

La corrosion électrochimique

Principe et exemples

par Jean Talbot

(Professeur à l'Université Pierre-et-Marie-Curie, Directeur adjoint de l'E.N.S.C., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75005 Paris)



La corrosion métallique existe depuis que les hommes ont réussi à préparer des métaux qui ne se trouvaient pas à l'état pur dans la nature. Il s'agissait alors uniquement, de la corrosion par l'atmosphère. Maintenant, on appelle corrosion le phénomène suivant lequel les métaux et alliages subissent de la part de leur environnement quel qu'il soit, une attaque dont la conséquence est de les faire retourner vers leur forme originelle d'oxyde, de sulfure, de carbonate, ou de tout autre sel.

Les études sur la corrosion ne se sont véritablement développées que depuis le début du siècle, sans doute parce que l'essor de l'industrie faisait alors apparaître de nombreux cas de maladie du métal et qu'il devenait indispensable de bien connaître ses causes pour mieux lui trouver des remèdes.

L'une des conséquences les plus importantes de la corrosion est

La corrosion électrochimique

Deux partenaires sont en présence : le métal ou l'alliage et l'électrolyte. La corrosion peut se manifester si une hétérogénéité existe soit dans le métal, soit dans la solution. Nous allons prendre des exemples très simples.

Un métal n'est jamais parfaitement pur. Il présente des hétérogénéités physiques naturelles que sont les joints de grains, régions de raccordement entre les réseaux cristallins des deux cristaux voisins. De plus, certaines régions de la pièce métallique étudiée peuvent être déformées à la suite d'un traitement mécanique, par exemple laminage ou emboutissage. On dit qu'elles sont écrouies. Il existe une hétérogénéité, microscopique dans le premier cas, macroscopique dans le second. Le métal qui n'est jamais parfaitement pur présente également des hétérogénéités chimiques dues à la présence d'atomes étrangers ou de composés, oxydes, sulfures par exemple.

Les caractéristiques électrochimiques des différentes régions du métal, notamment leur potentiel (dit de corrosion) par rapport à la solution au contact de laquelle se trouvent ces métaux, sont souvent différentes si bien qu'il se forme une pile électrochimique, avec des microanodes et des microcathodes placées en court circuit. Les microanodes sont le siège d'une dissolution du métal et les microcathodes d'une réduction de la solution.

La figure 1 indique le schéma de fonctionnement d'une telle pile.

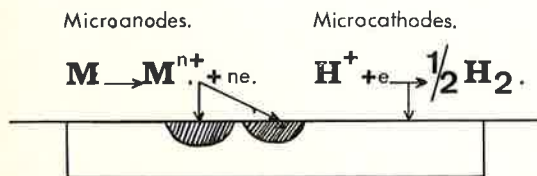


Figure 1.

L'hétérogénéité peut également provenir de la solution. Prenons le cas d'un échantillon de fer supposé parfaitement pur, physiquement et chimiquement, plongeant partiellement dans de l'eau initialement

La classification électrochimique des métaux et alliages et ses conséquences

Il est possible d'établir une classification des métaux et alliages d'après le potentiel qu'ils prennent dans une solution donnée. Ce potentiel est repéré par rapport à une électrode de référence classique, électrode au calome saturé par exemple. La mesure doit être faite en réduisant au minimum l'intensité du courant qui circule dans la pile constituée par le métal et l'électrode de référence, de façon à éviter les phénomènes de polarisation. Le tableau suivant donne la classification en volts à 20 °C pour une solution aqueuse à 3 % de NaCl, par rapport à une électrode de référence au calome saturé. Il appelle quelques remarques :

La différence de potentiel en circuit ouvert entre deux métaux peut atteindre près de 2 volts. Tout métal situé à un rang n sera la cathode d'une pile constituée par lui-même et par un métal de rang au moins égal

de nature économique. Chaque année, le remplacement des installations ou des pièces détériorées coûte très cher à l'industrie et aux individus. Il s'agit là des pertes directes auxquelles il faut ajouter celles qui sont liées aux arrêts des installations et aux diminutions du rendement. La corrosion intervient également dans le domaine de la sécurité puisque de nombreuses ruptures de pièces, à l'origine d'accidents corporels, doivent lui être imputés. Il en résulte que, pour pallier toutes ces difficultés, les constructeurs ont tendance à surdimensionner les appareillages, ce qui pourrait être évité si le comportement des matériaux utilisés était bien connu.

