

Chapitre 6 : Protection contre la corrosion

A travers les chapitres précédents, on constate que la corrosion des matériaux et alliages est un phénomène complexe du fait que de nombreux paramètres et facteurs y sont actifs. Ils conditionnent les modes et les formes de la corrosion. Ces paramètres liés à l'ensemble de système :

matériau/surface/milieu

Ce qui suggère en pratique, que la prévention et lutte contre la corrosion peut se faire par action sur l'un des trois paramètres de ce système.

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 :

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

6.1 Alliages et domaines d'emploi

6.1.1 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. 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.

➤ *Domaines d'utilisation*

- *Équipements pour l'industrie* : Les équipements pour les industries chimiques/pétrochimiques, agroalimentaires et pharmaceutiques sont pour l'essentiel des appareils chaudronnés travaillant généralement à la pression atmosphérique mais qui, dans le cas des réacteurs, peuvent être soumis à des pressions élevées.
- *Électroménager, ménager et coutellerie* : Ce vaste domaine du ménager et de l'électroménager (appareils électroménagers, ustensiles ménagers, platerie, couverts) n'est pas homogène en termes de choix de nuance. Par contre, quelle que soit la nuance retenue, elle devra présenter un état de surface permettant un lavage facile afin d'éviter tout risque de rétention d'origine bactérienne. Dans le domaine de la coutellerie, la qualité de coupe de la lame est l'élément déterminant.
- *Industrie automobile* : Il s'agit du système d'échappement, de décoration, d'organes de sécurité et d'éléments de structure.
- *Industrie des transports terrestres et maritimes* : Il s'agit des wagons et voitures ferroviaires, des conteneurs citernes et citernes routières, et des conteneurs frigorifiques
- *Tubes* : Pour les tubes destinés au transport de fluides, les tubes destinés à la décoration, les tubes pour applications structurales et les tubes destinés à équiper des échangeurs de chaleur.
- *Bâtiment* : Il s'agit d'un très vaste domaine dans lequel l'acier inoxydable est utilisé aussi bien à l'extérieur (couverture, murs rideaux, entrées d'immeubles, mobilier urbain) qu'à l'intérieur des immeubles (décoration, escaliers mécaniques, cage d'ascenseurs, escaliers).

6.1.2 Les alliages de cuivre

Le cuivre résiste bien à la corrosion dans l'eau de mer, l'eau douce froide ou chaude. 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 pompes 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.

6.1.3 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_2O_3) 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.

➤ *Domaines d'utilisation*

70 % du tonnage d'aluminium correspondent à quatre types d'applications seulement :

- Transport (20 %) : matériels volants : (80 % de la masse d'un avion civil est en aluminium) et matériels roulants (blocs moteurs d'automobiles, roues, radiateurs, TGV, métro) ;
- Emballage (20 %) : matériau léger, non toxique, résistant à la corrosion et recyclable (boîtes boisson, boîtes de conserves) ;
- Bâtiment (20 %) : légèreté, inaltérabilité, esthétique, avec ou sans anodisation (bordages, fenêtres, portes) ;
- Electricité (10 %) : conductibilité (câbles électriques).

6.1.4 Les alliages de nickel

Le nickel résiste bien aux milieux caustiques (soude, potasse...). 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 :

➤ *Domaines d'utilisation*

Les alliages de nickel sont des matériaux chers et ils ne sont naturellement employés que lorsqu'aucun matériau moins cher ne donne satisfaction. On distingue ainsi schématiquement trois domaines d'emploi :

- Milieux chlorurés
- Milieux acides concentrés et chauds
- Milieux alcalins concentrés et chauds

6.1.5 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.

➤ *Domaines d'utilisation*

Le titane et ses alliages sont employés essentiellement pour leur résistance à la corrosion localisée en milieux chlorurés. En dehors de ces milieux chlorurés, il existe néanmoins certains emplois spécifiques bien définis du titane comme par exemple :

- Dans l'acide nitrique concentré et chaud, où le titane résiste jusqu'à la température d'ébullition pour les concentrations inférieures à 30 % ou supérieures à 60 % ;
- Pour la construction des cathodes dans l'affinage électrolytique du cuivre.

Les milieux chlorurés englobent au contraire un très vaste ensemble d'utilisations les plus diverses :

- Industries du chlore, et en particulier anodes pour l'électrolyse du chlorure de sodium ;
- Eau de mer (tubes de condenseurs, échangeurs à plaques, dessalement) ;
- Chimie de synthèse (utilisant des chlorures métalliques comme catalyseurs) ;
- Papeterie (blanchiment au bioxyde de chlore) ;
- Industries alimentaire, photographique, etc. ;
- Implants chirurgicaux.

6.1.6 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.

➤ *Domaines d'utilisation*

Les emplois industriels du zirconium se situent à près de 90 % dans les centrales électronucléaires, sous la forme de Zircaloy 2 ou 4. Les emplois dans l'industrie chimique ne concernent à l'inverse que le zirconium non allié, et ils ne représentent guère que 5 à 10 % de

l'utilisation totale de zirconium. Les conditions d'emploi spécifiques du zirconium sont les acides concentrés et chauds inaccessibles aux matériaux précédents (par exemple : HCl ou HNO₃ concentrés et chauds), et également les alternances de milieux acides et basiques concentrés et chauds, inaccessibles à la fois aux alliages de nickel.

6.2 Traitement de surface et revêtements

Les traitements de surfaces comme les revêtements anodiques et cathodiques ont pour but d'améliorer certaines propriétés de surface dont : la résistance à la corrosion, l'aspect, la dureté, la résistance à l'usure, etc.

