

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 20 Août 1955 Skikda
Faculté des Sciences
Département de Chimie



Mémoire de Master
Filière : Chimie / Spécialité : Electrochimie-corrosion
Présenté par :

Chadda Kaouther et Bouzekri Fouzia

Thème :

Etude de la corrosion des lignes de refoulement à base d'acier inoxydable

Devant le jury :

| | | | |
|-----------------|------------|--------------------|------------|
| Dr. K. Belmokre | professeur | Univ.21Aout 1955 | Président |
| Dr. Y. Boudinar | MCA | Univ. 21 Aout 1955 | Rapporteur |
| M. Remache | MAA | Univ. 21 Aout 1955 | Examineur |

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciement

Tout d'abord, nous voudrions louer Allah le Tout-Puissant, le Très Miséricordieux et le Plus Miséricordieux pour sa bénédiction qui nous a été donnée au cours de notre étude et dans la réalisation de cette thèse. Que la bénédiction d'Allah aille sur Son dernier Prophète Muhammad (paix soit sur lui), sa famille et ses compagnons.

Cette thèse a été rendue possible grâce à l'aide de nombreuses personnes. Mais surtout le Responsable de l'électrochimie et de la corrosion Bien entendu le professeur **K.BILMOKER**, que nous remercions qui prouvent notamment, Nous lui devons une dette de gratitude pour son temps et son soin méticuleux aux détails et surtout parce qu'il nous a encouragés à poursuivre ce Diplôme et ceux qui nous ont encadrés pendant Presque chaque année universitaire, son aperçu de ce qui fait un grand expert en Corrosion et compétition pour la personne anormale.

Tous nos remerciements à notre promotrice **Dr Y. BOUDINAR**, d'avoir été toujours présente, pour ses conseils, ses annotations critiques qui nous ont guidé à l'évolution et la bonification de ce mémoire, pour ses orientations constructives et l'enthousiasme communicatif qui nous a vraiment vivifié, on vous exprime notre profonde reconnaissance pour votre soutien et votre confiance

Nous tenons également à remercier les responsables du département d'électrochimie et de corrosion **N. Benachour** pour leur présence en cas de besoin, ainsi que l'équipe du laboratoire de l'Université de Skikda pour leur aide.

Nous remercions également les membres du jury **Pr K.BILMOKER** et **Dr .REMACHE**, d'avoir accepté de présider le jury d'examen de ce travail.

Enfin, dans l'impossibilité de citer tous les noms, nous exprimons nos vifs remerciements à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin pour la réalisation de cette recherche.

Dédicace

*Je dédie ce travail à tous ceux qui se sont sacrifiés pour nous transmettre le savoir. À l'éternel tout puissant **ALLAH**, ni somnolence ni sommeil ne le prennent. A lui tout ce qui es dans les cieux et sur terre. Nul ne peut intercéder auprès de lui, qu'avec sa permission. Et il est lui le très haut et le très miséricordieux. Je te rends grâce pour les bienfaits dont tu m'as comblé jusqu'à présent et te prie de m'en accorder de nouvelles qui correspondent aux besoins de mon évolution. Me voici à la croisée des chemins, c'est par ta volonté que tout se dessine et se réalise. Puisse la conscience cosmique continuer à m'inspirer afin que je sois le digne instrument de tes desseins. Amen.*

A mes parents

Vous m'avez soutenue et encouragée tout au long de ma vie. Merci pour votre confiance et votre amour.

A mes très chers sœurs,

Noussaïba, Imen, Kanza, Nassira, Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

A mes chers frères,

Aboubker, Salah, Haithem, Pour leur appui et leur encouragements.

A mes chères amies: nour, imen, houria, souhila, A tous mes ami(e)s sans exception qu'ils soient proche ou loin. en témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Dédicace

*Je remercie Allah de m'avoir donné le courage,
la force et la volonté pour réaliser ce travail.*

Je dédie ce mémoire :

*A ma très chère mère, à qui je témoigne ma profonde affection et mon grand respect pour ses
sacrifices,*

sa compréhension et ses encouragements.

A mon très cher père, qui m'a toujours aidé afin d'atteindre ce niveau.

A mes très cher frères et sœurs pour ses encouragements.

A toute la famille BOUZEKRI

A tous mes amis chacun avec son nom

A toute les amis d'études surtout ceux de électrochimie-corrosion promotion 2022.

BOUZEKRI FOWZIA



SOMMAIRE

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| ▪ Sommaire | |
| ▪ Résumé | |
| ▪ Abstract | |
| ▪ Liste des tableaux | |
| ▪ Liste des figures | |
| ▪ Liste des symboles | |
| ▪ Liste des abréviations | |
| ▪ Introduction Générale | |
| <u>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u> | 12 |
| I.1 Introduction | 13 |
| I.2 Définition de la corrosion | 13 |
| I.3. Types de corrosion | 13 |
| I.3.1 La corrosion électrochimique (humide) | 13 |
| I.3.2 La corrosion biochimique (bactérienne) | 14 |
| I.3.3 La corrosion chimique (sèche) | 14 |
| I.4. Les modes de la corrosion | 14 |
| I.4.1. La corrosion uniforme ou généralisée | 14 |
| I.4.2. La corrosion localisée | 15 |
| A. La corrosion galvanique (corrosion bimétallique) | 15 |
| B. La corrosion par piqure | 16 |
| C. La corrosion intergranulaire | 16 |
| D. La Corrosion Caverneuse | 17 |
| E. La Corrosion par Erosion | 17 |
| F. Corrosion sous contrainte | 17 |
| G. Corrosion sélective | 18 |
| I.5. Les Facteurs de la corrosion | 18 |
| I.5.1 Effet de la température | 19 |
| I.5.2 Effet de l'acidité | 19 |
| I.5.3 Régime hydrodynamique | 20 |
| I.5.4 La salinité | 20 |
| I.5.5 Conductivité | 20 |
| I.6 Corrosion d'acier inoxydable | 21 |
| I.6.1 Corrosion par piqûre | 21 |
| I.6.2. Corrosion par intergranulaire | 21 |
| I.6.3. Corrosion sous contrainte | 22 |
| I.6.4. Corrosion caverneuse | 22 |
| I.6.5. Corrosion des aciers inoxydables et film passif en milieu aqueux | 23 |
| I.7. Corrosion l'acier au carbone | 25 |
| I.7.1. Influence de divers facteurs sur la corrosion | 25 |
| I.7.1.1 Influence de l'état de surface | 26 |
| I.7.1.2 Influence des conditions expérimentales et de la vitesse de circulation de l'eau | 26 |
| I.7.1.3. Influence de pH | 27 |
| I.7.1.4. Présence d'autres ions | 28 |
| I.8. Conclusion | 29 |
| Références | 30 |

| | | |
|---|---|----|
| CHAPITRE II Les Méthodes de protection | | 34 |
| II.1.Introduction | | 35 |
| II.2.l'acier inoxydable | | 35 |
| | II.2.1.Définition | 35 |
| | II.2.2.Caractéristiques mécaniques et chimiques | 35 |
| | II.2.3.La passivité des aciers inoxydables | 36 |
| | II.2.4.Mécanisme de passivation | 37 |
| | II.2.5. Mécanisme de repassivation de l'acier inoxydable | 38 |
| | II.2.6. Les différentes familles d'aciers inoxydables | 39 |
| | II.2.7.Composition des aciers inoxydables austénitiques | 40 |
| | II.2.8.Les éléments d'addition | 41 |
| | II.2.8.1 Les éléments d'addition Alpha-gène | 41 |
| | II.2.8.2.Les éléments Gamma-gène | 42 |
| | II.2.8.3.digramme de phase | 43 |
| II.3. Les aciers aux carbones | | 45 |
| | II.3.1. Définition | 45 |
| | II.3.2. Désignation des aciers aux carbones | 45 |
| | II.3.2.1. Propriétés de certains aciers au carbone | 45 |
| | II.3.2.2 Diagramme de phase fer-carbone | 46 |
| II.4. Méthode de protection contre la corrosion | | 47 |
| | II.4.1. Inhibition | 47 |
| | II.4.2. Protection électrochimique | 48 |
| | II.4.2.1 Protection cathodique | 48 |
| | II.4.2.2 Protection anodique | 48 |
| II.5. Conclusions | | 51 |
| Références | | 52 |
| CHAPITRE III Les Méthodes Expérimentales | | 54 |
| III.1 Introduction | | 55 |
| III.2 Matériaux et méthodes expérimentales | | 55 |
| III.3 Cellule électrochimique | | 57 |
| III .4.Méthodes d'étude | | 58 |
| III.5. Conditions expérimentales | | 66 |
| Références | | 67 |
| CHAPITRE IV Résultats et discussions | | 68 |
| IV.1. Introduction | | 69 |
| IV.2 Etude électrochimique | | 69 |
| | IV.2.1 Suivi du potentiel d'abandon $E=f(t)$ | 69 |
| | IV.2.2 La courbe de polarisation | 70 |
| | IV.3. La variation du potentiel en fonction des paramètres électrochimiques | 74 |
| | IV.4 Conclusion | 79 |
| CONCLUSION GÉNÉRALE | | 80 |

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude des processus électrochimiques influencés par la variation du potentiel à l'interface acier- milieu, pour réaliser cette étude, nous avons utilisés des méthodes électrochimiques stationnaires (OCP et les courbes de polarisation) et non stationnaires (SIE) pour les deux aciers C1020 et AISI 310 dans une solution de NaCl 3%. Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation, montrent que le milieu NaCl 3% provoque une attaque généralisée (corrosion) pour l'acier C1020, tandis que pour l'acier inoxydable AISI 310 présente une passivité (formation d'un film passif sur la surface).

Aussi les résultats obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique confirment les constatations trouvées par les autres méthodes stationnaires.

La variation des paramètres d'impédance (R_{tc} et CPE) en fonction de l'évolution de potentiel montre que l'acier inoxydable 310 présente meilleurs comportements électrochimiques que l'acier au carbone C1020 dans NaCl 3%.

Mots clés : corrosion, acier inoxydable, acier au carbone, méthodes électrochimiques.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة العمليات الكهروكيميائية المتأثرة بتغير الإمكانيات في الواجهة الفولاذية المتوسطة ، لإجراء هذه الدراسة ، استخدمنا الطرق الكهروكيميائية الثابتة (OCP ومنحنيات الاستقطاب) وليست ثابتة (SIE) لكل من الفولاذ C1020 و AISI 310 في محلول 3% NaCl. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها من خلال رسم منحنيات الاستقطاب أن وسط 3% NaCl يسبب هجومًا عامًا (تآكلًا) للفولاذ C1020 ، بينما يظهر الفولاذ المقاوم للصدأ AISI 310 سلبيية (تكوين فيلم سلبي على السطح).

كما تؤكد النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية النتائج التي توصلت إليها الطرق الثابتة الأخرى.

يوضح التباين في معلمات المعاوقة (R_{tc} و CPE) كدالة لتطور الإمكانيات أن 310 من الفولاذ المقاوم للصدأ يقدم سلوكًا كهروكيميائيًا أفضل من الفولاذ الكربوني C1020 في 3% كلوريد الصوديوم.

الكلمات المفتاحية: التآكل ، الفولاذ المقاوم للصدأ ، الفولاذ الكربوني ، الطرق الكهروكيميائية.

Abstract

The objective of this work is the study of the electrochemical processes influenced by the variation of the potential at the steel-medium interface, to carry out this study, we used stationary electrochemical methods (OCP and the curves of polarization) and not stationary (SIE) for both C1020 and AISI 310 steels in a 3% NaCl solution. The results obtained by plotting the polarization curves show that the NaCl 3% medium causes a generalized attack (corrosion) for C1020 steel, while for AISI 310 stainless steel exhibits passivity (formation of a passive film on the surface).

Also the results obtained by electrochemical impedance spectroscopy confirm the findings found by other stationary methods.