Il convient d'ajouter que la diminution des ressources minières et l'augmentation du prix de l'énergie justifient de plus en plus les recherches actuelles sur la corrosion qui permettent une utilisation plus durable des matériaux métalliques.

La corrosion n'est pas une simple manifestation de l'affinité chimique des métaux pour des éléments comme l'oxygène ou le chlore. L'exemple classique du chrome est particulièrement net. En effet, si on ne retient que la variation d'enthalpie libre accompagnant la formation de l'oxyde Cr_2O_3 , le chrome doit être considéré comme un métal très oxydable. Or, c'est le métal qui est utilisé principalement pour la préparation des aciers inoxydables. Il y a donc de nombreux autres facteurs qui interviennent lorsqu'il s'agit de choisir un matériau métallique résistant à l'attaque par un milieu donné.

Les phénomènes de corrosion peuvent être rattachés à deux types principaux : la corrosion en solution aqueuse, ou corrosion humide qui est dans la plupart des cas de nature électrochimique, et la corrosion par les gaz à chaud ou corrosion sèche. Nous ne parlerons ici que du premier de ces deux types qui présentent d'ailleurs entre eux un certain nombre d'analogies.

désaérée. L'oxygène de l'air diffuse lentement dans la solution si bien que la partie supérieure du fer immergé est au contact d'une solution riche en oxygène alors que la partie inférieure est au contact d'une solution pauvre en oxygène.

C'est la partie supérieure du fer qui est la cathode de la pile, la partie inférieure étant l'anode. Il s'agit d'une pile de concentration (figure 2).

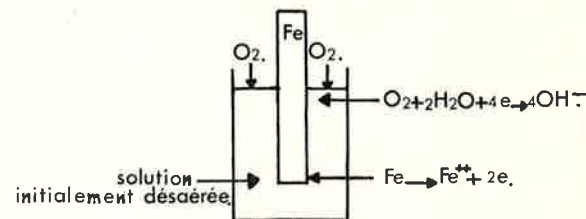


Figure 2.

Ce type de corrosion, connu sous le nom d'effet EVANS, se rencontre très fréquemment, notamment dans les recoins des pièces assemblées, où l'électrolyte a toujours un teneur en oxygène dissous inférieure à celle qu'il possède dans les régions voisines où l'électrolyte peut être renouvelé. Il se manifeste également dans les structures enterrées ou immergées, sous les dépôts non conducteurs, etc...

Ajoutons que la corrosion électrochimique peut naître aussi lorsqu'une pièce plonge dans un électrolyte dont la température n'est pas la même en chaque point.

Il apparaît donc que l'étude des phénomènes de corrosion en solution fait appel à la chimie, à l'électrochimie puisqu'il faut connaître les réactions qui sont susceptibles de se produire aux électrodes mais aussi à la métallurgie. En effet, si la composition des métaux et alliages intervient dans leur aptitude à la corrosion, les traitements mécanique et thermique qu'ils ont subis déterminent leur structure et la répartition des phases, si bien qu'ils jouent eux aussi un rôle très important dans le processus de corrosion.

| | | |
|----------------|-------|--------|
| Pt | | + 0,30 |
| Au | | + 0,22 |
| Cr passif | ... | + 0,20 |
| Hg | | 0 |
| Ag | | - 0,05 |
| Cu | | - 0,18 |
| H ₂ | | - 0,24 |
| Ni | | - 0,27 |
| Sn | | - 0,44 |
| Cr actif | ... | - 0,60 |
| Fe | | - 0,60 |
| | à | - 0,70 |
| Zn | | - 1,06 |
| Mg | | - 1,63 |

à $n + 1$. Cette remarque est fondamentale car elle permet d'interpréter ce que l'on appelle la corrosion galvanique qui peut se manifester lorsque deux métaux de nature différente sont mis en court circuit, en présence d'un électrolyte, et qui est responsable de nombreux cas de corrosion. Par contre, pour protéger contre la corrosion un métal placé au contact d'un électrolyte, on peut le relier à un autre métal situé au-dessous de lui dans la classification électrochimique. Ce métal constitue alors l'anode de la pile et sera

corrodé alors que l'autre métal ne le sera pas. C'est la protection cathodique. Le zinc ou le magnésium sont des anodes sacrificielles pour la protection du fer ou de l'acier; elles sont utilisées pour la protection des coques de navire, des canalisations enterrées, des chauffe-eau, etc...

