'intensité du courant risque d'entraîner une variation du potentiel appliqué à la pièce à protéger. Donc il faut déterminer une corrosion

intense puisque l'on travaille dans le domaine anodique. Par contre, le courant utilisé est bon marché et le nombre d'anodes nécessaires est faible. Elle est d'un emploi courant pour la protection des structures enterrées ou immergées.

#### 1.4- Principaux domaines d'application

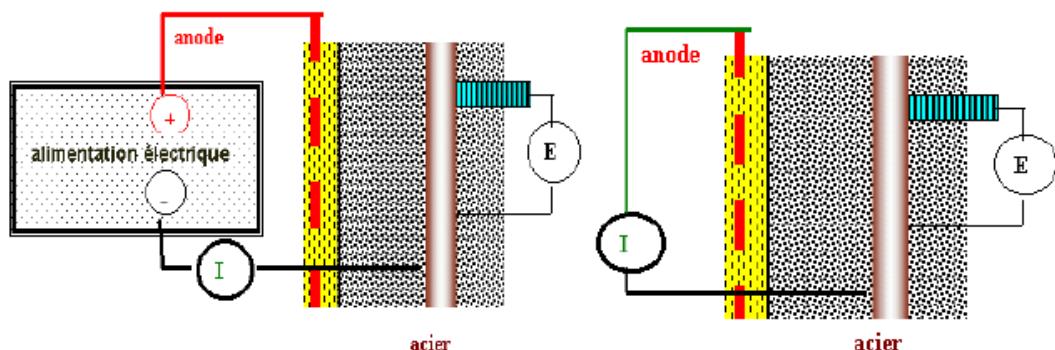
La protection cathodique est généralement utilisée en association avec un autre mode de protection conventionnel par revêtement ou par peinture, ceci afin de limiter la densité de courant fournie par les anodes ou le générateur. Parmi les principaux domaines d'application on peut citer :

- Les structures enterrées : il s'agit des canalisations, des réservoirs de stockage, etc. La disposition des anodes est fonction de la taille des installations.
- Les structures immergées : carènes ou installations fixes (jetées, appontements, plates formes de forage offshore) en eau de mer ou en eau douce.

#### Exemple : Protection cathodique des aciers dans le béton :

Les armatures en aciers dans un béton sain sont protégées naturellement contre la corrosion par formation d'un film passif en raison de la haute alcalinité de la solution interstitielle des pores du béton ( $\text{pH} > 12$ ). Cependant, cette passivation peut disparaître lorsque l'enrobage de béton a subi des altérations, notamment d'origine chimique (présence d'agents agressifs comme les chlorures par exemple).

La protection cathodique des armatures permet de ralentir, voir d'arrêter cette corrosion, grâce à l'application d'une polarisation qui abaisse le potentiel de ce métal jusqu'à une valeur dite potentiel de protection, qui est telle que la vitesse de corrosion de l'acier devient négligeable. Il convient de remarquer que, pour les métaux qui sont directement au contact des sols ou de l'eau, la protection cathodique vise à restaurer la couche protectrice (passivation) autour du métal.



**Figure :** Principe de la protection anodique des armatures dans le béton : courant imposé, anode sacrificielle (soluble)

L'abaissement de potentiel est obtenu en imposant le flux d'un courant électrique qui va de l'enrobage vers l'armature. La polarisation est souvent obtenue grâce à une alimentation à basse tension, en courant continu ou redressé, dont le pôle négatif à l'armature et le pôle positif à une anode placée à la surface du béton d'enrobage. Elle peut aussi être due à des anodes conductrices dont le potentiel est plus négatif que celui des armatures.

## 1.5- FACTEURS DE LIMITATION D'EFFICACITE DE LA PROTECTION CATHODIQUE

L'efficacité de la protection cathodique, en principe idéale pour maîtriser la corrosion en milieu aqueux, peut être influencée par des facteurs de limitations suivants:

- La continuité électrique insuffisante du système,
- La perte d'adhérence des revêtements,
- L'influence de la protection cathodique entre structures métalliques voisines
- L'influence d'une source de courant continu,
- L'influence d'une source de courant alternatif.

Les opérations régulières de suivi et d'entretien du système de protection cathodique permettent de surveiller ces facteurs d'influence et de maintenir l'efficacité du système de protection dans le temps.

## 2- Protection anodique

Cette méthode s'applique aux méthodes passivables, dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ( $E_{corr} < E_p$ ). Son principe repose donc sur la propriété que possèdent certains métaux et alliages de se passiver dans un milieu donné, lorsqu'ils sont parcourus un courant anodique. Pour que cette méthode puisse être appliquée, il faut que la courbe intensité-potentiel présente un palier de passivation entre 500 et 1000 mV/H<sub>2</sub>, (fig. 174).