The variation of the impedance parameters (R_{tc} and CPE) as a function of the evolution of potential shows that 310 stainless steel presents better electrochemical behavior than C1020 carbon steel in 3% NaCl.

Keywords: corrosion, stainless steel, carbon steel, electrochemical methods.

Liste des tableaux

| Tableaux | page |
|--|-------------|
| Tableau I.1 : Principaux facteurs de corrosion | 19 |
| Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 310. | 40 |
| Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier inoxydable 310 | 55 |
| Tableau III.2 : Composition chimique de l'acier au carbone 1020 | 55 |
| Tableau III.3 Caractéristiques physico-chimiques de NaCl. | 56 |
| Tableau IV.1 : Paramètres électrochimiques de l'acier inoxydable 310 dans NaCl 3%. | 72 |
| Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques d'acier C 1020 dans NaCl 3%. | 72 |
| Tableau IV. 3: Les paramètres électrochimiques déduits par l'ajustement des données expérimentales des spectres d'impédance électrochimique de l'acier AC1020. | 77 |
| Tableau IV.4 : Les paramètres électrochimiques déduits par l'ajustement des données expérimentales des spectres d'impédance électrochimique de l'acier inoxydable 310. | 77 |

Liste des figures

| Figures | Page |
|---|-------------|
| Figure. I.1 : Corrosion uniforme d'une chicane en acier dans un échangeur. | 14 |
| Figure. I.2 : Corrosion localisée. | 15 |
| Figure. I.3 : Représentation schématique d'une pile de corrosion | 15 |
| Figure. I.4 : Corrosion par piqûres sur la paroi d'une cuve en acier Inoxydable. | 16 |
| Figure. I.5 : Corrosion feuilletant d'une canalisation en alliage d'aluminium véhiculant de l'eau. | 16 |
| Figure. I.6 : Corrosion cavernueuse d'un acier allié sous un joint. | 17 |
| Figure. I.7 : Corrosion par érosion. | 17 |
| Figure. I.8 : Corrosion sous contrainte : Corrosion sous tension dans une structure soudée d'acier allié (efforts induits par la soudure). | 18 |
| Figure. I.9 : La corrosion sélective. | 18 |
| Figure. I.10 : L'influence du phénomène d'électrolyte conducteur sur les tuyaux en acier. | 20 |
| Figure. I.11 : Corrosion par piqûre d'un l'acier inoxydable. | 21 |
| Figure. I.12 : Corrosion intergranulaire d'un l'acier inoxydable. | 21 |
| Figure. I.13 : Corrosion sous contrainte d'un l'acier inoxydable. | 22 |
| Figure. I.14 : Corrosion cavernueuse d'un l'acier inoxydable. | 23 |
| Figure. I.15 : Courbe typique courant/densité obtenue par des essais électrochimiques sur des aciers inoxydables sous plusieurs conditions. | 24 |
| Figure. I.16 : Corrosion généralisée d'un d'acier au carbone. | 25 |
| Figure. I.17 : Influence de l'état de surface sur la corrosion d'un acier pour chaudière dans l'eau à 300°C. | 26 |
| Figure. I.18 : Corrosion des aciers au carbone dans l'eau pure à 280-310°C. | 27 |
| Figure II.1 : Digramme de phases Fe – Cr- Ni. | 44 |
| Figure II.2 : Diagramme binaire Fe-C. | 46 |
| Figure II.3 : Principe de construction des courbes. | 48 |
| Figure III.1. Structure d'un cristal de NaCl. | 56 |
| Figure III .2 .électrode de travail | 56 |
| Figure III. 3 : la polisseuse. | 57 |
| Figure III .4: Cellule électrochimique. | 58 |
| Figure III.5 : Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion. | 59 |
| Figure III.6 : Courbe de polarisation : principe de construction. | 60 |
| Figure III.7 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation | 61 |

| | |
|--|----|
| potentiostatique. | |
| Figure III.8 : Courbe Log i en fonction du potentiel E et les droites. | 62 |
| Figure III.9: Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit équivalent. | 65 |
| Figure III.11: Schémas des circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés. | 66 |
| Figure IV.1 : Courbe OCP d'acier inoxydable 310 dans la solution NaCl 3%. | 69 |
| Figure IV.2 : Courbe OCP d'acier C 1020 dans la solution de NaCl 3%. | 69 |
| Figure IV.3 : Courbes de polarisation Log i = f(E) d'acier inox dans NaCl 3%. | 71 |
| Figure IV.4 : Courbe de polarisation Log i = f(E) d'acier inox dans NaCl 3%. | 71 |
| Figure IV.5 : Circuit électrique équivalent modélisant l'interface des échantillons d'acier. | 73 |
| Figure IV.6 : Diagramme d'impédance d'acier inoxydable 310 dans NaCl 3%. | 73 |
| Figure IV.7 : Diagramme d'impédance d'acier au carbone C1020 dans NaCl 3%. | 74 |
| Figure IV.8 : Courbe OCP d'acier inox 310 pour différents valeur de potentiel dans la solution de NaCl 3%. | 75 |
| Figure IV.9 : Courbe OCP d'acier C 1020 pour différents valeur de potentiel dans la solution de NaCl 3%. | 75 |
| Figure IV.10 : Spectre d'impédance d'acier inox 310 pour différents valeur de potentiel dans la solution de NaCl 3%. | 76 |
| Figure IV.11: Spectre d'impédance d'acier C 1020 pour différents valeur de potentiel dans la solution de NaCl 3%. | 76 |
| Figure IV.12 : Evolution de la résistance de transfert de charge (Rtc) et la capacité de polarisation de l'électrode (CPE) d'acier C1020 pour différents valeur de potentiel dans la solution de NaCl 3%. | 78 |
| Figure IV.13 : Evolution de la résistance de transfert de charge (Rtc) et la capacité de polarisation de l'électrode (CPE) d'acier inox 310 pour différents valeur de potentiel dans la solution de NaCl 3%. | 78 |

Liste des symboles

| Symboles | Signification | Unité |
|-------------------|--|-------------------------------------|
| T | Temps | min |
| V _{corr} | Vitesse de corrosion | mg/cm ² .min |
| Log | Logarithme décimal | |
| E _{abn} | Potentiel d'abandon | mV |
| ΔE | Différence de potentiel | V |
| Δi | Différence de densité de courant | A |
| E _{corr} | Potentiel de corrosion | mV |
| R _{tc} | Résistance de transfert de charge | Ω.cm ² |
| I _{corr} | Densité de courant de corrosion | mA/cm ² |
| R _p | Résistance de polarisation | Ω.cm ² |
| CPE | capacité de polarisation de l'électrode | F.cm ² .S ^{α-1} |
| B _a | Coefficients de TAFEL anodique | mV |
| B _c | Coefficients de TAFEL cathodique | mV |
| H _a | Surtensions anodique | mV |
| H _c | Surtensions cathodique | mV |
| A | La surface de l'électrode de travail | cm ² |
| N | Nombre d'électrons | |
| Ω | Ohm | Ω |
| Z | Impédance électrochimique | Ω.cm ² |
| -Z _i | Partie imaginaire de l'impédance électrochimique | Ω.cm ² |
| Z _{re} | Partie réelle de l'impédance électrochimique | Ω.cm ² |
| Hz | Hertz | Hz |
| E-t | Potentiel d'abandon | mV/Ag/AgCl |

Liste des abréviations

| Abréviation | Signification |
|--------------------|---|
| NF | La norme Française |
| EN | La norme Européenne |
| [1]. [2]. [3]... | Désignation mentionnée dans la partie bibliographique |
| C1020 | Acier au carbone 1020 |
| AISI 310 | Acier inoxydable 310 |
| Cr | Chrome |
| Cl ⁻ | Chlorure |
| Na | Sodium |
| Fe | Fer |
| Ni | Nickel |
| Mo | Molybdène |
| Mn | Manganèse |
| S | Soufre |
| P | Phosphore |
| C | Carbone |
| Sb | Antimoine |
| Si | Silicium |
| Sn | étain |
| Ag | Argent |
| Cd | Cadmium |
| Hf | Hafnium |
| NaCl | chlorure de sodium |
| Ag-AgCl | Electrode d'argent |
| SIE | Spectroscopie d'impédance électrochimique |



**INTRODUCTION
GENERALE**

Introduction générale

La corrosion uniforme ou généralisée est la forme la plus connue et la plus fréquemment rencontrée de corrosion aqueuse et les mécanismes physico-chimiques mis en jeu sont désormais bien compris.

Par définition, ce mode de corrosion est la conséquence de la dissolution de tous les points constitutifs de la surface du matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. L'importance du préjudice économique, la dégradation des matériaux peut engendrer des risques importants pour l'environnement et sa maîtrise constitue également un enjeu sécuritaire.

L'acier inoxydable est utilisé dans des applications importantes comme matériau de construction dans divers environnements agressifs tels que l'industrie chimique, le dessalement de l'eau, les déchets des usines de traitement de l'eau et dans l'industrie pétrolière en raison de son excellente résistance à la corrosion générale.

Les aciers au carbone sont des matériaux métalliques ferreux les plus utilisés dans les différentes branches de l'industrie et de la construction mécanique. Il a également l'avantage d'être bon marché, car le minerai de fer est produit très abondant sur terre et il possède des propriétés mécaniques relativement bonnes.

L'objectif de notre travail ou nous sommes intéressés à étudier l'effet de l'eau salin sur la corrosion de l'acier inoxydable 310 et l'acier au carbone 1020.

Le manuscrit que nous présentons est subdivisé en quatre chapitres et une conclusion :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la corrosion des aciers inoxydables et des aciers au carbone.
- Le deuxième chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la composition et les caractéristiques des aciers inoxydables et des aciers au carbone.
- Le troisième chapitre traite des techniques expérimentales
- Le quatrième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et les discussions.
- En fin nous terminons ce travail par une conclusion générale sur l'ensemble des résultats obtenus par les différentes méthodes électrochimiques utilisées.



CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

La corrosion est la détérioration des matériaux entraînant des modifications accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.)

La corrosion est un phénomène électrochimique qui se produit par la formation des piles à la surface de l'acier, dans lesquelles une des électrodes appelée « anode », se consomme au bénéfice de l'autre « cathode », qui reste intacte. L'électrolyte est constitué principalement d'eau, plus ou moins conductrice et oxygénée. En pratique, ces piles se forment dès qu'il y a hétérogénéité à la surface de l'acier en formant des zones anodiques et cathodiques, dans lesquelles se produisent deux réactions électrochimiques élémentaires (oxydation et réduction). Comme tous les matériaux, l'acier au carbone tend à se dégrader superficiellement et l'acier inoxydable avec des modes de corrosion différents lorsqu'il est soumis à des milieux corrosifs comme le sol, l'air et le milieu marin.

I.2 Définition de la corrosion

La définition de la corrosion établie par la norme internationale ISO 8044. Montre qu'il s'agit d'une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant, entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même [1].

I.3. Types de corrosion

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui autour le métal, on peut déterminer plusieurs types de corrosion :

I.3.1 La corrosion électrochimique (humide)

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduite l'agent corrosif existant dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [2].

I.3.2 La corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobies qui se développent dans les eaux contenant des sulfates.

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [3].

I.3.3 La corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazs (d'O₂, H₂S, CO₂). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température [4].

I.4. Les modes de la corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend quelques nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forma qui se manifeste à la surface corrodée.

I.4.1. La corrosion uniforme ou généralisée

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Le métal dans ce cas est dans l'état actif. Elle est aisément contrôlable par des mesures de perte de poids ou la diminution d'épaisseur du métal [5].