- Les revêtements anodiques : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. Par exemple, C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). 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 µm.
- 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

6.3 Inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient de ce que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même (revêtement, choix du matériau intrinsèquement résistant à la corrosion), mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Il ne s'agit pas cependant de modifier la nature de ce milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice (molécule isolée, mélange de molécules) en faible quantité au milieu corrosif comme l'indique la définition d'un inhibiteur selon la norme ISO 8044 : "*Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif*

contenu dans le milieu agressif. "Cette définition implique une différence entre ce que l'on appelle " inhibiteur de corrosion ", qui concerne uniquement l'utilisation d'additif anticorrosion, et ce que l'on appelle " inhibition de la corrosion ", terminologie qui peut être étendue à tout moyen de diminuer la vitesse de corrosion. Par exemple, l'addition de chrome au fer peu être comprise comme un moyen d'inhibition de la corrosion, mais le chrome n'est pas un inhibiteur de corrosion au sens de la définition précédente. Par ailleurs, l'addition de *sulfite de sodium* ou d'*hydrazine* au milieu corrosif, qui a pour effet de consommer l'oxygène de la solution, donc d'en modifier la composition chimique, peut constituer un moyen d'inhibition du phénomène de corrosion, mais ces deux produits ne doivent pas être classés comme inhibiteurs de corrosion [19].

6.3.1 Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion :

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Abaissement de la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physicochimique de ce dernier. Par exemple, un inhibiteur utilisé lors du décapage acide d'un acier peut, s'il mal choisi, aggraver les risques de pénétration de l'hydrogène dans le métal.
- Etre stable en présence des autres constituant du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants, tels certains biocides.
- Ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu, par exemple en provoquant l'apparition d'émulsions, voir de mousses.
- Etre stable à la température d'utilisation.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- Etre peu onéreux.

6.3.2 Les facteurs affectant la performance des inhibiteurs

➤ *Effet de la température*

Avec l'augmentation de la température, la vitesse de corrosion des métaux augmente et l'efficacité de la plupart des inhibiteurs diminue à cause de diminution de recouvrement de la surface de métal par les inhibiteurs adsorbés. Mais, en présence de certains inhibiteurs, par

exemple, *sulfure de dibenzyle*, le *dibenzyl-sulfoxyde*, l'*aniline* et la *gélatine*, la vitesse de corrosion est réduite [20].

Une courbe de type Arrhenius (\log (vitesse de corrosion) en fonction de $1/T$) est souvent linéaire en présence d'inhibiteurs, comme dans le système désinhibé.

➤ *Effet de la concentration d'inhibiteur*

Avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dissous, l'efficacité de l'inhibiteur augmente et la vitesse de corrosion diminue car l'adsorption de l'inhibiteur augmente également. Si l'adsorption de l'inhibiteur atteint le degré de saturation, la vitesse de corrosion atteint sa valeur minimum et ne change pas avec des nouvelles augmentations de la concentration en inhibiteur (figure 6-1) [21]. Mais, ils y a des inhibiteurs qui ont un comportement différent que les précédents, où la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur jusqu'à une concentration critique, et puis augmente brusquement à partir de cette concentration critique, par exemple : *quaternary alkynoxymethyl amine (IMC-80-Q)* (figure 6-2) [22].

➤ *Vitesse d'écoulement*

La performance d'inhibiteurs est généralement affectée par une forte agitation. La vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement.

Une relation linéaire a été observée entre la vitesse du fluide et la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl en présence des inhibiteurs commerciaux [20].

➤ *Les cations métalliques*

Plusieurs cations métalliques sont considérés comme des oxydants. Ils augmentent la vitesse de corrosion du métal lorsque leur concentration dépasse une concentration critique.

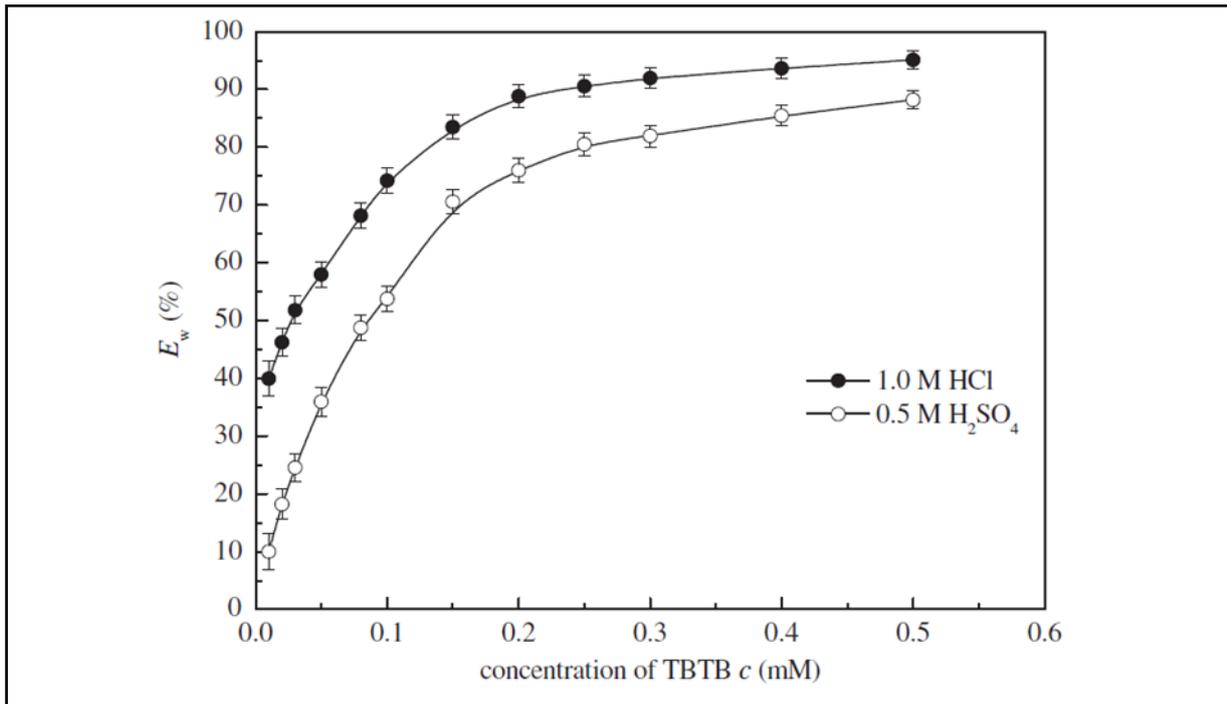


Figure 6-1 : Influence de la concentration de l'inhibiteur TBTB (*triazolyl blue tetrazolium bromide*) sur l'efficacité de l'inhibition E_w obtenue par la méthode de perte de masse en milieu 1 M HCl et 0.5 M H_2SO_4 à 30 C° [21].