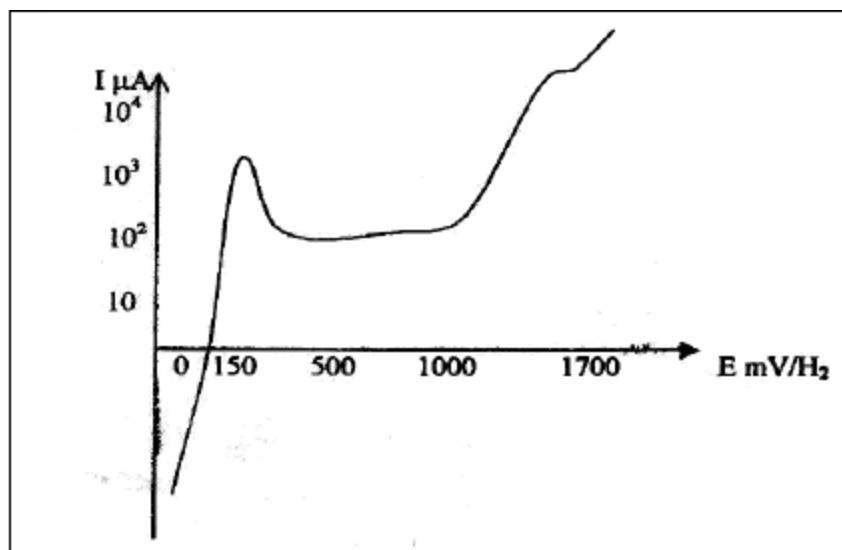


Figure 174

La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif équivaut à la densité de courant passif  $I_{pp}$  qui est normalement très faible. Le maintien d'une protection anodique ne nécessite pas l'utilisation d'une quantité d'électricité trop élevée, même en l'absence de revêtement organique. En revanche, pour atteindre l'état passif, il faut appliquer initialement une densité de courant nettement plus élevée, car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation  $I_p$ . Cette méthode a déjà été appliquée dans les différents domaines

industriels par exemple pour la protection des réservoirs en acier inoxydable de 2 m<sup>3</sup> contenant de l'acide sulfurique. Il suffit de faire passer un courant de quelques ampères pendant une fraction de seconde pour obtenir la passivation. L'intensité du courant d'entretien n'est ensuite que de 150 mA environ.

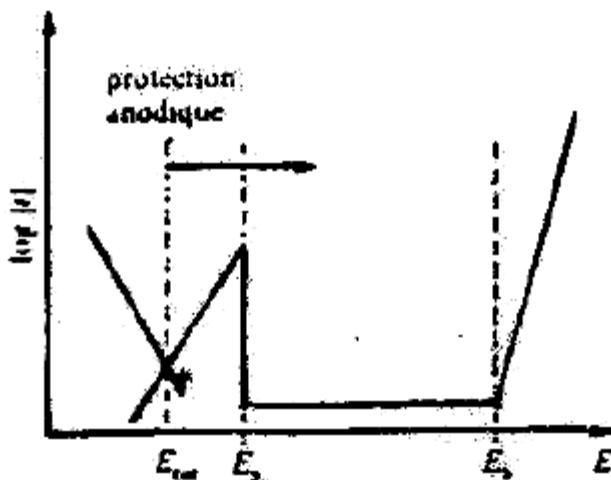


Figure 175 Principe de la protection anodique d'un métal passivable.

Déplacement du potentiel dans le domaine passif correspondant à  $E_p < E < E_b$ .

### 3- Les courants vagabonds

Si un courant électrique continu peut avoir pour effet de protéger cathodiquement une structure lorsqu'il circule dans un sens convenable, il peut provoquer sa corrosion lorsqu'il circule dans le sens opposé. Mais en général, les courants vagabonds se propagent dans le sol selon un chemin autre que celui prévu.

Donc ils peuvent entrer dans une structure conductrice enterrée puis en ressortir plus loin, provoquant une corrosion par dissolution anodique. Ces courants sont variables en direction et en intensité et pour cette raison, ils ont reçu la nomination de courants vagabonds.

Les canalisations, les câbles enterrés, situés au voisinage de réseaux électriques, d'usines électriques, les systèmes de transports utilisant un courant continu (tramway, chemin de fer) et les postes de soudures, constituent la source la plus fréquente des courants vagabonds. La figure 176 donne le plus fréquent de la corrosion d'une canalisation voisine d'une ligne de traction électrique. La caténaire est portée à une tension de plusieurs kilovolts. Lorsqu'une motrice passe, le courant doit retourner à la sous station par les rails. Du fait que leur isolement n'étant pas parfait, une partie du courant passe par le sol si sa résistivité est assez faible. Si une canalisation métallique se trouve au voisinage de la voie ferrée, le courant peut l'emprunter et ne la quitte qu'à proximité de la sous station. La région A où le courant sort de la canalisation fonctionne comme anode et se trouve corrodée.