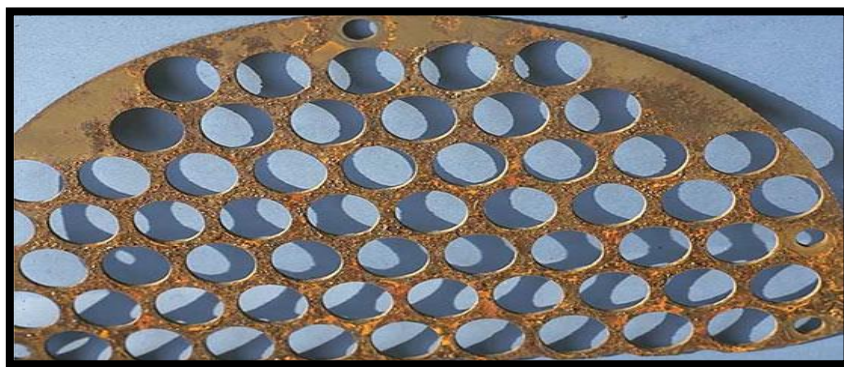


Figure I.1. Corrosion uniforme d'une chicane en acier dans un échangeur.

I.4.2. La corrosion localisée

Cette forme de corrosion représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et de plus, la perte de poids n'est pas toujours appréciable [6].

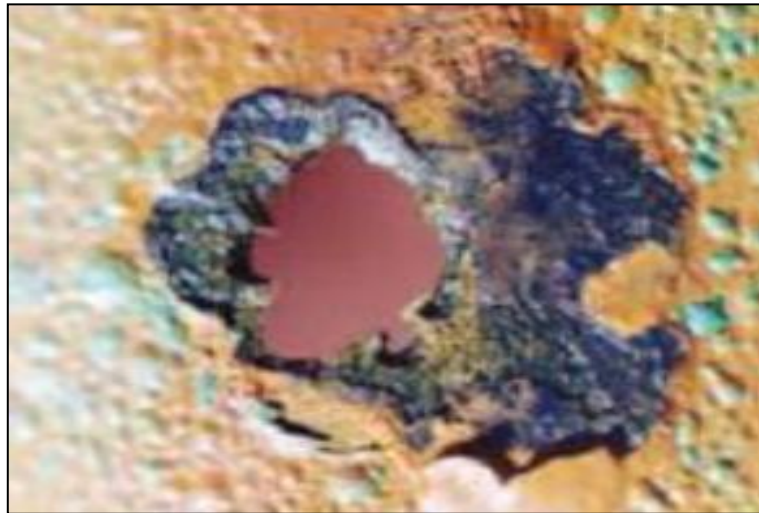


Figure I.2. Corrosion localisée.

A. La corrosion galvanique (corrosion bimétallique)

C'est l'une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte [7].

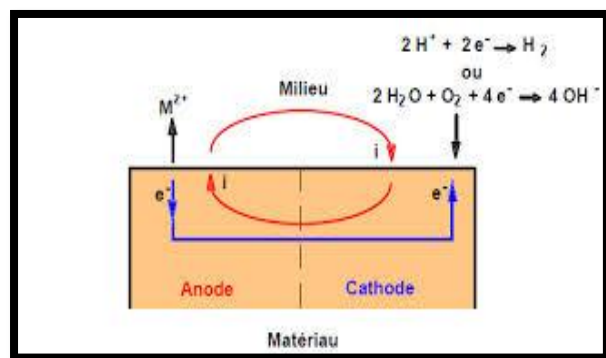


Figure I.3. Représentation schématique d'une pile de corrosion.

B. La corrosion par piqure

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure Cl^- [8].



Figure. I.4. Corrosion par piqures sur la paroi d'une cuve en acier Inoxydable.

C. La corrosion intergranulaire

Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants [9].

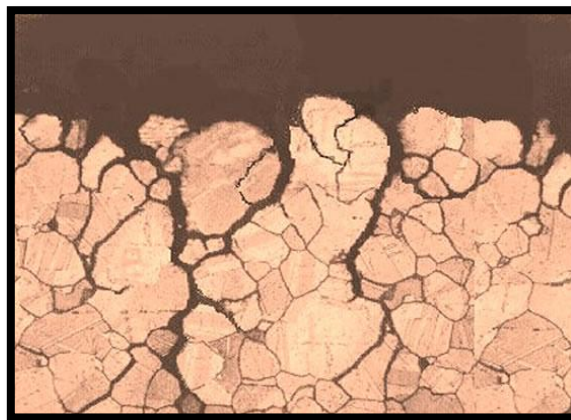


Figure. I.5. Corrosion feuilletant d'une canalisation en alliage d'aluminium véhiculant de l'eau.

D. La Corrosion Caverneuse

Ce type de corrosion est généralement associé à la présence de petits volumes de solution stagnants dans les trous, sous les dépôts, à l'interface des brides et joints, à l'interface d'un objet tombé dans le fond d'un récipient, etc. C'est une attaque électrochimique par "aération différentielle" qui se prolonge par une ou des réactions secondaires [10].

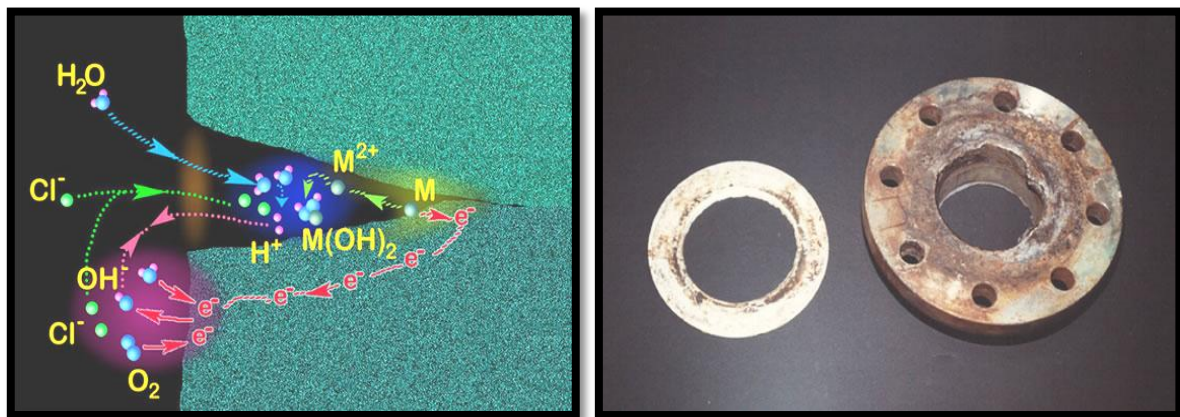


Figure. I.6. Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint

E. La Corrosion par Erosion :

Ce type de corrosion est produit par le mouvement du fluide sur la surface d'un métal. L'aspect mécanique du mouvement est important. Le métal est éliminé en surface sous la forme d'ions dissous, ou encore sous la forme de produits solides de corrosion [10].



Figure. I.7. Corrosion par érosion.

F. Corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif [11].

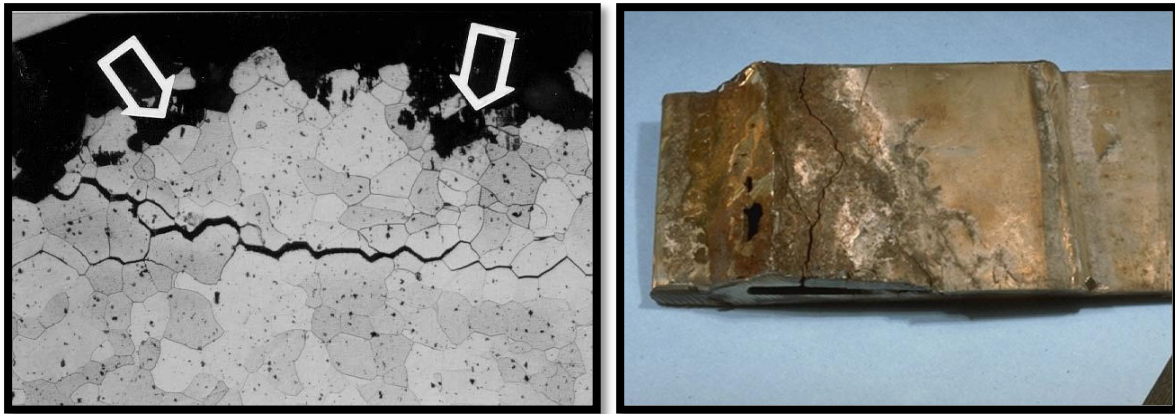


Fig. I.8. Corrosion sous contrainte : Corrosion sous tension dans une structure soudée d'acier allié (efforts induits par la soudure).

G. Corrosion sélective

C'est un type de corrosion très dangereux parce qu'il est insoupçonnable, la pièce corrodée, ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restent non attaqués [6].



Fig. I.9. Corrosion sélective.

II.5. Les Facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (**tableau I.1**).

| Facteurs du milieu Corrosif | Facteurs métallurgiques | Facteurs définissant les conditions d'emploi | Facteurs dépendant du temps. |
|--|---|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif • Teneur en oxygène • pH du milieu • Température • Pression | <ul style="list-style-type: none"> • Composition de l'alliage • Procédés d'élaboration • Impuretés • Traitement thermique • Traitement mécanique | <ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface • Forme des pièces • Emploid'inhibiteur • Procédés d'assemblage | <ul style="list-style-type: none"> • Vieillissement • Tensions mécaniques • Modification des revêtements Protecteurs. |

Tableau I.1 : Principaux facteurs de corrosion.

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres.

La température et le **pH** ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂ [12]

I.5.1 Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [13].

I.5.2 Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [13].

I.5.3 Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [13].

I.5.4 La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [14].

I.5.5 Conductivité

Pour que la corrosion se produise, il doit y avoir un milieu conducteur entre les deux parties de la réaction de corrosion. La corrosion ne se produira pas dans l'eau distillée et le taux de corrosion augmentera à mesure que la conductivité augmente en raison de la présence de plus d'ions dans la solution. La vitesse de corrosion du métal atteint un maximum proche de la teneur ionique normale ou du milieu acide [15].



Figure. I.10. L'influence du phénomène d'électrolyte conducteur sur les tuyaux en acier.

I.6 Corrosion d'acier inoxydable

I.6.1 Corrosion par piquêre

La corrosion par piquêres n'est généralement pas due à une hétérogénéité du matériau mais à la présence accidentelle d'une pouss re métallique qui, en milieu humide, forme une pile électrique. La surface de l'acier constitue alors la cathode et se corrode. On peut ainsi voir des tôles de 2 mm d'épaisseur se percer en quelques heures. Un milieu à la fois très acide et très oxydant peut produire des effets similaires [16].



Figure. I.11. Corrosion par piqu re d'un l'acier inoxydable.

I.6.2. Corrosion par intergranulaire

La corrosion intergranulaire, en cheminant entre les microcristaux du métal, finit par désagréger le métal. Elle est liée à la précipitation de carbure de chrome le long des joints. Pour qu'elle se produise, trois conditions doivent être remplies : au moins 0,035 % de carbone, une sensibilisation par un maintien à une température de 400 à 800  C, un milieu extérieur acide avec un pouvoir oxydant compris entre deux limites bien définies [16].



Figure. I.12. Corrosion intergranulaire d'un l'acier inoxydable.

I.6.3. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte provoque la mise hors service très rapide des objets qu'elle attaque. Elle est heureusement très rare. Pour qu'elle se produise, il faut que les pièces comportent des parties mises en tension, même faiblement, sous l'effet des contraintes de service ou des effets secondaires des soudures, de l'emboutissage... et qu'elles soient en outre exposées à un milieu corrosif de type eau impure, solutions de chlorures même très diluées, soude caustique chaude. Provoque la mise hors service très rapide des objets qu'elle attaque. Elle est heureusement très rare. Pour qu'elle se produise, il faut que les pièces comportent des parties mises en tension, même faiblement, sous l'effet des contraintes de service ou des effets secondaires des soudures, de l'emboutissage... et qu'elles soient en outre exposées à un milieu corrosif de type eau impure, solutions de chlorures même très diluées, soude caustique chaude [17].