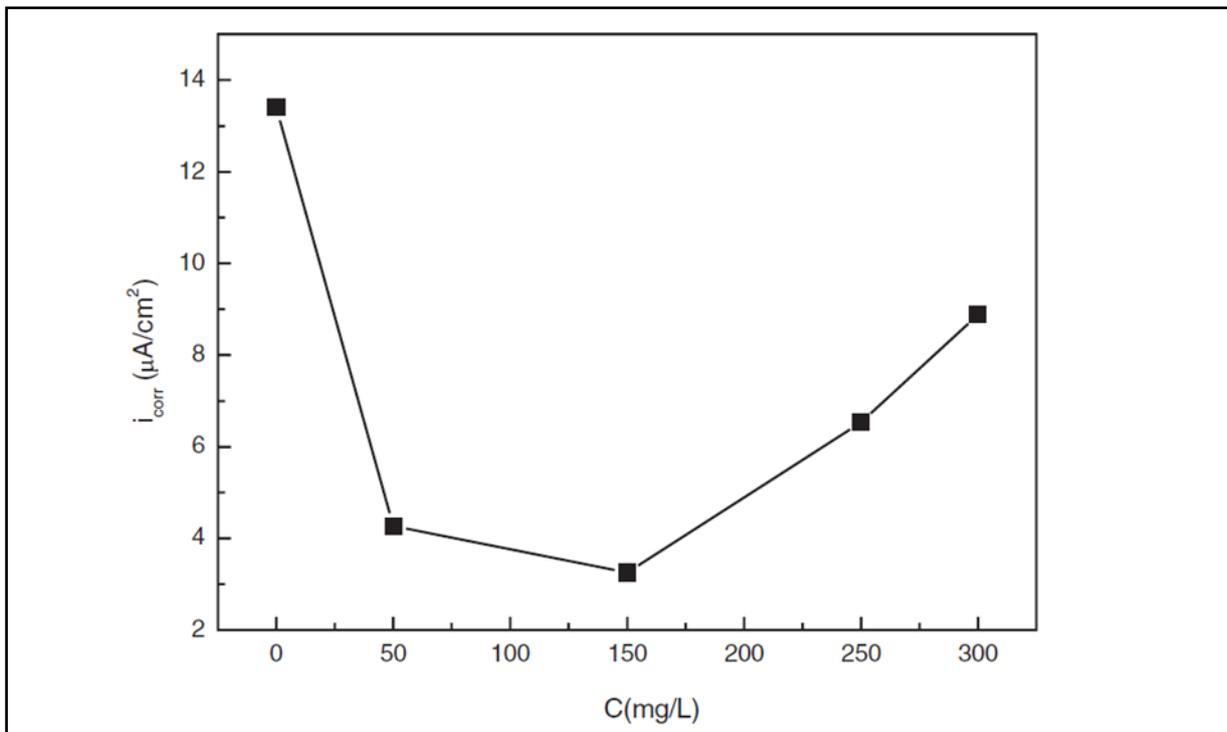


Figure 6-2 : Influence de la concentration de l'inhibiteur (*quaternary alkynoxymethyl amine*) sur la vitesse de corrosion de l'acier N80 en milieu NaCl 3% [22]

➤ *La nature de métal*

L'action des inhibiteurs est sélective et dépend de la nature de métal à protéger, sa composition et son traitement métallurgique. Un inhibiteur qui est très efficace pour un métal peut ne pas être satisfaisant pour un autre. De nombreux inhibiteurs pour les métaux ferreux sont inefficaces pour les métaux non ferreux comme le zinc et l'aluminium. Toutefois, certains inhibiteurs ou leurs mélanges protègent plus d'un métal [20].

➤ *Electrolytes*

La nature de l'électrolyte a un effet considérable sur la protection des inhibiteurs. Par exemple, la *quinoléine* et les *amines* retardent la vitesse de corrosion des aciers en milieu acide chlorhydrique beaucoup plus fortement que dans l'acide sulfurique [20].

➤ *Le pH*

De nombreux inhibiteurs deviennent satisfaisants à un pH inférieur ou supérieur à pH optimum. Par exemple, le *benzoate de sodium* n'est pas efficace dans des électrolytes avec pH inférieur à 5,5 [20].

6.3.3 Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs. Des classements simples peuvent être proposés :

- Soit à partir du domaine d'application.
- Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques) et inhibiteurs minéraux).
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Soit à partir de leur mécanisme d'action interfaciale (inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal ou par formation d'un film protecteur).

6.3.4 Mécanisme d'inhibition des inhibiteurs organiques

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteur contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels $-\text{NH}_2$ (*amine*), $-\text{SH}$ (*mercapto*), $-\text{OH}$ (*hydroxyle*), $-\text{COOH}$ (*carboxyle*),

PO_3 (*phosphate*) et leurs dérivés. La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active [1].

Il y a essentiellement deux types d'interactions possibles entre l'espèce organique adsorbée et la surface métallique :

L'adsorption physique (physisorption) [23]

L'adsorption chimique (chimisorption) [24]

On peut trouver les deux types en même temps [25].

6.3.5 Adsorption des inhibiteurs organique

Il ya deux types d'adsorption :

- L'adsorption physique (physisorption)
- L'adsorption chimique (chimisorption)

➤ *L'adsorption physique (physisorption) des inhibiteurs organiques*

Ce phénomène réversible est dû aux forces faibles, du type Van der Waals ou électrostatique, entre les espèces adsorbées et la surface [25].

La figure 6-3 est une représentation schématique de l'adsorption physique et le régime de l'orientation d'un inhibiteur (*N,N-di(poly oxy ethylene) amino propyl lauryl amide*) à la surface d'acier au carbone chargé positivement [26].

On peut remarquer clairement l'influence de la concentration d'inhibiteur sur la couche formée sur la surface d'acier au carbone.

- (a) à faible concentration, adsorption des molécules séparément.
- (b) à concentration élevée, formation de hemimicelle.
- (c) à concentration plus élevée, formation de multi-couches.