L'intensité du courant de corrosion est de l'ordre de 0,1 à 1 mA/cm².

Les problèmes actuels posés par la corrosion électrochimique

Le développement des techniques conduit d'une part à utiliser les matériaux métalliques classiques dans des conditions de plus en plus difficiles et, d'autre part, à concevoir des alliages possédant des caractéristiques mécaniques de plus en plus élevées. Il en résulte que de nouveaux cas de corrosion se manifestent parmi les matériaux classiques. Par ailleurs, les nouveaux alliages à hautes caractéristiques mécaniques sont souvent très sensibles à différentes formes de corrosion,

L'existence de ces cas de corrosion dépend évidemment de la nature même des matériaux et du milieu environnant, mais aussi de leurs conditions d'emploi, température, vitesse de circulation des fluides véhiculés, contraintes appliquées, présence de traces d'impuretés dans les réactifs.

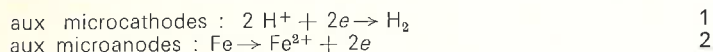
Il est très difficile de prévoir quelle sera la tenue à la corrosion de ces matériaux dans un milieu donné. Si les méthodes expérimentales,

Exemples de corrosion électrochimique

Les exemples qui seront donnés sont relativement simples. Ils ont été choisis de façon à permettre au lecteur de comprendre le processus de développement de la corrosion électrochimique lorsqu'elle se manifeste sous des formes caractéristiques.

La rouille : Il s'agit d'un corps très complexe dont la nature dépend de la composition du milieu au contact duquel le fer a été placé et notamment de la nature des gaz contenus dans l'atmosphère. Nous nous placerons dans le cas moins difficile où le fer est plongé dans l'eau pure.

Deux réactions vont se produire sur le fer :

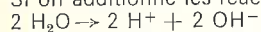


L'hydrogène va s'adsorber sur les cathodes et polariser celles-ci. La pile va arrêter de débiter puisque la réaction cathodique cesse. Par contre, si l'eau contient de l'oxygène dissous, la réaction suivante va intervenir :

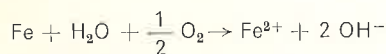


Il y a dépolarisation des cathodes et la pile peut continuer à débiter. On constate effectivement que le fer plongé dans l'eau désaérée ne rouille pas car les cathodes ne peuvent pas être dépolarisées.

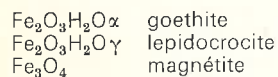
Si on additionne les réactions 1, 2 et 3 en y ajoutant



on obtient finalement :



L'hydroxyde ferreux s'oxyde ensuite chimiquement et conduit à la formation de



dont l'ensemble constitue la rouille.

Ce processus de formation de la rouille, proposé par Chaudron et Girard, montre bien que l'étape initiale est de nature électrochimique.

Le film de rouille n'est pas protecteur. Le fer peut donc, avec le temps, être corrodé dans toute son épaisseur. Certains aciers peu alliés, contenant notamment du cuivre et du phosphore, se recouvrent d'un film de rouille qui devient protecteur avec le temps, si bien que la structure résiste alors à la corrosion notamment en atmosphère urbaine. Il s'agit des aciers dits « patinables » et qui sont utilisés sans aucun revêtement pour la construction d'immeubles, de ponts, etc...

La corrosion par piqûre : Il s'agit d'un type de corrosion particulièrement dangereux car il est difficile à prévoir. Il se manifeste par la formation en certains points du métal ou de l'alliage, de petits trous qui peuvent rapidement perforer une tôle ou un tube et les rendre inutilisables. Il est bien connu des utilisateurs de casseroles en alliage d'aluminium. Les matériaux passifs sont les plus sensibles à ce type de corrosion.