Figure. I.13. Corrosion sous contrainte d'un l'acier inoxydable.

I.6.4. Corrosion caverneuse

Est une forme distincte mais sévère de la corrosion par piqûres. Une crevasse tend à limiter la diffusion d'oxygène sur la surface de l'inox, empêchant ainsi la repassivation de la surface. Les anions agressifs, tels que les chlorures, diffusent dans la région de corrosion caverneuse, produisant un environnement qui présente une concentration en anions nettement plus élevée que dans la masse d'eau et ceci peut abaisser notablement le **pH**. La corrosion caverneuse a tendance à se développer avec le temps suivant la surconcentration en anions. C'est ce qu'on appelle la période d'incubation qui peut parfois atteindre plusieurs mois. Une fois la période d'incubation passée, la corrosion va se poursuivre tant que la crevasse ne sera pas bouchée. Des couches de dépôts produiront aussi des conditions similaires aux crevasses mécaniques [17].



Figure. I.14. Corrosion caverneuse d'un l'acier inoxydable.

I.6.5. Corrosion des aciers inoxydables et film passif en milieu aqueux :

En milieu aqueux les métaux et les alliages métalliques ne sont pas stables chimiquement et subissent des phénomènes de corrosion, si cette couche de corrosion est soluble dans le milieu aqueux environnant, le processus se propage progressivement jusqu'au cœur du matériau par un mécanisme de formation/dissolution de la couche d'oxydes. Au contraire, si la couche de corrosion est peu soluble et reste en surface sous forme solide, elle ralentit, voire inhibe, le phénomène de corrosion.

C'est sur ce principe que repose le caractère inoxydable des aciers austénitiques. En effet, le chrome présent en surface de l'alliage réagit avec le dioxygène de l'atmosphère. Les oxydes et hydroxydes de chrome ainsi formés (Cr_2O_3 et $\text{Cr}(\text{OH})_3$) constitue une couche dense et non poreuse, qui gêne la diffusion de l'oxygène et le transfert d'électrons nécessaires à l'oxydation [18]. Cette couche passive mesure 1 à 3 nanomètres d'épaisseur. Lorsqu'elle est endommagée, par exemple par abrasion, elle se renouvelle seule et spontanément en présence d'oxygène ou d'humidité. Le film passif de l'acier austénitique est un mélange d'oxydes et d'hydroxydes de chrome et de fer, enrichi en chrome par rapport au cœur du matériau [19] Cet enrichissement en chrome est du au fait que cet élément est le plus fortement oxydable [20]. De plus, les oxydes de chrome sont moins solubles que les oxydes et hydroxydes de fer. La mobilité du chrome est plus faible, comparée à celle du fer. Le film passif contient très peu d'oxydes de nickel, en revanche, l'oxydation sélective du fer et du chrome provoque un enrichissement en nickel juste en dessous

de l'interface métal/couche passive [21]. Grâce à des analyses réalisées par Spectroscopie de Photoélectrons émis par rayons X, plusieurs auteurs [22] ont démontré que la couche passive de l'acier inoxydable AISI 316L présente une structure en bicouches : une couche interne constituée principalement d'oxydes de chrome anhydres et une couche externe comprenant des oxydes et hydroxydes de fer, et subissant une importante dissolution. Différents travaux ont démontré l'influence du pH sur la composition chimique du film passif : en milieu acide, la couche externe est constituée de Cr_2O_3 [23], alors qu'en milieu basique, elle est composée d'oxydes et d'hydroxydes de fer car leur dissolution est moins importante dans ce cas. La nature métallique de l'acier inoxydable, et plus particulièrement la composition de son film passif, participent de manière importante à l'adhésion des microorganismes. En effet, la présence d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de chrome au sein du film passif est à l'origine de la charge de surface de l'acier inoxydable, à un pH donné [24].

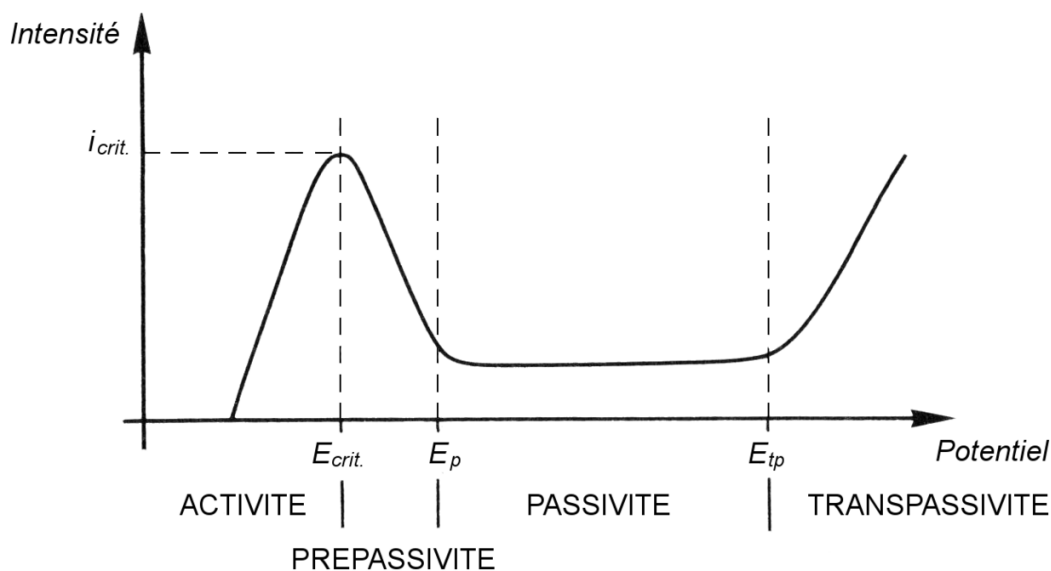


Figure 1.15. Courbe typique courant/densité obtenue par des essais électrochimiques sur des aciers inoxydables sous plusieurs conditions.

- **La zone d'activité :** zone de croissance de la densité de courant où la corrosion devient active.
- **La zone pré-passive :** la zone correspondant à une diminution de la densité de courant (le métal commence à se recouvrir de la couche passive).
- **Plateau passif (la zone de passivité) :** la densité de courant peut fortement diminuer et la cinétique de dissolution de l'alliage est donc fortement réduite. L'alliage est alors

considéré comme étant au stade passif, et un film fortement adhérent (de quelques nanomètres) se forme à sa surface.

- **La zone de transpassivité** : une zone de croissance où la couche passive commence à être moins protectrice.

I.7. Corrosion l'acier au carbone

Les aciers au carbone sont utilisés depuis plus d'un siècle dans les chaudières et les générateurs de vapeur. Grâce à cette longue expérience et à de nombreuses études de corrosion, on connaît aujourd'hui relativement bien le comportement de ces aciers dans l'eau et plus généralement dans les milieux aqueux à haute température.

Les aciers au carbone peuvent subir dans l'eau diverse types de corrosion. Le fer n'étant thermodynamiquement pas stable dans l'eau, la corrosion généralisée est fatal ; l'oxydation du fer conduit à la formation d'une couche d'oxyde plus ou moins protectrice, dont l'entretien s'accompagne d'une perte de métal uniforme. La corrosion érosion est une forme particulière de corrosion généralisée, couplant les processus chimiques d'oxydation-dissolution et le transfert de masse [25].



Figure. I.16. Corrosion généralisée d'un d'acier au carbone.

I.7.1. Influence de divers facteurs sur la corrosion

La corrosion généralisée des aciers dans l'eau dépend fortement des paramètres expérimentaux qui contrôlent la dissolution du fer et la précipitation de la magnétite. Certains paramètres jouent sur la vitesse de saturation de la solution en ions ferreux (la vitesse de circulation de la solution, le rapport de la surface de métal exposée au volume de solution, ...), d'autres sur la solubilité de la magnétite (pH, température, hydrogène).

I.7.1.1 Influence de l'état de surface

L'état de surface joue un rôle important et durable sur le comportement des aciers au carbone dans l'eau à haute température, en conditions statiques. Le polissage électrolytique améliore nettement la résistance à la corrosion, Lorsque la surface n'est pas écrouie ni rugueuse, i.e. après polissage électrolytique, les cristaux de magnétite forment une couche dense et régulière. Dans le cas d'une surface abrasée, les germes cristallins nombreux et désorientés donnent des cristaux qui croissent avec une faible surface de contact avec le métal, conférant ainsi une protection moins bonne [26].

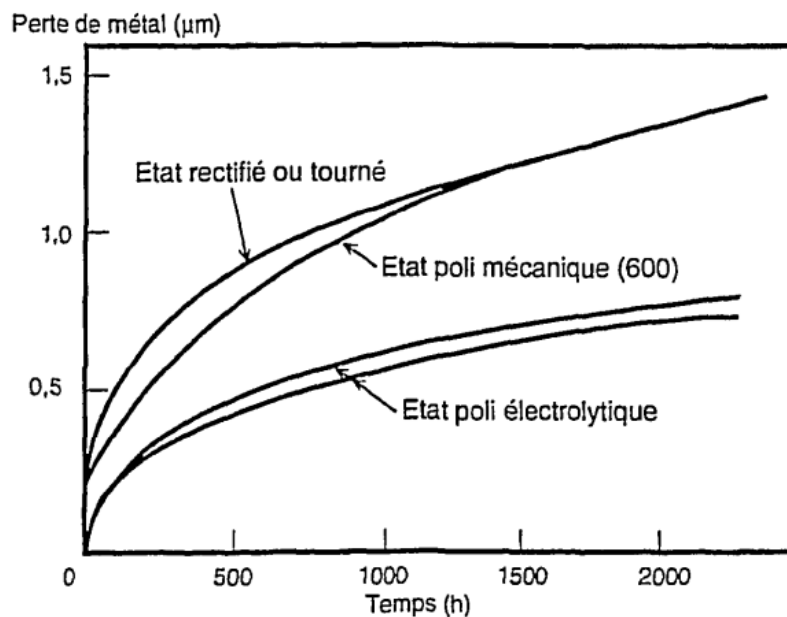


Figure. I.17. Influence de l'état de surface sur la corrosion d'un acier pour chaudière dans l'eau à 300°C.

I.7.1.2 Influence des conditions expérimentales et de la vitesse de circulation de l'eau

La cinétique de la corrosion dépend du rapport de la surface de métal exposée au volume de solution, ce rapport joue d'une part sur l'étape de dissolution du fer (la quantité de fer par unité de surface de métal déplacée par la corrosion, une loi cinétique indépendante de la cellule de mesure est assez difficile à établir. Pour les mêmes raisons, la cinétique de la corrosion dépend aussi de la fréquence de renouvellement du milieu (cas d'un système statique) ou de la vitesse de circulation de celui-ci (cas d'un système dynamique).

Le renouvellement du milieu provoque un déplacement de la réaction de corrosion par suite de l'entraînement du fer solubilisé, et tend donc à accroître la corrosion. Pratiquement, les vitesses de corrosion des aciers dans l'eau sont toujours plus élevées en régime dynamique, avec

renouvellement continu du milieu au fur et à mesure qu'augmente la vitesse de circulation de l'eau.

Corrélativement, l'épaisseur de la couche d'oxyde tend à diminuer ; la concentration du fer dans l'eau en circulation étant inférieure à celle correspondant à la solubilité de la magnétite, la précipitation de la sous-couche externe de magnétite est inhibée. En résumé, plus la vitesse de circulation de l'eau augmente, plus la corrosion est élevée, moins la couche d'oxyde est épaisse et plus la perte de métal dans l'eau est importante [27].