En effet, différentes structures peuvent se former en fonction des facteurs environnementaux (par exemple, température, pH). Ainsi, en référence au système *phospholipide* représenté sur la figure 6-4 [27]. Les trois structures présentent les formes les plus couramment connues : la micelle, lipozone, et une structure de feuille à deux couches.

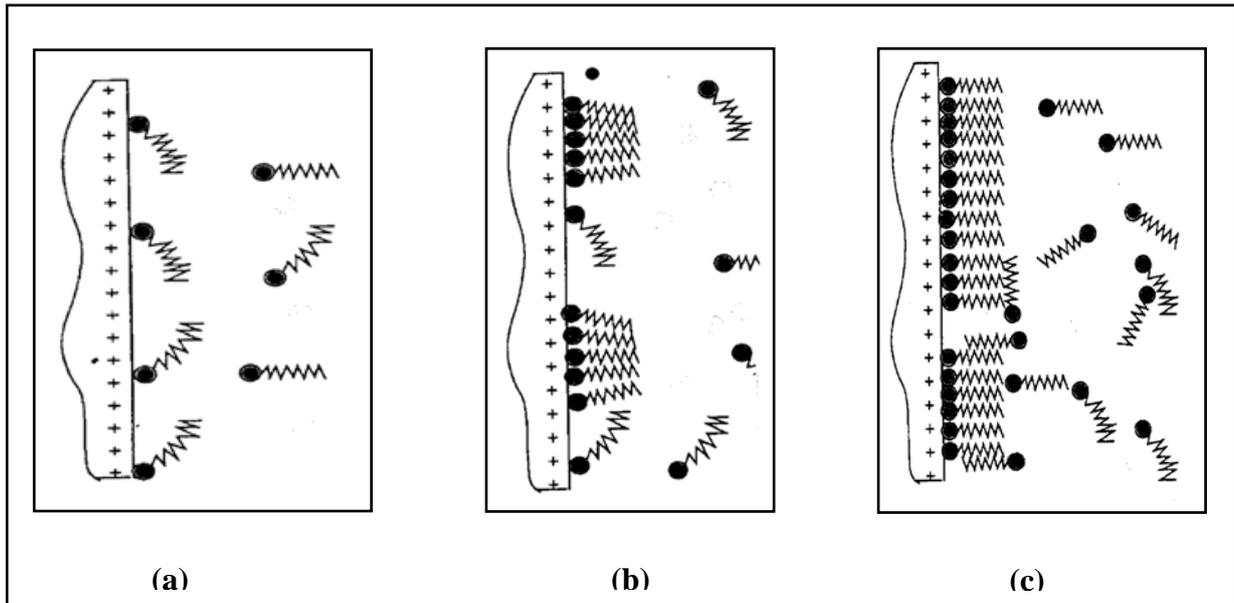


Figure 6-3 : Représentation schématique de l'adsorption physique d'un inhibiteur à la surface d'acier au carbone. (a) l'adsorption en présence d'inhibiteur à faible concentration. (b) l'adsorption en présence d'inhibiteur à concentration élevée. (c) l'adsorption en présence d'inhibiteur à concentration plus élevée [26].

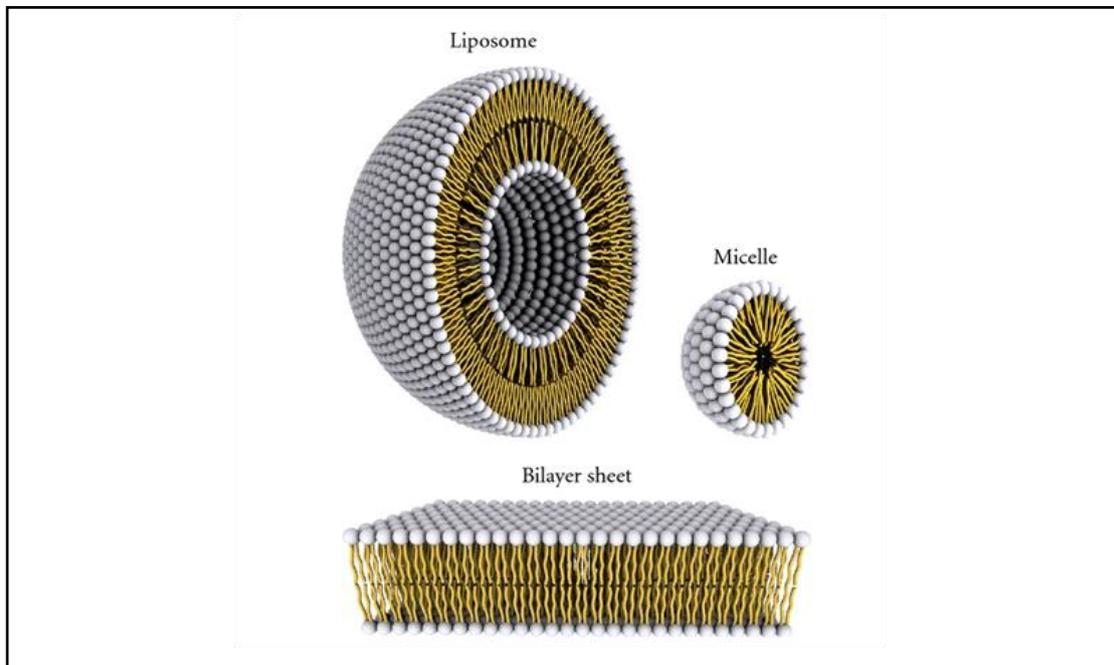


Figure 6-4 : Structures micellaires multi-couche formée par les *phospholipides* [27]

➤ *L'adsorption chimique (chimisorption) des inhibiteurs organiques*

Le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales « d » vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

La liaison covalente s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule inhibitrice. Par son doublet électronique libre, ce centre actif de la molécule se comporte comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface. Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif, et donc renforcer la liaison de covalence entre atome donneur et atome métallique. Les principaux centres actifs sont les atomes N, S, P, O. La liaison "p" est générée en présence de composés organiques insaturés, à double ou triple liaison, porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec des atomes métalliques. Une fois réalisée, elle ne sera pas différente de la liaison covalente [28].