Lorsque les conditions sont telles que le fer par exemple passe en solution par corrosion à l'état de Fe^{2+} , une intensité de 0,1 mA/cm² correspond à une perte d'épaisseur de 1 mm/an, ce qui constitue la limite admissible. Le calcul peut être fait en appliquant la loi de Faraday mais nécessite la connaissance du degré d'oxydation du métal en solution.

et notamment les méthodes électrochimiques, fournissent des renseignements précieux, elles ne suffisent pas à définir les possibilités offertes par ces matériaux, ne serait-ce qu'à cause de la difficulté qu'il y a à reproduire au laboratoire les conditions réelles d'emploi.

Les problèmes posés par la production et le stockage de l'énergie exigent des études très délicates de tenue des matériaux à la corrosion. C'est ainsi qu'actuellement, de nombreuses recherches sont entreprises sur la corrosion des échangeurs de chaleur, l'attaque des matériaux par les métaux liquides, la corrosion des aciers par l'hydrogène.

On ne peut pas dissocier les études qui ont pour but de déterminer les processus de corrosion de celles qui tendent à éliminer ou ralentir la destruction des matériaux. Parmi ces études, celles qui concernent les inhibiteurs de corrosion revêtent une importance particulière.

Que sont les matériaux passifs? Ce sont des métaux ou alliages qui, spontanément ou lorsqu'ils sont portés à un potentiel convenable, se recouvrent d'une couche protectrice très fine, invisible à l'œil nu, qui les isole du réactif. L'aluminium et ses alliages, les aciers inoxydables au chrome, le titane, sont entre autres des matériaux passifs dans certains milieux.

La nature du film passif est encore très controversée. Cependant, il est bien établi que la présence d'oxygène ou d'un milieu oxydant est indispensable à la formation de ce film qui est vraisemblablement constitué d'un oxyde ou d'oxygène adsorbé. Le métal passif possède un potentiel de corrosion plus noble que le métal à l'état actif. Dans le cas du chrome, le tableau précédent indique qu'il y a une différence de potentiel, en circuit ouvert, de près de 1 volt entre Cr passif et Cr actif. Le fer dans certains cas peut être passif. On sait par exemple qu'il est attaqué violemment par l'acide nitrique dilué alors qu'il ne l'est pas dans l'acide nitrique concentré. Il est alors à l'état passif car il a été oxydé superficiellement par l'acide concentré.

Mais ce film passif présente souvent des défauts. En certains points, son épaisseur est faible ou bien il ne s'est pas formé, par suite de la présence en surface d'inclusions d'oxyde ou d'autres composés. Il en résulte que, au voisinage de l'inclusion, le réactif est au contact à la fois du métal mis à nu et du métal passif. Une pile électrochimique se développe donc, l'anode étant le métal nu. Comme la surface de la cathode est très grande par rapport à celle de l'anode, la densité du courant anodique est très élevée si bien que la dissolution du métal se développe rapidement en profondeur.

Une fois que la piqûre s'est formée, deux facteurs interviennent simultanément pour favoriser son développement. D'une part, le renouvellement en oxygène se fait mal en fond de piqûre, ce qui détermine la formation d'une pile EVANS, d'autre part, la piqûre qui est l'anode de la pile exerce une protection cathodique du métal non attaqué, ce qui stabilise la piqûre et évite la formation d'une autre piqûre à proximité.

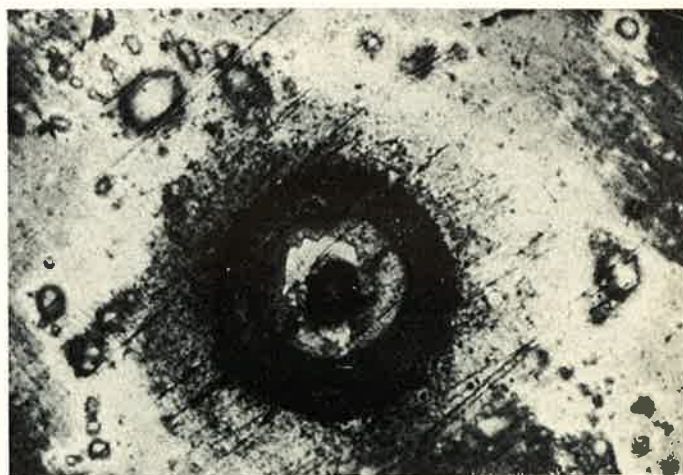


Figure 3.