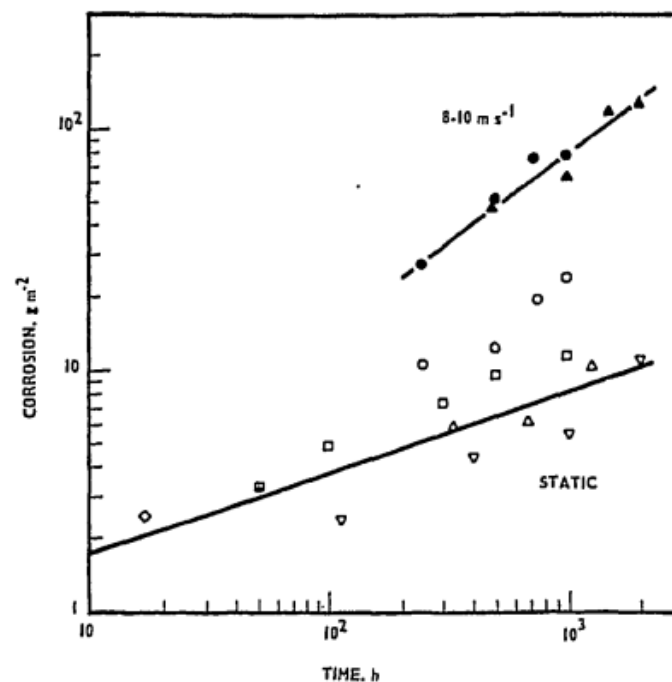
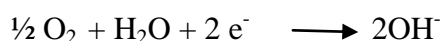


Figure. I.18. Corrosion des aciers au carbone dans l'eau pure à 280-310°C.

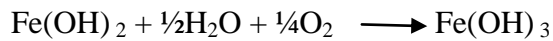
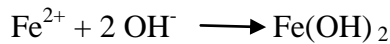
I.7.1.3. Influence de pH

La corrosion se développe indéfiniment tant qu'elle n'est pas limitée par l'appauvrissement en protons aux pH élevés, ou par la saturation du milieu ou du voisinage de la surface, en ions Fe^{2+} , qui entraînent la formation d'un dépôt protecteur par précipitation d'hydroxyde ferreux aux pH basiques et limitent en général la corrosion [28].

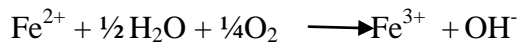
La réduction de l'oxygène dans des milieux aérés (milieux neutres ou basiques), Dans les solutions aqueuses aérées peu acides, neutres ou basiques, la réaction cathodique la plus importante sur le plan cinétique est la réduction de l'oxygène dissous :



Les ions Fe^{2+} formés suite à la réaction anodique sont alors susceptibles de réagir avec les ions OH^- pour former de l'hydroxyde ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (lorsque le produit de solubilité est atteint), qui peut ensuite conduire à la précipitation de l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$ selon:

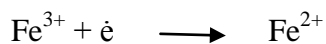


Il est également possible de décrire l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques par action de l'oxygène dissous, sous la forme ionique (si les produits de solubilité ne sont pas atteints) :



Le composé $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui se forme alors est très peu soluble et les produits de corrosion peuvent s'accumuler à la surface des matériaux. A la suite de la formation de ces dépôts de produits de corrosion, les conditions locales sont considérablement modifiées et le mécanisme d'endommagement peut évoluer.

- La réduction d'ions oxydants, par exemple :



I.7.1.4. Présence d'autres ions

Il est important de noter en premier lieu, que le caractère oxydant de certains ions génère une augmentation de potentiel qui peut placer le matériau dans son domaine de passivité, réduisant ainsi fortement la vitesse de corrosion. Les cations présents en solution ont une influence considérable sur les phénomènes observés car ils peuvent jouer un rôle bénéfique ou aggravant. D'autre part, la présence d'anions dans le milieu corrosif est particulièrement importante car elle conditionne la solubilité des produits de corrosion et l'existence de dépôts. Il a notamment été montré que plus la valence des anions en solution est élevée, plus leur concentrations sera élevée dans le liquide au voisinage du dépôt. Enfin, parmi les anions, les ions halogénures et tout particulièrement chlorures et fluorures ont une influence particulière sur la corrosion, puisque leur présence induit un risque de localisation de la corrosion (piqûre, crevasse et même fissuration sous contrainte dans certains cas) [29].

I.8. Conclusion

D'un point d'électrochimique, la composition des aciers joue un rôle très important (résistance à la corrosion, à l'usure, etc. ...). Dans ce chapitre nous exposons le comportement électrochimique de l'acier inoxydable 310 et l'acier au carbone C1020 en milieu aqueux. Nous concluons que le phénomène de corrosion se produit lorsqu'un métal est soumis à un environnement agressif, la plupart du temps c'est la combinaison de l'humidité et l'oxygène chlorure et carbonates et revient ainsi à son état naturel. La première conséquence la plus préjudiciable est la perte de ses caractéristiques mécaniques.

Références bibliographiques

Référence

- [1] D.Landolt « corrosion et chimie de surface des métaux » presse polytechnique et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [2] J. Bard, L. Faulkner, Electrochimie – Principes, méthodes et applications, Ed. Masson, Paris, (1983).
- [3] A. Ettaqi, A. Irhzo, R. Daoudi, M. Zertoubi, Afrique. Sci. 1 (2005) 31– 53.
- [4] E. Hamner, Scope and importance of inhibitor technology, In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA: National Association of Corrosion Engineers, pp.28-41, (1973).
- [5] Fondement de la corrosion 1er et 2eme partie. Centre de perfectionnement de l'entreprise septembre 1992.
- [6] H.UHLIG, Corrosion et protection, J.VOELTLEL, DUNOD, Paris, 1970.
- [7] Jeu- Jacques LAMOUREUX. PRECIS de corrosion. Edition Beauchemin MASSON. 1980.
- [8] G. Beranger, H.Mazille, « corrosion de métaux et alliages : mécanismes et phénomènes ». Edition Hermes (ISBN 2-7462-0466-5), (2002).
- [9] SIMON Jean- Yves, corrosion des alliages titane- molybdène dans une salive artificielles acidifiée, université de lorraine 2012.
- [10] H.Bensabra, « Cours de corrosion et Protection des métaux », Option : Génie des matériaux, Université de Jijel, (2016).
- [11] A. aliouali, " étude du comportement de la corrosion de l'aluminium dans différents milieux".
- [12] S. YOTNSI & M. A. GANA. Etude de corrosion bactérienne(rapport).Evaluation de la contamination bactérienne du champ pétrolier d'Edjeleh, par les bactérie sulfato-réductrices, Mars- 1999. (Entreprise nationale sonatrach, centre de recherche et développement), laboratoire Traitement Des Hydrocarbures Département corrosion.

Références bibliographiques

- [13] VERVISCH-FORTUNÉ Isabelle.(25 septembre 2009). Sensibilité de la technique, d'émission acoustique à la corrosion des armatures dans le béton. THÈSE de DOCTORAT, Université De Toulouse III– Paul Sabatier.
- [14] KHOUKHI FAIZA. (2008). Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz). Mémoire de Magister. Université M'Hamed BOUGARA de Boumerdès.
- [15] Corrosion Engineering and Cathodic Protection Handbook: With Extensive Question and Answer Section. Volkan Cicek. © 2017 Scrivener Publishing LLC. Published 2017 by John Wiley & Sons, Inc.
- [16] F. Dabosi, G. Béranger et B. Baroux – Corrosion localisé – Edition de physique ; janvier 1994. ISBN 2-86883-240-7).
- [17] Francis Dabosi 1994 ; Corrosion localisée ; EDP Sciences : 01/01/1994 EAN13 : 9782868832405 SBN10 : 2868832405
- [18] Maha Mehanna thèse Soutenue le 19 janvier 2009 ; Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers : Application à *Geobacter sulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum*.
- [19] Sabrina JOLY-Marcelin These soutenue le 19/12/2012 ; Etude de la corrosion cavernieuse d'un acier inoxydable martensite : utilisation d'une cellule à couche mince. INP Toulouse SDM, CIRIMAT UMR 5085.2012.
- [20] D. Landolt, Livre Corrosion et chimie des surfaces des métaux PPUR 1993 ISBN 2-8874-345-5.
- [21] F. Dabosi, G. Béranger et B. Baroux – Corrosion localisé – Edition de physique ; janvier 1994. ISBN 2-86883-240-7).
- [22] Francis Dabosi 1994 ; Corrosion localisée ; EDP Sciences : 01/01/1994 EAN13 : 9782868832405 SBN10 : 2868832405.
- [23] E. De Vito, P. Marcus (1992); Xps Study Of Passive Films Formed On Molybdenum-Implanted Austenitic Stainless-Steels, 403-408. In Surf. Interface Anal. 19 (1-12). doi.org/10.1002/sia.740190175.

Références bibliographiques

- [24] Claire Saulou thèse 2009 titre : Evaluation des propriétés anti-adhésives et biocides de films nanocomposites avec inclusions d'argent, déposés sur acier inoxydable par procédé plasma. Ecole doctorale : Sciences Ecologiques, Vétérinaires, Agronomiques et Bioingénieries de Toulouse. Unité de recherches : UMR5504 CNRS/INSA, UMR792 INRA/INSA.
- [25] M.A. Quraishib,, A. Singh, V. Kumar Singh, D. Kumar Yadav, A. Kumar Singh, Mat. Chem.Phys., 122, (2010), 114–122.
- [26] Berge Ph., Colloque EDF-ADERP, Ermenonville, 13-17 mars 1972.
- [27] Mann G.M.W., in High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions, Guildford, 7-12 janvier 1973, Nace-4, 1976,-p. 34.
- [28] POULSON B. *Electrochemical measurements in flowing solutions*. Corrosion Science, 1983, vol. 23, n°4, pp. 391-430.
- [29] LACOMBE P., BAROUX B., BERANGER G. *Les aciers inoxydables*. Les Ulis : Les éditions de physique, 1990, p. 1011.



CHAPITRE II
Les Méthodes de protection

II.1.Introduction

L'acier est un alliage métallique utilisé dans les domaines de la construction métallique et de la construction mécanique. L'acier est constitué d'au moins deux éléments, le fer, très majoritaire, et le carbone, dans des proportions comprises entre 0,02 % et 2 % en masse.

II.2.l'acier inoxydable

II.2.1.Définition

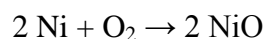
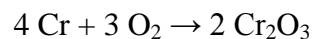
Les aciers inoxydables couramment appelés inox, d'après la définition de la norme NF EN 10020, un acier contenant au minimum 10,5 % de chrome et au maximum 1,2 % de carbone. L'acier inoxydable joue un grand rôle dans d'innombrables domaines : vie quotidienne, industrie mécanique, agroalimentaire, chimie, transports, médecine, chirurgie, etc.

II.2.2.Caractéristiques mécaniques et chimiques

Par rapport à leurs possibles substituts, les aciers inoxydables restent difficilement à remplacer au regard de leurs caractéristiques mécaniques élevées : résistance aux efforts, dureté et résistance aux chocs. Aucun des autres matériaux énumérés plus haut ne cumule toutes ces propriétés.

L'élément d'alliage auquel les aciers inoxydables doivent leur principale caractéristique est le chrome. Contrairement à ce que l'on croit généralement, ce métal est très réactif du point de vue chimique et il est en particulier très oxydable, mais son oxyde forme une véritable peau à la fois transparente et protectrice. Allié au fer et au nickel, il provoque la formation d'un composé de surface oxydé capable de ralentir ou même d'arrêter totalement la corrosion.