La figure 6-5 [24] représente schématiquement une amine organique aliphatique a une paire d'électrons sur l'atome d'azote qui est disponible pour donner cette paire d'électrons à la surface du métal. En outre, les queues hydrocarbonées de la molécule sont orientées loin de l'interface métallique vers la solution de sorte que la protection est assurée par la formation d'un réseau de queues hydrocarbonées hydrophobes. Ce réseau hydrophobe sert à maintenir les molécules d'eau et des anions agressifs, tels que Cl⁻, loin de la surface métallique, comme le montre la Figure 6-5.

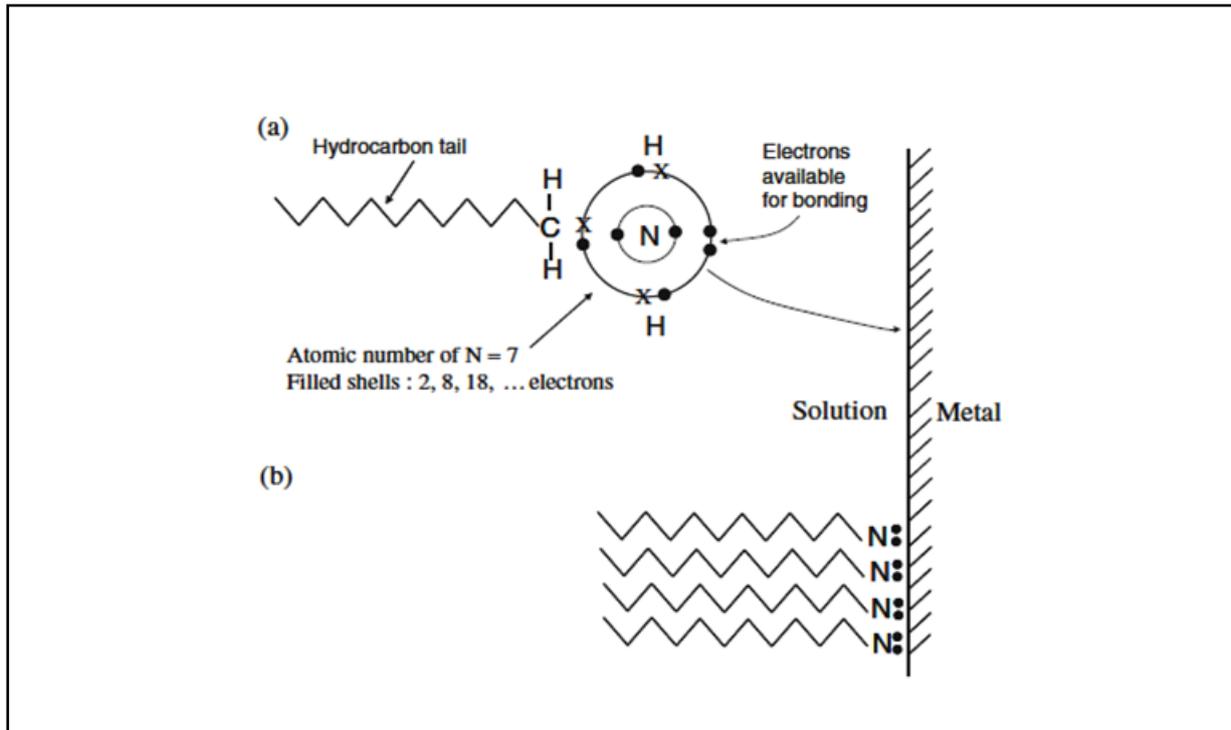


Figure 6-5 : (a) la chimisorption d'un inhibiteur (*amine*) à la surface d'un métal. Les points noirs pleins représentent les électrons appartenant à l'atome N, alors que les Xs se désignent les électrons appartenant aux atomes H (hydrogène) ou C (carbone). (b) formation d'une monocouche sur la surface métallique [24]

➤ *Comparaison entre la chimisorption et la physisorption*

Le tableau 6-1 [24] résume les différences entre la chimisorption et la physisorption.

Tableau 6-1 : Comparaison entre l'adsorption chimique (chimisorption) et l'adsorption physique (physisorption) [24]

	physisorption	chimisorption
Type d'interaction des électrons	Van der Waals ou des forces électrostatiques	Le transfert de charges ou de partage de charge
Réversibilité	Espèces adsorbées facilement éliminées (réversible)	L'adsorption est irréversible
Energétique	Faible chaleur d'adsorption < 40 kJ/mol	Chaleur d'adsorption élevée > 40 kJ/mol
Cinétique	adsorption rapide	adsorption lente
Spécificité	Espèces adsorbées relativement indifférentes à l'identité de la surface	Interaction spécifique, forte dépendance sur l'identité de la surface

6.3.6 Isotherme d'adsorption

Pour une température donnée, la relation entre la quantité adsorbée d'une espèce et son activité dans la phase gazeuse ou liquide en contact avec la surface s'appelle isotherme d'adsorption.

On exprime généralement la quantité adsorbée d'une espèce par le recouvrement de la surface θ , qui représente la fraction de sites occupés de la surface.

Les observations expérimentales ont amené les chercheurs à développer plusieurs modèles théoriques pour décrire les isothermes d'adsorption. Les plus connus sont Langmuir, Temkin et Freundlich.

➤ Isotherme de Langmuir

Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [1].