Les aciers inoxydables du type 18 % Cr, 8 % Ni se corrodent facilement par piqûres lorsqu'ils sont en présence d'ions Cl^- . Il y a en effet compé-

tion entre l'oxygène et le chlore pour se fixer sur le métal et, là où Cl^- s'est adsorbé, une piqûre risque de se former. La figure 3 montre l'aspect micrographique d'une piqûre. L'auréole est constituée par les produits de corrosion.

La corrosion sous contrainte : elle se manifeste pour des métaux et alliages, dans des milieux spécifiques, uniquement si le matériau est soumis à une contrainte. Il faut donc, pour l'observer, la présence simultanée d'un milieu corrosif et d'une contrainte généralement de traction. L'élévation de la température favorise ce type de corrosion. Comme pour la corrosion par piqûres, ce sont les matériaux passifs qui sont les plus sensibles à la corrosion sous contrainte que l'on peut d'ailleurs interpréter de la même façon.

Sous l'action d'une contrainte interne ou externe, le film passif, qui ne peut pas se déformer plastiquement comme le métal lui-même, finit par se rompre, mettant du métal nu au contact du réactif. La pile qui se forme conduit à la dissolution du métal nu qui joue le rôle d'anode et une fissure se développe. L'existence d'une contrainte et les concentrations de contraintes qui existent en fond de fissure favorisent le développement de la corrosion.

Cette interprétation est très schématique. Elle n'a pour but que de donner une idée du processus électrochimique dans ce type de corrosion. De nombreuses études sont faites actuellement dans ce domaine étant donné l'importance très grande du phénomène, liée au fait que les matériaux qui en sont le siège sont des alliages complexes, utilisés dans des conditions très difficiles. Elles font maintenant appel à la mécanique de la rupture.

L'aspect micrographique de ce type de corrosion est très caractéristique. Les fissures arborescentes sont du type intra-granulaire. Les aciers inoxydables γ sont très sensibles dans les milieux chlorurés et à chaud (figure 4).



Figure 4.

Il est possible de lutter contre la corrosion sous contrainte par différentes méthodes. La protection cathodique est efficace. L'addition comme élément d'alliage de silicium et de molybdène, améliore la tenue des aciers du type 18-8. Enfin, les aciers austéno-ferritiques, c'est-à-dire présentant des îlots de ferrite (cubique centré) dans une matrice d'austénite (cubique à faces centrées) ont également une bonne résistance.

La corrosion intergranulaire des aciers inoxydables 18 % Cr 8 % Ni : ces aciers ont à la température ordinaire une structure austénitique. S'ils sont soumis depuis 1 100 °C environ à une hypotrempe, le carbone, dissous à haute température, reste en solution solide saturée et l'alliage est monophasé. Il résiste bien à la corrosion. Cependant, si le refroidissement n'a pas été assez rapide ou si, après hypotrempe, l'alliage est chauffé vers 700 ou 800 °C, c'est-à-dire à une température inférieure à celle pour laquelle le carbone est soluble, le carbone précipite à l'état de carbure de chrome Cr_{23}C_6 .

Les globules de carbure se forment aux joints des cristaux. La teneur en chrome des régions voisines des joints de grains tombe donc à une valeur inférieure à 13 % qui est la teneur minimale en chrome nécessaire à une bonne tenue à la corrosion. La figure 5 montre que trois phases sont alors au contact du réactif corrosif : l'alliage de départ au centre des cristaux, l'alliage appauvri en chrome aux bords des cristaux et le carbure Cr_{23}C_6 . Le matériau est dit sensibilisé. Lorsque ces alliages sont mis au contact de certains réactifs, ils se corrodent. L'étude détaillée du comportement des piles constituées par les trois phases prises deux à deux, montre que c'est celle formée par l'alliage de départ et l'alliage appauvri en chrome qui débite une intensité de courant importante. Il en résulte que l'anode de

cette pile, c'est-à-dire l'alliage appauvri en chrome, est attaquée. La corrosion se localise au voisinage des joints de grains.