Le chrome et le nickel s'oxydent ainsi :



Les propriétés de résistance de ces alliages ont été découvertes en 1913 lorsque l'on s'aperçut que des échantillons polis en vue d'examen de laboratoire ne subissaient pas d'oxydation. En fait :

- les aciers inoxydables ne peuvent être corrodés à froid qu'en présence d'humidité. C'est ainsi qu'ils résistent au chlore, gaz pourtant très corrosif.
- L'action des solutions aqueuses est telle que la corrosion électrochimique prend le pas sur la corrosion chimique directe ; la bonne tenue du matériau dépend des potentiels électrochimiques en surface et de leur répartition.
- Les aciers inoxydables se comportent de manière active lorsqu'ils viennent d'être usinés, décapés ou polis et de manière passive lorsque les attaques extérieures ont permis de former le film qui les protège.
- Une bonne utilisation des aciers inoxydables nécessite donc un métal d'une très grande homogénéité pour éviter des corrosions locales et un passage de l'état actif à l'état passif en tous les points de la surface exposée.

II.2.3. La passivité des aciers inoxydables

Deux définitions de la passivation sont reportées [1].

- a) Un métal est passif si quand on augmente son potentiel vers des valeurs plus positives, la vitesse de dissolution décroît (faible vitesse de corrosion, potentiel noble)
- b) Un métal est passif s'il résiste à la corrosion dans un environnement où existe une grande tendance thermodynamique de réaction (faible vitesse de corrosion, potentiel actif). Les aciers inoxydables doivent leur bon comportement à la corrosion à une couche passive.

La passivité des aciers inoxydables est liée à la présence d'un film protecteur à l'interface entre l'alliage et le milieu. Les propriétés de ce film sont dues à la présence de Chrome dans le métal. Ce film, assez peu stable, est très sensible localement à l'action de l'environnement, à la microstructure de l'acier et aux déformations plastiques.

La couche passive d'un acier inoxydable ne peut seulement qu'entraver sa dissolution anodique. Elle ne peut s'opposer à la réduction cathodique d'un agent d'oxydation à la limite de phase acier électrolyte. Par conséquent la surface passivée d'un acier inoxydable peut assumer facilement la fonction de cathode dans un élément de corrosion par exemple lors d'une corrosion locale ou en cas de corrosion par contact [2].

L'allure d'une courbe courant-potentiel d'un acier inoxydable dépend de différents facteurs concernant le matériau et le milieu:

- l'accroissement de la teneur en chrome diminue la densité de courant de passivation et favorise ainsi la passivation de l'acier.
- les halogènes augmentent aussi la densité du courant de passivation, particulièrement les fluorures.
- une augmentation de la valeur du pH conduit à une diminution de la densité de courant de passivation.

II.2.4.Mécanisme de passivation

Les atomes de chrome dans l'acier réagissent avec le dioxygène de l'air et forment une couche protectrice d'oxyde de chrome [3]. Passivation représente un état des métaux ou des alliages dans lequel leur vitesse de corrosion est notablement ralentie par la présence d'un film passif naturel ou artificiel, par rapport à ce qu'elle serait en l'absence de ce film. Dans la plupart des cas (Aluminium, Acier inoxydables, Titane etc.), ce film passif apparaît spontanément par oxydation, parce que l'oxyde formé sur la surface est insoluble et constitue un obstacle qui ralentit les processus ultérieurs. Dans un milieu aqueux, la formation de ce film est liée à un domaine de potentiel électrochimique ainsi qu'à un domaine de pH dans lesquels l'oxyde est stable. De ce fait, on s'attache à ce que le film passif se forme à l'air avant la mise en service de la pièce :

- en fin de fabrication, la pièce est décapée afin que rien ne gêne le passage de l'air jusqu'à la surface de la pièce, pour que le film d'oxyde se forme naturellement :
- élimination des huiles et graisses.
- élimination des particules d'acier au carbone (non-inox) pouvant provenir des opérations de fabrication ou de manutention.
- Élimination d'une couche d'oxyde épaisse ayant pu se former lors des traitements thermiques et des opérations de soudure (couche colorée, calamine, laitier).
- Utilisation d'un procédé aidant à former la couche passive : traitement à l'acide nitrique pour un acier inoxydable, anodisation pour un alliage d'aluminium. Immunité : on parle

d'immunité lorsque le métal est stable en présence du milieu corrodant. Le comportement passif d'un métal est remarqué par une baisse soudaine de la densité de courant dans le domaine du potentiel anodique à la place d'une augmentation exponentiel du courant accompagnée d'une forte dissolution du métal. La densité de courant de quelque $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ est mesurée dans les tests de polarisations potentio-dynamiques [4].

II.2.5. Mécanisme de repassivation de l'acier inoxydable

La formation spontanée à la surface d'un film complexe d'oxydes et d'hydroxydes de chrome, appelé couche passive, protège le substrat métallique de la corrosion généralisée et des attaques localisées. Cette couche extrêmement mince, d'une épaisseur de l'ordre de 1 à 2 nm, rend négligeable la vitesse de corrosion. En réagissant avec l'oxygène de l'air ambiant, se forme la couche passive d'oxyde de chrome sur la surface de la pièce de 24 à 48 heures pour obtenir une couche passive uniforme et stable. La couche d'oxyde de chrome peut être endommagée par :

- les traitements thermiques comme le soudage.
- l'abrasion mécanique.
- la corrosion galvanique.
- les acides forts.

Dans certaines conditions, des éléments tels que les chlorures peuvent conduire à une rupture de film passif en fonction de leur concentration, de la température et bien sûr selon la nuance d'inox utilisée.

L'acier inoxydable ne peut être considéré résistant à la corrosion dans toutes les conditions d'utilisation. Selon le type d'acier, ils existent des conditions où il y aura rupture du film passif avec empêchement de se reformer.

La surface deviendra active menant à sa corrosion. Sur la surface d'un acier inoxydable des conditions actives peuvent apparaître sur des zones confinées dépourvues d'oxygène. Menant à une forme de corrosion par piqûres ou par crevasses.

Il est important de bien connaître les conditions et les agressions auxquelles les aciers inoxydables vont être soumis afin de choisir la nuance la mieux adaptée.

II.2.6. Les différentes familles d'aciers inoxydables

Les aciers au chrome sont ferritiques et magnétiques à l'état adouci. Certains se comportent comme des aciers spéciaux autotremnants, d'autres ne se trempent que partiellement ou pas du tout. Les aciers au nickel-chrome sont en général austénitiques et le traitement d'hypertrempe, loin de les durcir. Il existe de nombreuses nuances appropriées aux usages les plus divers, On distingue les aciers martensitiques, ferritiques, austénitiques et auténitoferritiques aussi appelés aciers duplex.

a. Les Aciers martensitiques : Ils sont utilisés lorsque les caractéristiques de résistance mécanique sont importantes. Les plus courants titrent 13 % de chrome avec au moins 0,08 % de carbone. D'autres nuances sont plus chargées en additions, avec éventuellement un faible pourcentage de nickel. Exemples : X20Cr13, X46Cr13, X29CrS13.

b. Les Aciers ferritiques : Ils ne prennent pas la trempe. On trouve dans cette catégorie des aciers réfractaires à haute teneur en chrome (jusqu'à 27 %), particulièrement intéressants en présence de soufre. Les aciers ferritiques sont parfois utilisés comme barrière de résistance à la corrosion (tôles plaquées, tôle revêtues, protégées (dites « claddées ») des parois d'équipements sous pression en acier utilisés dans les industries pétrochimique et chimique. Exemples : X6Cr17, X6CrMo17-1, X3CrTi17.

c. Les aciers austénitiques : Ce sont de loin les plus nombreux, en raison de leur résistance chimique très élevée, de leur ductilité comparable à celle du cuivre, et leurs caractéristiques mécaniques élevées. Les teneurs en éléments d'addition sont d'environ 18 % de chrome et 10 % de nickel. La teneur en carbone est très basse et leur stabilité peut être améliorée par des éléments tels que le titane ou le niobium. De par leur excellente ductilité, ces aciers ont aussi un domaine d'utilisation aux basses températures (jusqu'à moins 200 °C) et sont en compétition avec les alliages légers et l'acier à 9 % de nickel pour la réalisation d'équipements destinés à la cryogénie. Exemples : X2CrNi18-9, X2CrNiMo17-12-2.

d. Les Aciers austéno-ferritiques : Ils ont des propriétés de résistance à la corrosion intergranulaire ainsi qu'à la corrosion en eau de mer remarquables et présentent, pendant l'essai de traction, un palier élasto-plastique. Ils ont un comportement mécanique semblable aux aciers de construction. La transformation liquide / solide se traduit par une solidification en phase ferritique (ferrite delta) puis d'une seconde transformation, à l'état solide, en austénite. Ils devraient donc, en conséquence, être dénommés aciers ferrito-austénitiques. Le

simple fait de désigner correctement ces aciers permet de tout de suite comprendre qu'un refroidissement lent, pendant le soudage, permettra à un maximum de phase ferritique de se transformer en phase austénitique et réciproquement, un refroidissement rapide aboutira à un gel de la ferrite laissant peu de possibilités à la transformation austénitique. Exemple : X2CrNiN23-4.

II.2.7. Composition des aciers inoxydables austénitiques

Pour être classé dans les catégories inoxydables austénitiques, un acier doit contenir au moins 10,5 % de chrome et moins de 1,2% de carbone (Norme EN 10020).

Tableau II.1- Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 310.

| Elément | C | Mn | P | S | Si | Cr | Ni | Mo |
|----------|-------|-------|--------|-------|-------|-----|-----|-----|
| Type 310 | 0,08% | 0,75% | 0,045% | 0,03% | 0,75% | 26% | 12% | 1% |
| | max | max | max | max | max | max | max | max |

Les aciers inoxydables les plus courants :

- X2CrNi18-10 (AISI 304L) : C 0,02 %, Cr 17 à 19 %, Ni 9 à 11 %, utilisés pour la réalisation d'ouvrages toutes qualités.
- X2CrNiMo17-12 (AISI 310) : C : 0,02 %, Cr : 16-18 %, Ni : 11-13 %, Mo (Molybdène) : 2 %, utilisés dans les industries chimiques, pharmaceutique, pétrolières, agro-alimentaires et aussi intensément en milieu acaustique.
- X8Cr17 (AISI 430) : C : 0,08 %, Cr : 16-18 %, utilisés pour les articles de ménage, l'électroménager, les éviers ;
- X6CrTi12 (AISI 409) : C : 0,06 %, Cr : 11-13 %, Ti (titane), utilisé dans les échappements automobiles, fourneaux, etc.

(Analyse chimique en % pondéral) La plupart des aciers inoxydables utilisés sont conformes à des normes.

II.2.8. Les éléments d'addition

II.2.8.1 Les éléments d'addition Alpha-gène

- **Le chrome**

Un acier est classé acier inoxydable s'il contient au minimum 10,5 % en masse de chrome et moins de 1,2 % de carbone. C'est le chrome qui donne aux aciers inoxydables leur résistance à la corrosion.

Les aciers inoxydables austénitiques contiennent habituellement au moins 16 % de Cr et les nuances duplex au moins 20 %. Le chrome augmente également la résistance à l'oxydation aux températures élevées. Cet effet du chrome est important en raison de son incidence sur la formation et la suppression de la calamine et des colorations thermiques résultant du traitement thermique ou du soudage. Les aciers inoxydables duplex sont plus difficilement attaquables à l'acide et la suppression de la coloration thermique est plus difficile que dans le cas des aciers austénitiques.

- **Molybdène (Mo) :**

Le molybdène renforce l'action du chrome en conférant à l'acier inoxydable une résistance à la corrosion par piqûres. Pour une teneur en chrome d'au moins 18 %, les additions de molybdène sont environ trois fois plus efficaces que les additions de chrome lorsqu'il s'agit de protéger l'acier de la corrosion par piqûres et de la corrosion caverneuse en milieu chlorure. Le molybdène est alpha-gène. Il augmente la tendance des aciers inoxydables à former des phases intermétalliques nocives. C'est pourquoi on limite habituellement sa teneur à environ 7,5 % dans les aciers austénitiques et à 4 % dans les aciers duplex.