La figure 6-6 [29] présente l'isotherme d'adsorption de Langmuir d'un inhibiteur organique (*2-mercaptobenzimidazole*), en milieu acide chlorhydrique, à la surface d'un acier au carbone

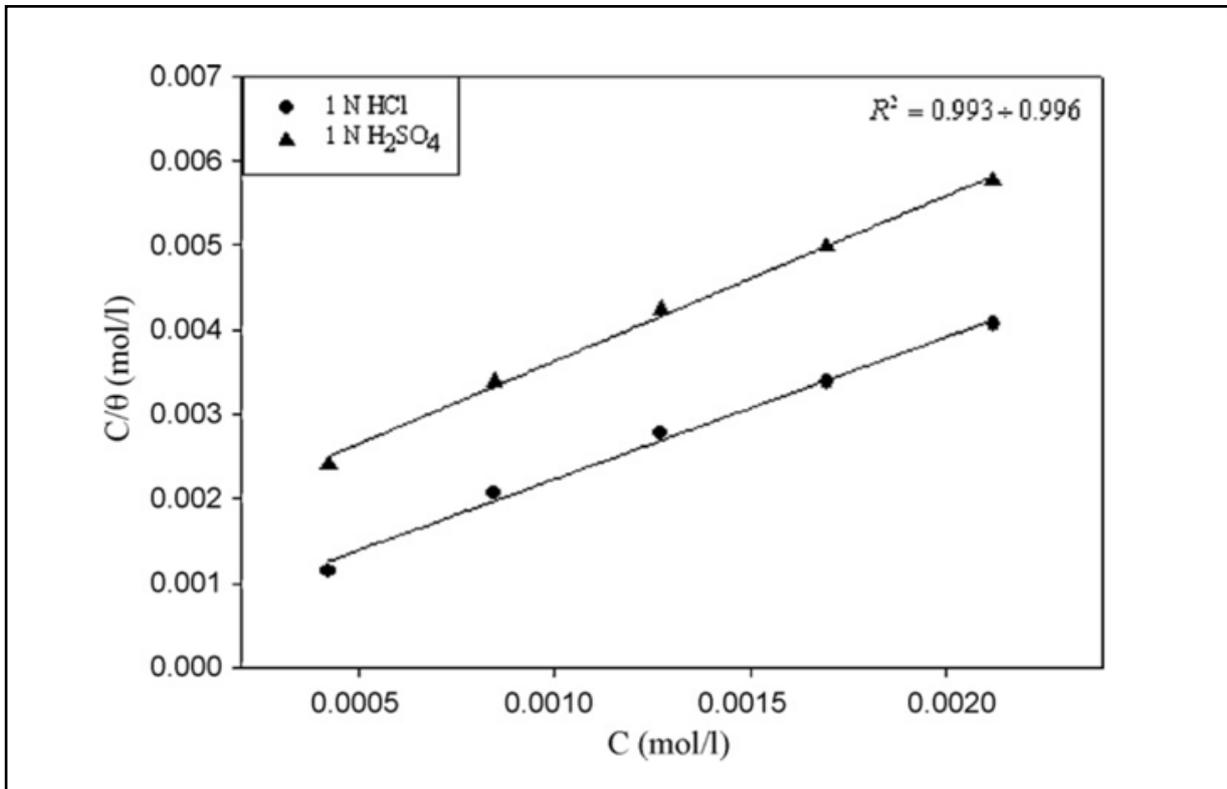


Figure 6-6 : Isotherme d'adsorption de Langmuir d'un inhibiteur organique (*2-mercaptobenzimidazole*) en milieu acide chlorhydrique et sulfurique [29]

➤ Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison [30].

La figure 6-7 [31] présente l'isotherme d'adsorption de Temkin d'un inhibiteur organique (Extrait de pépins de *Psidium guajava*), en milieu acide, à la surface d'un acier au carbone à différentes températures.

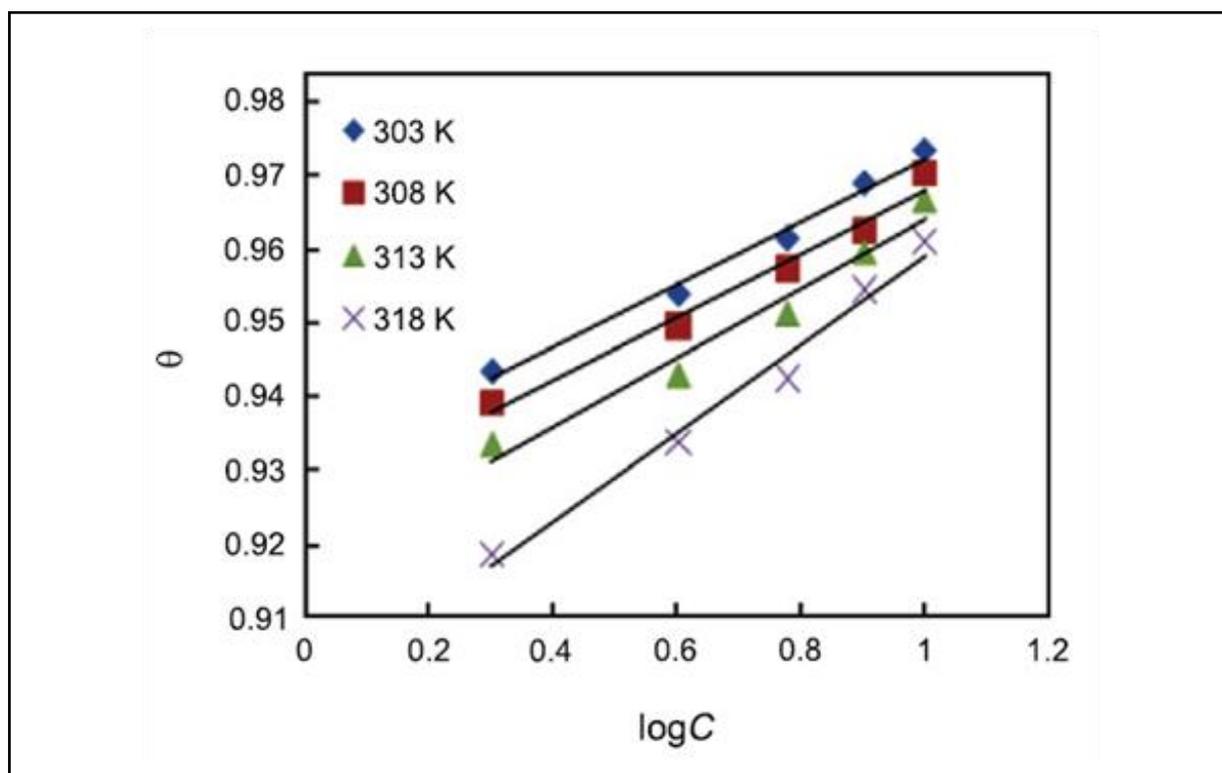


Figure 6-7 : Isotherme d'adsorption de Temkin d'un inhibiteur organique (Extrait de pépins de *Psidium guajava*) à différentes températures [31]

➤ Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes [30]

La figure 6-8 [32] présente l'isotherme d'adsorption de Freundlich d'un inhibiteur organique (Extrait des feuilles de *Sida acuta*), en milieu acide sulfurique, à la surface d'un acier à différentes températures.