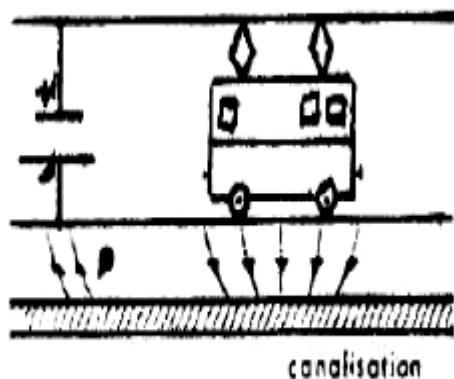


Figure.176

### **Moyens de protection :**

**3.1- Protection passive** : Isolation de la canalisation par revêtement isolant de bain de houille, bitume ou polyéthylène.

### **3.2- Joints isolants :**

Les différents tronçons de la canalisation sont isolés électriquement les uns des autres. Cependant; le courant électrique peut dans certains cas, passer d'un tronçon à l'autre par le liquide transporté et augmente ainsi le nombre de points de sorties du courant, donc c'est l'anode.

### **3.3-Déversoirs de courants :**

Dans les régions anodiques, on relie électriquement la canalisation à des pièces métalliques enterrées dont la résistance totale est plus faible que celle de la conduite par rapport au sol c'est donc le déversoir qui est attaqué, (fig. 177).

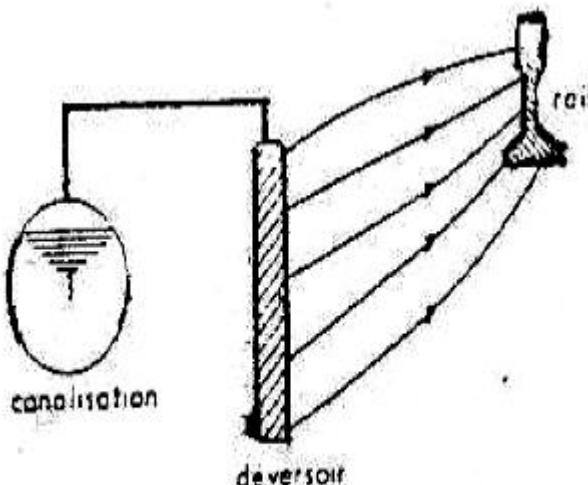
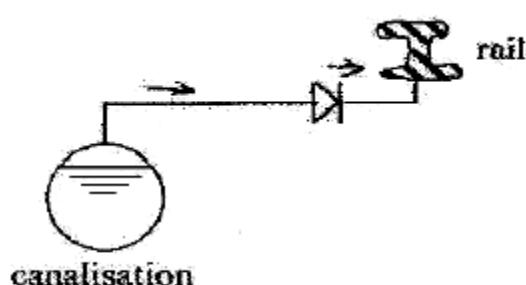


figure.177 Protection par déversoir.

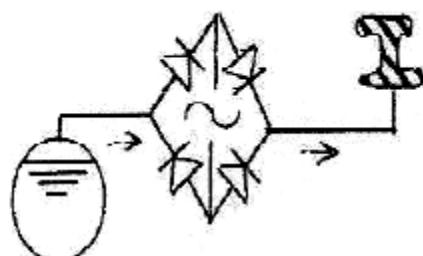
### 3.4- Protection active :

Les déversoirs peuvent dans certaines régions servir d'entrée pour les courants vagabonds. On introduit alors dans le circuit un redresseur au sélénium qui ne permet pas le passage du courant que dans le sens canalisation-sol, c'est le drainage polarisé (fig. 178). Il est possible également d'utiliser une tension auxiliaire qui permet un soutirage de courant (fig. 179).



Protection par drainage polarisé.

Figure.178



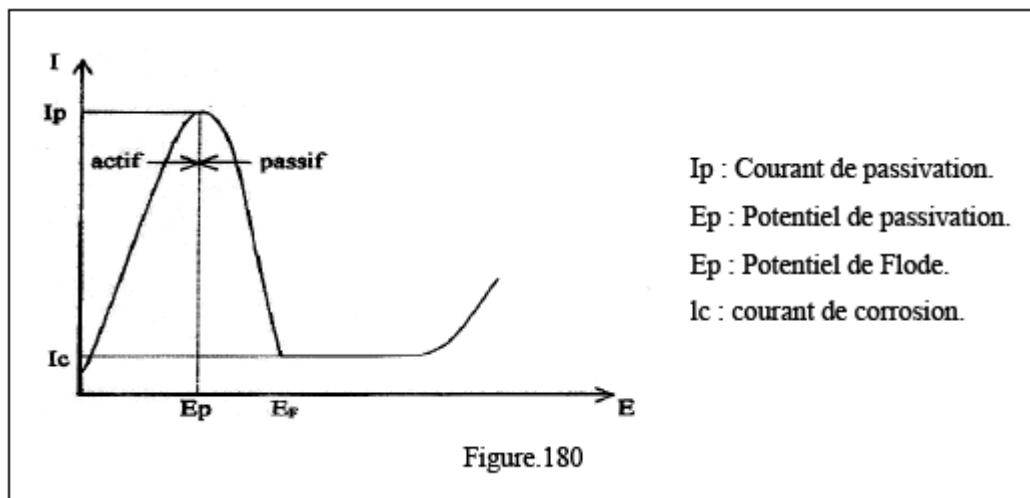
Protection par soutirage.