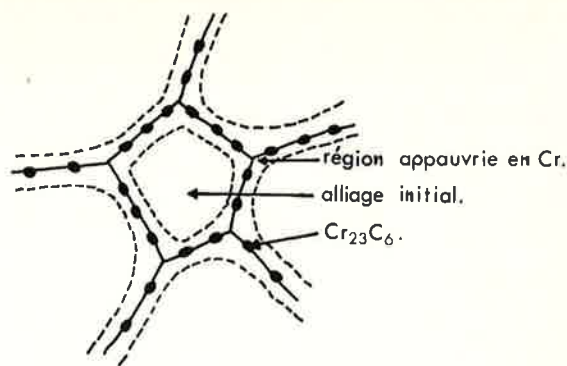


Figure 5.

Cet exemple montre qu'un alliage de composition chimique donnée peut très bien résister à la corrosion après un traitement thermique, ici hypotrempe, et subir une corrosion importante s'il a été soumis à un autre traitement thermique, ici un refroidissement lent ou chauffage vers 700 à 800 °C.

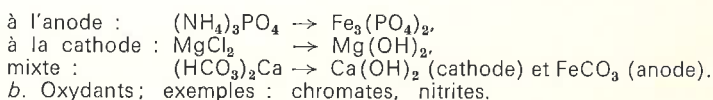
Pour lutter contre ce type de corrosion, différents moyens peuvent être utilisés : réduire la teneur en carbone de l'alliage jusqu'à une valeur ne dépassant pas sa solubilité maximale à la température ambiante (0,02 %), ou ajouter à l'alliage un élément plus avide de carbone que le chrome, par exemple Ti, Nb, Zr, de façon à ce que la teneur en chrome ne diminue pas localement. Ces alliages sont dits stabilisés.

La protection des métaux et alliages par les inhibiteurs de corrosion : la protection des métaux et alliages peut se faire de différentes façons. Les revêtements, qu'ils soient métalliques ou non, établissent une barrière entre le matériau métallique et le réactif corrosif. La protection cathodique modifie le potentiel de la pièce qui est portée à une valeur où la réaction anodique ne peut plus intervenir. Dans ces deux méthodes, ce sont les caractéristiques du métal qui sont modifiées.

Il existe une autre façon de procéder en agissant sur le réactif lui-même. On ne peut pas envisager de changer le réactif dont la nature est le plus souvent imposée. Par contre, dans de nombreux cas, il est possible d'ajouter au réactif, en très faible quantité, de 0,5 à 1 pour 1 000 en poids par exemple, un composé qui va s'associer superficiellement avec le métal et empêcher ou limiter l'une au moins des réactions anodique et cathodique, par polarisation.

Les inhibiteurs de corrosion sont des composés minéraux ou organiques très utilisés par exemple pour limiter l'attaque de l'acier lors du décapage acide, pour protéger les installations de l'industrie pétrolière, les circuits d'eau de réfrigération, etc... Ils peuvent être classés suivant leur mode d'action :

a. Formation d'un film insoluble; exemples :



b. Oxydants; exemples : chromates, nitrites.

Ils renforcent les pellicules d'oxydes qui se forment naturellement sur les métaux et alliages. Leur danger est de favoriser parfois la formation de piqûres suivant le processus précédemment indiqué.

c. Adsorption : il s'agit de composés organiques, amines, aldéhydes, alcools, mercaptans, composés acétyléniques, etc... Ils agissent soit par physisorption, soit par chimisorption. Dans le cas du fer, l'hexaméthylène-tétramine et la thiophénylurée sont d'excellents inhibiteurs respectivement dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique. Les inhibiteurs organiques sont anodiques, cathodiques ou mixtes. Ils peuvent avoir une efficacité voisine de 100 %.

Les recherches actuellement entreprises sur les inhibiteurs organiques tendent à répondre à deux questions qui présentent d'ailleurs un lien entre elles : quel est le mode d'action de ces inhibiteurs ? et quels sont les composés qui peuvent *a priori* jouer un rôle inhibiteur dans le cas d'un couple métal-réactif donné ?