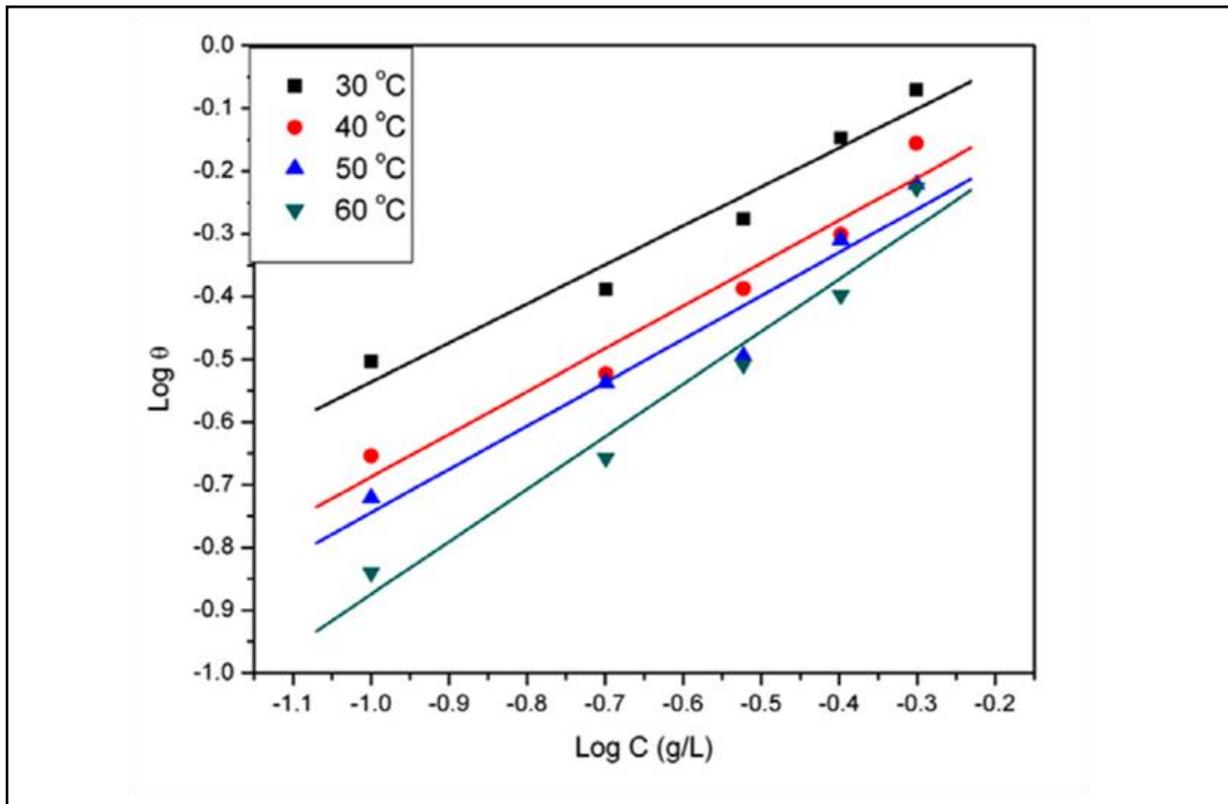


Figure 6-8 : Isotherme d'adsorption de Freundlich d'un inhibiteur organique (Extrait des feuilles de *Sida acuta*) à différentes températures [32]

➤ *Autres isothermes d'adsorption*

Les systèmes n'obéissent pas toujours à l'une des isothermes précédentes (Langmuir, Temkin ou Freundlich) car certaines hypothèses de base de ces modèles ne sont parfois pas vérifiées. Dans ce contexte on peut citer deux exemples des inhibiteurs organiques adsorbés à la surface de l'acier au carbone, en milieu acide, obéissant à :

- L'isotherme de Frumkin (dérivés de *thiazole*) [33].
- L'isotherme de Flory–Huggins (*Amide d'acides α -aminés*) [34].

6.3.7 Utilisation de composés organiques naturels comme inhibiteurs de corrosion

Dans une enquête historique, l'utilisation de plusieurs produits organiques a été rapportée au Moyen Âge pour le décapage des articles métalliques par des maîtres-armuriers. Les additifs utilisés dans l'acide sont notamment la *farine*, le *son de blé*, de *levure*, d'un mélange de *mélasse* et *l'huile végétale*, de *l'amidon*, et des hydrocarbures (*goudrons* et *huiles*). En 1930, des extraits de plantes (tiges séchées, les feuilles et les graines) de *Chélidoine* (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisés dans des bains de décapage H_2SO_4 .

Les protéines animales (produits de l'industrie de viande et de lait) ont également été utilisées pour ralentir la vitesse de corrosion en milieu acide [20].

Plusieurs études ont été publiées sur l'utilisation des plantes comme inhibiteurs de corrosion pour les aciers au carbone en milieu acides, Le mucilage de *gombo* [35], l'extrait aqueux de pelure de l'*ail* [36], les alcaloïdes de *Oxandra asbeckii* [37] et les alcaloïdes de feuilles de *Geissospermum*[38], l'extrait de feuilles de *Osmanthus* [39], l'extraits aqueux de *café moulu* [40], l'extraits de *Phyllanthus amarus* [41], la gomme de *guar* [42], l'extraits de *Tagetes erecta* [43].

6.4 Protection cathodique

Elle consiste à abaisser le potentiel du métal à protéger à une valeur inférieure à E_p , potentiel de protection en dessous duquel la réaction d'oxydation du métal devient négligeable. Cet abaissement du potentiel est obtenu par passage d'un courant entre la surface à protéger (cathode) et une électrode auxiliaire (anode). La mesure du potentiel en chaque point permettra de vérifier si la condition $E < E_p$ est bien vérifiée, c'est à dire que le courant anodique passant de la structure à protéger vers le milieu corrosif est négligeable.