- **Azote (N) :**

L'azote augmente la résistance à la corrosion par piqûres et à la corrosion caverneuse des aciers inoxydables austénitiques et duplex. Il augmente également notablement leur résistance mécanique. De fait, il constitue l'élément le plus efficace pour durcir la solution solide et ce, à faible coût. La ténacité améliorée des aciers duplex à l'azote est due à leur teneur accrue en austénite et à la réduction des phases intermétalliques.

- **Nickel (Ni) :**

Le nickel est un élément stabilisateur de l'austénite ; il favorise le passage de la structure cubique centrée (ferritique) de l'acier inoxydable à la structure cubique faces centrées (austénitique). Les aciers inoxydables ferritiques contiennent peu ou pas de nickel, les aciers duplex ont une teneur faible ou moyenne de 1,5 % à 7 %, et les aciers austénitiques de la série AISI 300 en contiennent au moins 6 %.

L'addition de nickel retarde la formation des phases intermétalliques néfastes dans les aciers austénitiques mais est beaucoup moins efficace que l'azote dans sa capacité à retarder leur formation dans les aciers duplex. La structure cubique faces centrées explique l'excellente ténacité des aciers austénitiques. Sa présence dans près de la moitié de la microstructure des nuances duplex augmente considérablement la ténacité de ces derniers par rapport aux aciers ferritiques.

L'ajout de nickel fait passer de la structure cubique centrée (peu ou pas de nickel) à la structure cubique faces centrées (au moins 6 % de nickel – série AISI 300). Les aciers inoxydables duplex, avec leur teneur en nickel intermédiaire, ont une microstructure dans laquelle certains grains sont ferritiques et certains sont austénitiques, théoriquement à peu près en quantités égales.

Structure ferritique (cubique centrée) -> Ajout de nickel -> Structure austénitique (cubique faces centrées). L'augmentation de la teneur en nickel modifie la microstructure d'un acier inoxydable de ferritique à duplex puis austénitique [5].

II.2.8.2. Les éléments Gamma-gène

- **Le carbone**

La teneur en carbone est limitée à un maximum de 1,2 % en masse afin d'éviter la formation de carbures [6] (notamment de carbures de chrome qui est un composé chimique très stable avide de chrome) qui sont préjudiciables au matériau. Par exemple, le carbure Cr_{23}C_6 qui peut apparaître dans l'austénite 18-9 a un effet négatif vis-à-vis de la corrosion intergranulaire (appauvrissement très important en chrome aux abords des carbures formés provoquant la perte du caractère d'in oxydabilité par captation du chrome) [7]

- **Le manganèse** est un substitut du nickel. Certaines séries d'alliages austénitiques ont été développées permettant de faire face aux incertitudes d'approvisionnement du nickel [8].
- **Le tungstène améliore** la tenue aux températures élevées des aciers inoxydables austénitiques
- **Le titane** doit être utilisé à une teneur qui dépasse le quadruple de la teneur en carbone. Il évite l'altération des structures métallurgiques lors du travail à chaud, en particulier lors des travaux de soudure où il prend la place du chrome pour former un carbure de titane (TiC) avant que ne se forme le carbure de chrome Cr_{23}C_6 préservant de ce fait le caractère inoxydable de l'acier en évitant l'appauvrissement en chrome de la matrice aux abords des zones carburées.
- **Le niobium** a un point de fusion beaucoup plus élevé que le titane et présente des propriétés semblables. Il est utilisé dans les métaux d'apport pour soudage à l'arc électrique en lieu et place du titane qui serait volatilisé pendant le transfert dans l'arc électrique.
- **Le silicium** joue également un rôle dans la résistance à l'oxydation, notamment vis-à-vis des acides fortement oxydants (acide nitrique concentré ou acide sulfurique concentré chaud [9]).

II.2.8.3. digramme de phase

a. Système fer –chrome

Le fer pur possède trois formes allotropiques en fonction de la température :

- jusqu'à 910 °C (point A3) : forme alpha (α), ferrite (cubique centré) ;
- de 910 à 1400 °C (point A4) : forme gamma (γ), austénite (cubique à faces centrées) ;
- de 1400 à 1538 °C (température de fusion) : forme delta (δ), ferrite (cubique centré).

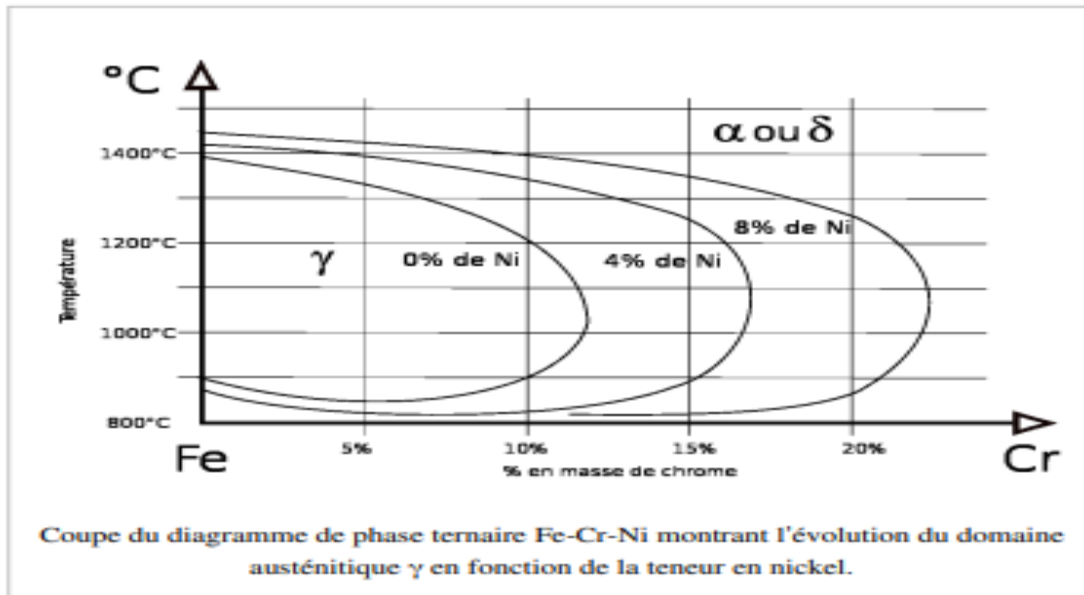


Figure II.1 : Diagramme de phases Fe – Cr- Ni.

Le chrome est un élément dit alpha-gène. Il favorise fortement la forme ferritique. Sur le diagramme de phase Fe-Cr, le domaine austénitique est assez réduit et est représenté par un domaine limité appelé boucle gamma. Pour des teneurs supérieures à 11,5 % de chrome, l'alliage reste ferritique dans toute la plage de température. Il y a disparition de la transformation allotropique α - γ . Entre 10,5 et 11,5 % de chrome, l'alliage est biphasé ferrite + austénite dans certaines plages de température. Il subit une transformation ferrite/austénite pour des teneurs inférieures à 10,5 %. On notera que le chrome jusqu'à 8 % abaisse la température A3 et se comporte comme un élément gamma-gène. Ce comportement s'inverse pour des teneurs supérieures à 8 %, point à partir duquel cette température augmente [10].

Pour certaines teneurs de chrome, dans le cadre d'un refroidissement lent, il peut y avoir formation de phase intermétallique sigma (σ) à des températures inférieures à 820 °C. Elle précipite au joint de grain ou dans la matrice ferritique entraînant une fragilité [11].

b. Système fer-chrome-nickel

Coupe du diagramme de phase ternaire Fe-Cr-Ni montrant l'évolution du domaine austénitique γ en fonction de la teneur en nickel. Le nickel est à l'opposé du chrome un élément dit gamma-gène. Il ouvre le domaine austénitique. Concrètement, l'addition de nickel augmente la taille de la boucle gamma.

c. Éléments α -gènes γ -gènes

D'autres éléments ont un rôle alpha-gène ou gamma-gène. Un rôle particulier est tenu par le carbone et l'azote. Le carbone a un rôle gamma-gène et rentre donc en « compétition » avec le chrome [7]. En fait plus que le carbone seul, c'est le couple carbone-azote dont il faut tenir compte. Ces deux éléments étant des éléments d'alliage d'insertion contrairement aux autres éléments qui sont des éléments de substitution [12]. Les éléments alpha-gènes sont le chrome, le molybdène, le silicium, le titane, le niobium, le vanadium, le tungstène, l'aluminium et le tantale, Les éléments gamma-gènes sont le nickel, le carbone, l'azote, le cobalt et le manganèse. Le manganèse peut avoir un rôle plus complexe [13].

II.3. Les aciers aux carbones

II.3.1. Définition

Les aciers au carbone sont des alliages fer-carbone contenant jusqu'à 2,06% de carbone, jusqu'à 1,65% de manganèse, jusqu'à 0,5% de silicium et de soufre et de phosphore comme impuretés [14].

La teneur en carbone de l'acier au carbone détermine sa résistance et sa ductilité. Plus la teneur en carbone est élevée, plus la résistance de l'acier est élevée et plus sa ductilité est faible.

Selon la classification des aciers, il existe les groupes d'aciers au carbone suivants:

- Aciers bas carbone ($C < 0,55\%$)
- Aciers au carbone pour outils ($C > 0,8\%$)

II.3.2. Désignation des aciers aux carbones

II.3.2.1. Propriétés de certains aciers au carbone

- Aciers bas carbone ($C < 0,55\%$)

Propriétés : haute résistance, dureté et résistance à l'usure, ductilité modérée.
Applications : laminoirs, câbles métalliques, tournevis, marteaux, clés, Scies à ruban.

- Aciers aux carbones C1020 : ($C 0,17\%$; $Mn 0,3\%$)

Propriétés : Bonne combinaison de résistance et de ductilité,

Applications : tous les secteurs industriels, soudabilité ou d'usinabilité

II.3.2.2 Diagramme de phase fer-carbone : Le diagramme des phases fer-carbone décrit le système fer-carbone des alliages contenant jusqu'à 6,67% de carbone, décrit les compositions des phases et leurs transformations se produisant avec les alliages pendant leur refroidissement ou leur chauffage. La teneur en carbone 6,67% correspond à la composition fixe du carbure de fer Fe_3C . Le diagramme est présenté dans la figure II.2 suivante :

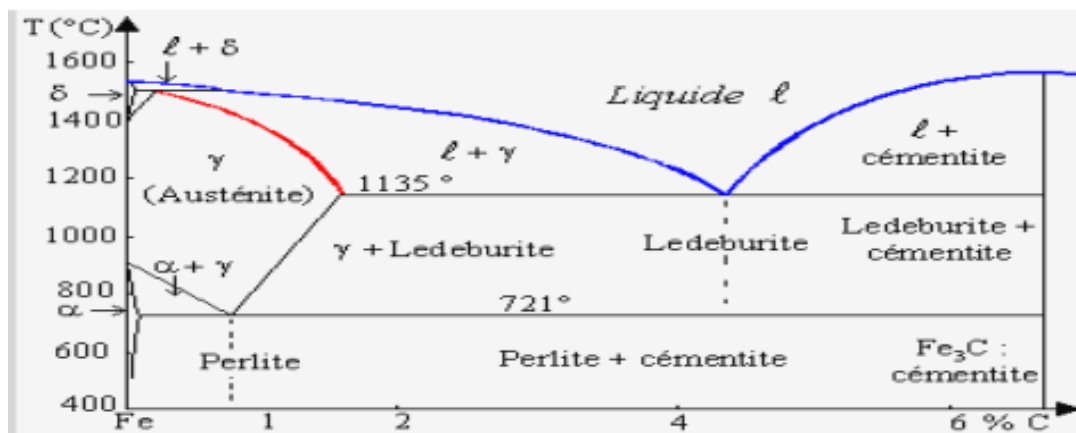


Figure II.2 : Diagramme binaire Fe-C.

Les phases suivantes sont impliquées dans la transformation, survenant avec les alliages fer carbone :

L - Solution liquide de carbone dans le fer;

δ -ferrite - Solution solide de carbone dans le fer. La concentration maximale de transformation péristaltique.