Pour répondre à la première question, il convient de noter que le corps qui se fixe à la surface du métal n'est pas toujours le composé qui a été ajouté dans la solution. Il s'agit souvent de complexes formés avec le métal support. Les méthodes électrochimiques classiques peuvent permettre d'obtenir des renseignements sur la nature du film protecteur. Signalons une méthode non électrochimique qui a été récemment développée dans notre laboratoire et qui consiste à étudier directement par spectroscopie infrarouge en réflexions multiples le corps adsorbé sur le métal. Elle a déjà permis de mettre en évidence la nature des films formés par différents inhibiteurs de la corrosion

du fer et du cuivre, et notamment des complexes avec ces métaux. C'est ainsi que les sulfoxydes aliphatiques contenant au moins 6 carbones inhibent la corrosion du fer en milieu acide par formation d'un film superficiel du sulfure correspondant, et que le 2 mercapto-benzothiazole forme avec le cuivre en milieu acide un complexe superficiel protecteur.

Les inhibiteurs de corrosion constituent vraisemblablement un moyen efficace de lutte contre la corrosion sous contrainte. Il a déjà été montré que les iodures minéraux ralentissent fortement l'attaque sous tension des aciers inoxydables 18-8 en milieu chloruré chaud. Ils agissent grâce à I^- qui, d'une part, se fixe aux points faibles de la couche passive de préférence à Cl^- dont l'effet corrosif est ainsi écarté, et, d'autre part, renforce le pouvoir protecteur de la couche. Il est possible que les iodures organiques aient une action inhibitrice encore plus grande.

L'étude systématique de séries de composés organiques permet de déterminer la nature des groupements et des liaisons les plus favorables à l'inhibition de la corrosion d'un métal donné placé au

Conclusion

La corrosion, c'est pour les matériaux ce que la maladie est pour les êtres vivants. Son étude relève de la même démarche d'esprit. La comparaison peut sans doute être poussée plus loin. Il fut un temps où il était de mauvais ton de s'occuper de corrosion parce que cela faisait mauvais effet, vis-à-vis de l'acheteur éventuel, de dire que tel matériau se corrodait dans certaines circonstances. La corrosion était une maladie honteuse qu'il fallait cacher. On se contentait de remplacer telle ou telle pièce corrodée en se disant que c'était inévitable.

Les choses ont évolué sans pour autant qu'elles soient devenues ce qu'elles devraient être. On ne peut absolument pas dire que le fait corrosion soit connu de tous ceux qui doivent concevoir des instal-

lations nouvelles. Cependant, grâce au développement depuis quelques décennies de techniques nouvelles comme celles qui interviennent dans le domaine de l'énergie atomique, et qui imposent une fiabilité qui doit s'étendre sur de nombreuses années, des progrès considérables ont été accomplis sans pour autant que tous les problèmes aient été résolus.

La corrosion a donc encore de beaux jours devant elle, ne serait-ce que dans le domaine de la production de l'énergie pour laquelle il est certain qu'elle constitue l'un des facteurs principaux limitant les progrès.

contact d'un réactif donné. Il n'y a pas d'inhibiteurs universels. Un corps peut inhiber l'attaque d'un métal dans un milieu donné et l'accélérer dans un autre milieu.

L'emploi des inhibiteurs se développe également dans un autre domaine, celui du stockage et de l'emballage. Il s'agit alors des inhibiteurs dits « volatils », utilisés contre la corrosion atmosphérique des pièces placées dans des enceintes non étanches. Leur dénomination provient du fait qu'ils agissent à distance par suite de leur volatilité non négligeable. Leur emploi permet d'éviter le graissage des pièces ou l'utilisation d'emballages étanches, donc très onéreux. Ces inhibiteurs agissent en deux étapes : transfert de l'inhibiteur de sa propre phase solide ou liquide à la phase vapeur par évaporation ou dissociation, puis saturation, par les produits résultant de la dissociation, du film d'eau, vraisemblablement monomoléculaire, toujours présent à la surface des solides. Le mode d'action est ensuite le même que celui des inhibiteurs en solution.

Les corps utilisés sont en général des nitrites comme le nitrite de diisopropylamine ou des carbonates comme le carbonate de cyclohexylamine.