Dans la pratique toutefois, on utilise souvent des valeurs déterminées empiriquement. Pour l'acier dans l'eau de mer par exemple, on admet une valeur de E_p de -0,85 V par rapport à l'électrode au sulfate de cuivre.

6.4.1 Réalisation pratique de la protection cathodique

➤ *Emplacement des anodes*

L'emplacement des anodes est souvent imposé par des considérations géométriques ou techniques. Toutefois, lorsque le choix est possible et dans le cas d'une corrosion uniforme, les anodes seront plus efficaces en étant réparties de façon régulière.

➤ *Mode d'imposition du courant*

La protection cathodique consistant à abaisser le potentiel par imposition d'un courant extérieur à partir d'une anode auxiliaire, on peut utiliser un courant d'origine galvanique par couplage avec un métal moins noble en créant ainsi une pile de corrosion à grande échelle dans laquelle le métal à protéger constitue la cathode, l'anode seule étant le siège d'une réaction de corrosion : c'est la protection par anode.

Il est aussi possible d'utiliser un générateur de courant continu relié à la structure à protéger et à une anode qui sera dans ce cas non attaquable : c'est la protection par courant imposé.

Dans la protection par anode sacrificielle, le métal à protéger est à un potentiel supérieur ou égal à celui de l'anode, la différence possible étant due à la chute de potentiel introduite par la résistance de la liaison entre anode et cathode. Dans le cas d'un courant imposé au contraire, il s'agit d'une véritable cellule d'électrolyse et le potentiel du métal à protéger sera inférieur à celui de l'anode. Ce paradoxe apparent résulte du fait que dans le premier cas le système se comporte comme une pile (générateur de courant), alors que dans le second cas il est au contraire relié à un générateur de courant extérieur.

➤ *Choix des anodes sacrificielles*

Les anodes sacrificielles doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- Avoir un potentiel d'électrode suffisamment négatif pour pouvoir polariser rapidement le matériau à une valeur suffisante ;
- Elles ne doivent pas se polariser lors du passage du courant. En particulier, les produits de corrosion ne doivent pas former de film adhérent susceptible de modifier la valeur du potentiel ;
- Elles doivent se corroder de manière uniforme dans le milieu considéré, et ne pas être fortement attaquées en l'absence de courant ;
- Elles doivent avoir une bonne conductibilité, une bonne résistance mécanique, et pouvoir être obtenues facilement dans des formes et des dimensions variées ;
- Elles doivent enfin avoir un coût économiquement supportable.

Dans la pratique, seuls trois matériaux satisfont ces critères : ce sont le zinc, l'aluminium, et le magnésium.

➤ *Choix des anodes à courant imposé*

Les critères de choix pour ces anodes sont les suivants :

- Ne pas être attaquées par le milieu corrosif ;
- Avoir une bonne conductibilité, ainsi qu'une bonne résistance mécanique ;
- Ne pas être trop onéreuses

On utilise dans la pratique des alliages fer-silicium avec faible addition de chrome, dont l'inconvénient majeur est la fragilité mécanique. Les graphites, eux aussi fragiles, sont utilisés pour la protection des structures enterrées. On emploie aussi parfois des alliages de plomb

contenant de l'argent, de l'antimoine ou de l'étain que l'on polarise au préalable afin de favoriser la formation d'une couche protectrice de PbO_2 . Enfin, l'utilisation des métaux précieux comme le platine, ou les alliages platine-iridium et platine-palladium est aussi pratiquée. Le platine-palladium est notamment de plus en plus utilisé car il permet des densités de courant élevées de l'ordre de 30 A.dm^{-2} .

6.5 Peinture

Les peintures sont des préparations liquides ou pulvérulentes qui, appliquées sur des subjectiles, permettent de les protéger et/ou de les décorer. Celles-ci sont formulées à partir de matières premières (pigments, solvant, diluant, additifs, matières de charges, liant et/ou mélange de liants) qui leur confèrent des propriétés physico-chimiques spécifiques.

6.5.1 Classification des peintures

On distingue les peintures en phase solvant, en phase aqueuse et celles durcissant sous rayonnement ultraviolet d'une part, et des peintures en poudre d'autre part [44].

- Peintures en phase solvant : Les peintures en phase solvant sont des solutions polymériques qui, après durcissement, donnent sur le subjectile une pellicule filmogène continue, adhérente et insoluble en présence des solvants usuels. Le durcissement ou séchage se définit comme le mécanisme physico-chimique qui permet le passage de l'état liquide à celui de solide.
- Peintures en phase aqueuse : Ces peintures sont obtenues à partir de liants hydrodispersés et/ou hydrosolubles.
- Peintures réticulant sous rayonnement UV : Ces peintures sont des préparations exemptes de solvant qui réticulent par ouverture des doubles liaisons présentes dans les prépolymères en présence de photo-initiateurs et/ou photosensibilisateurs
- Peintures en poudre : Les peintures en poudre, matériaux pulvérulents, sont commercialisées sous forme de poudres thermoplastiques ou de poudres thermodurcissables.

6.5.2 Les peintures anticorrosion

Les peintures anticorrosion les plus utilisés sont :

- Peintures alkydes : utilisées principalement dans le domaine industriel.

- Peintures époxydiques : les liants époxydiques sont utilisés industriellement compte tenu de leurs caractéristiques physico-chimiques et des propriétés intrinsèques des revêtements filmogènes après durcissement. Ils sont employés dans la formulation de peintures anticorrosion pour la protection des intérieurs de canalisation, des citernes, du matériel roulant et se présentent sous forme liquide (peintures solvantées, sans solvant, en phase aqueuse), sous forme pulvérulente (peintures en poudre). Les principaux domaines d'utilisation sont : Protection des éléments métalliques contre la corrosion (poutres et poutrelles en acier), éléments de fonderie (vannes), protection anticorrosion dans le domaine automobile : ressorts, barres de torsion..., enrobage des fers à béton, protection extérieure des oléoducs.