Figure.179

## 4- Phénomènes de passivité des métaux

Un métal ou un alliage est dit passif lorsqu'il résiste à la corrosion dans une solution où l'attaque est thermodynamiquement possible. Pour des courants anodiques de l'ordre de  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  ou des électrolytes à oxydation forte de forme à la surface du métal, ou de la porosité des couches passives lesquelles bloquent ou diminuent complètement la corrosion (vitesse de corrosion  $< 0,001 \text{ mm/a}$ ), ce comportement résulte d'un ralentissement du processus anodique et se traduit généralement par un anoblissement du potentiel. Les métaux actifs conservent un contact direct avec la solution. La plupart des métaux et alliages qui résistent bien à la

corrosion sont à l'état passif, tels que les aciers inoxydables comme les alliages spéciaux à base de nickel et de chrome, de titane, de tantale, d'aluminium, etc. L'épaisseur du film passif atteint typiquement 2 à 3 mm. Il est bien connu que le fer s'attaque rapidement dans l'acide nitrique dilué alors qu'il est non attaqué dans l'acide nitrique concentré, 12 N par exemple. On dit que le fer est alors passif. Faraday, a émis le premier, l'hypothèse de l'existence dans l'état passif; d'un film protecteur invisible à la surface du métal, l'isolant du réactif corrosif et c'est grâce à la présence du film passif que la dissolution passive, qui correspond à un certain potentiel, est plus lente que la dissolution active. Les films passifs sont des oxydes dont la structure et la stœchiométrie exacte dépendent des conditions de formation. Souvent (mais pas toujours), les films passifs formés sur les métaux résistent bien à la corrosion ont une structure amorphe. La croissance d'un film amorphe ne dépend pas de l'orientation des grains du substrat, et en conséquence, de tels films sont plus homogènes que des films cristallins. Ils devraient donc mieux protéger le métal. Revenons à l'exemple du fer qui montre sous les conditions normales une faible passivité, afin de constater sous quelle condition, le fer devient passif. On considère la courbe potentio- cinétique :  $I = f(E)$ , et pour ce but, on introduit dans un électrolyte une anode de fer avec une cathode de platine liées avec la même source de tension. Pour des faibles tensions, l'anode de fer se dissout dans la solution, tandis qu'à la cathode il y a développement de l'hydrogène (fig. 180).



Avec l'augmentation du potentiel, le courant augmente et le métal se dissout avec une grande vitesse. Au dessus d'un certain potentiel (potentiel de passivation), le courant diminue brusquement pour atteindre le courant passif. Donc il y a lieu, le passage de l'état actif à l'état passif. La cause de ce blocage de la dissolution du métal, est la formation d'une pellicule (film) d'oxyde passive avant une grande résistance électrique. Avec l'augmentation du potentiel et lorsqu'on dépasse le potentiel d'activation (potentiel de Flode), il y a dissolution de la couche passive et le fer est à nouveau attaqué. Le potentiel de Flode dépend surtout de la valeur du PH de l'électrolyte, les ions de chlore peuvent détruire la couche passive. Une passivation du fer peut avoir lieu dans des électrolytes à oxydation forte. Si on plonge un morceau de fer dans l'acide nitrique  $HNO_3$ , au début, s'effectue une dissolution sans développement d'hydrogène, mais après un temps très court, le fer présente un état passif et devient insoluble dans le  $HNO_3$ .

Par contre le chrome est passif et grâce à ce comportement, il est utilisé dans les alliages tels que les aciers au chrome avec une teneur en chrome à partir de 13 %, ces types d'aciers sont généralement résistants à la corrosion. Les films passifs sur les alliages Fer-chrome contiennent généralement plus de chrome que l'alliage. Les couches passives peuvent être produites artificiellement par les techniques suivantes :

- Oxydation anodique dans un électrolyte (Fe, Al, Sn). - Etablir un potentiel  $E > E_{Flode}$  avec la présence d'un acide faible. - Trempage des (acières Cu, Al, Zn) dans des solutions de chromate ou bichromate.