Austénite - solution solide interstitielle de carbone dans le fer γ . L'austénite a une structure cristalline FCC (centrée sur la face cubique), permettant une solubilité élevée du carbone - jusqu'à 2,06% à 2097 °F (1147 °C). L'austénite n'existe pas en dessous de 1333 °F (723°C) et la concentration maximale de carbone à cette température est de 0,83%.

α -ferrite - solution solide de carbone dans l' α -fer.

La ferrite a une structure cristalline CC et une faible solubilité du carbone - jusqu'à 0,025% à 1333 °F (723°C). La ferrite existe à température ambiante.

Ferromagnétique jusqu'à 768°C, entre 768 et 906° C le fer α n'est plus ferromagnétique.

Cémentite - carbure de Fe_3C composé intermétallique, ayant une composition fixe Fe_3C . La cémentite est une substance dure et cassante, influençant les propriétés des aciers et des fontes. Les transformations de phase suivantes se produisent avec les alliages fer-carbone: Les alliages, contenant jusqu'à 0,51% de carbone, commencent à se solidifier avec la formation de cristaux de δ -ferrite. La teneur en carbone dans la δ -ferrite augmente jusqu'à 0,09% en cours de solidification, et à 2719 °F (1493°C) la phase liquide restante et la δ -ferrite effectuent une transformation péristaltique, entraînant la formation d'austénite [15].

II.4. Méthode de protection contre la corrosion

La corrosion touche les aciers depuis longtemps, par exemple dans les structures en béton armé a été reconnue pour la première fois comme un problème dans les zones non côtières, de nombreuses méthodes ont été développées dans le but d'empêcher la corrosion de se produire.

Ces méthodes peuvent être divisées en quatre catégories différentes, en fonction de la manière dont elles offrent une protection.

II.4.1. Inhibition

Plusieurs mode et approche de protection a été utilisé dans l'industrie pour réduire la vitesse de corrosion des métaux. Il existe une approche simple mais couteuse qui gêne les réactions de corrosion, soit en réduisant la probabilité qu'elles ont de se produire, soit en réduisant la vitesse d'attaque, soit en faisant les deux. C'est ce qu'on appelle l'inhibition. On agit sur le réactif en ajoutant un composé qui aura pour effet d'établir une barrière entre le métal et la solution. Les inhibiteurs doivent être - actifs à faibles concentrations. - ne pas modifier les propriétés physiques de la solution. - être faciles à mettre en œuvre et peu onéreux.

Le domaine d'emploi se limite aux appareillages dans lesquels la solution est stagnante ou se déplace en circuit fermé [16,17].

Les classes d'inhibiteurs : **a-** Les inhibiteurs organiques

b- Les inhibiteurs minéraux

II.4.2. Protection électrochimique

Pour faire la protection électrochimique d'un métal, on modifie son potentiel de dissolution pour qu'il puisse être utilisé soit dans la zone d'immunité, soit dans la passivité on parle alors de protection cathodique ou anodique.

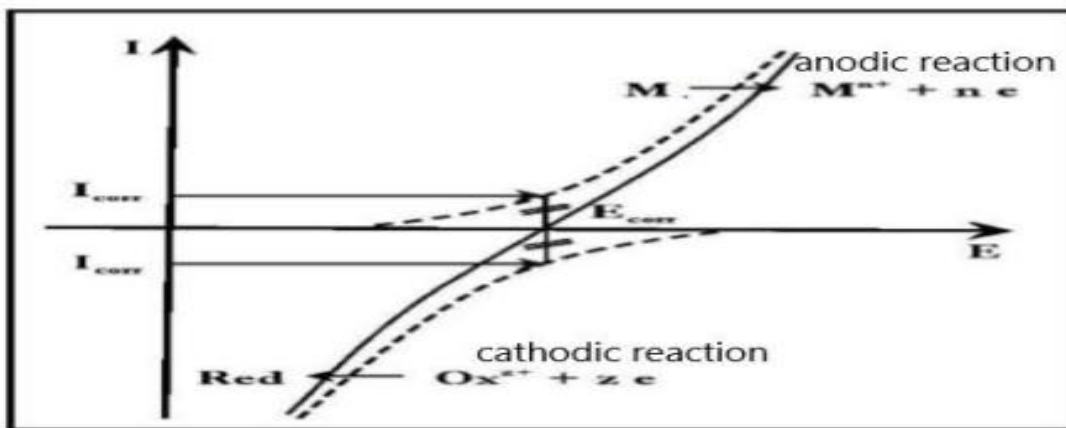


Figure II.3 : Principe de construction des courbes.

II.4.2.1 Protection cathodique

Elle consiste à placer le métal dans sa zone d'immunité. Elle peut être réalisée soit par anode sacrificielle (réactive) soit par courant imposé, la protection moins noble qui fait office d'anode.

Dans la protection à courant imposé, un courant passe entre une cathode imposé, un courant passe entre une cathode constituée du métal à protéger et une anode inerte (graphite, plomb, métal ...).

L'intensité du courant doit être suffisante pour amener le métal à un potentiel auquel la réaction est anodique.

II.4.2.2 Protection anodique

Certains métaux tels que le fer et les aciers inoxydables peuvent également être efficacement protégés en plaçant, les anodes et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la

polarisation anodique courbe. Le potentiel est maintenu automatiquement, à l'aide d'un dispositif électronique appelé potentiostat. L'application industrielle de la protection anodique et l'utilisation du potentiostat fin ont été suggérées pour la première fois par « Edeleanu » [18].

La protection anodique a trouvé une application dans la protection des réservoirs contenant notamment de l'acide sulfurique, mais la méthode est applicable à d'autres acides, par exemple l'acide phosphorique et certaines solutions salines. Depuis la passivité du fer et des aciers inoxydables est détruite par les ions halogène, la protection de ces derniers métaux n'est pas adaptable à l'acide chlorhydrique ou aux solutions chlorées et si Cl^- devait contaminer l'électrolyte, le danger de piqûres deviendrait grand même si d'un autre côté d'autre part ces métaux pourraient être rendus passifs. La méthode est applicable uniquement aux métaux et aux liens qui deviennent rapidement passifs lorsqu'ils sont polarisés anodiquement sous de faibles densités de courant. Ce est typique de constater que la vitesse de corrosion sous protection anodique, bien que faible, ne réduite à zéro, tandis que pour l'acier protégé cathodiquement, la vitesse peut être nulle. Il a été rapporté pour la protection anodique que le pouvoir recouvrant dépasse de loin celui que l'on obtient en protection cathodique.

La cause a été attribuée à la haute résistance du film passif, mais cela est probablement incorrect car des mesures d'études ont montré qu'une telle résistance est faible [19]. On utilise ce type de protection dans le cas de matériaux passifs ou passivables. Elle consiste à réduire la vitesse de dissolution du métal en diminuant la valeur du potentiel de corrosion mixte du spécimen jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel réversible de la réaction anodique. Même dans cette condition, il y aura corrosion mais à faible vitesse, ce que l'on accepte étant donné qu'il s'agit alors d'une corrosion uniforme. La transition de l'état passif à l'état actif implique la baisse de la densité de courant jusqu'à une très petite valeur. Cette caractéristique est très utilisée industriellement : protéger un métal en le maintenant dans son domaine de passivité s'appelle la protection anodique [20]

II.4.2.2.1. Danger et limites de l'application de la protection anodique

La méthode est particulièrement adaptée à une application dans le domaine de la chimie lourde, mais les solutions manipulées en usine chimique sont si différentes que chacune le cas doit être étudié à l'échelle du laboratoire avant que la protection anodique puisse être appliquée en toute sécurité.

Ce travail préalable doit inclure une étude métallographique, car il existe différents types de corrosion inter-cristalline et l'attaque sélective qui peuvent limiter l'utilisation des alliages à une gamme de potentiel plus restreinte qu'on ne pourrait l'apprécier [21].

Chimiques ont tendance à être grossièrement surdimensionnées, puisqu'elles ressemblent à un four sans contrôleur ni enregistreur de température.

II.4.2.2 Applications de la protection anodique

Bien qu'il y ait eu quelques rapports dans la presse technique [22, 23] de l'utilisation de la protection anodique, et il y a eu quelques autres essais, la méthode n'a pas encore été essayée dans la pratique. Voir toute l'usine chimique a tendance à être grossièrement sur-conçue, puisqu'elle ressemble à une fournaise sans contrôleur ni enregistreur de température. Les possibilités d'utilisation de la protection et/ou de la surveillance sont donc énormes. Avec une usine d'acier inoxydable, par exemple, il est habituel de maintenir la force de l'acide, les températures, les pressions ou d'autres variables de ce type en dessous de valeurs qui posent problème. Puisqu'il n'y a généralement aucun moyen de dire à quel point la plante est proche de perdre sa passivité, les matériaux ne sont pas utilisés à leur limite. Une autre façon de dire ce qui précède est que des qualités de matériaux inutilement coûteuses sont généralement sélectionnées pour les usines chimiques afin de fournir un certain degré de sécurité. Il semble qu'il soit possible de distinguer deux utilisations de la protection anodique. En premier lieu, il doit être possible de l'employer afin de permettre l'utilisation de l'installation et des matériaux existants à leur limite, avec une protection anodique et/ou une surveillance uniquement comme dispositif de sécurité. Avec du courage cependant, il ne semble pas y avoir de raison pour que l'usine ne soit pas spécialement conçue à partir de matériaux de qualité inférieure dont la survie dépendrait entièrement de la protection anodique. Dans ce cas, bien sûr, le système de protection anodique peut être coûteux, mais l'économie pourrait s'avérer intéressante s'il y avait une économie substantielle sur les matériaux de construction, ou si l'usine pouvait fonctionner dans des conditions bien au-delà de tout ce qui pourrait être visualisé sans protection.

II.5. Conclusions

Du point de vue de la protection contre la corrosion, la protection anodique est la meilleure mode de protection dans l'industrie. La méthode n'a guère été utilisée dans la pratique bien qu'elle soit simple à appliquer. Cela est probablement dû en partie à une mauvaise compréhension du fonctionnement de la méthode et au sentiment qu'il s'agit d'une curiosité de laboratoire. En fait, il n'y a rien de plus étrange dans la protection par un courant anodique que dans la protection par des agents oxydants tels que les chromates, qui sont universellement acceptés. Il y a bien sûr des dangers et des limites mais, avec un travail de laboratoire adéquat et des instruments appropriés, cela ne constitue pas une objection sérieuse à la technique.

Références

- [1] Kruger, J., Passivity, in Uhlig, S Corrosion Handbook, R. Winston Revrie, Editor. 2011, John Wiley & sons, Inc. p. 151 .
- [2] The Européen stainless steel development; Pickling and passivating stainless steel; Material and application series Vol. 4, first Edition 2004 ISBN 2-87997-047-4].
- [3] Qiu, J. H., Passivity and Its Breakdown on Stainless Steels and Alloys Surface and Interface Analysis, 2002. 33(10-11): p. 830-833.
- [4] Dr. Patrik Schmutz Surfaces, Interfaces, and their Applications II Technologies and Corrosion, EMPADübendorf, 2013.
- [5] Leif Karlsson, Stainless Steels Past, Present and Future. 2004 ESABAB, Gothenburg, Svetsamn p. 47-52
- [6] Michel Dupeux, Aide-mémoire sciences des matériaux, éditions Dunod, Paris, 2004 (ISBN 978-2-10-005458-9), p. 212.
- [7] J. Barralis, G. Maeder, Métallurgie, élaboration, structures-propriétés, normalisation, collection « Les précis AFNOR/Nathan », 2005 (ISBN 978-2-09-179582-9), p. 103.
- [8] Pierre-Jean Cunat, « Aciers inoxydables, critères de choix et structures », traité « Matériaux métalliques », Techniques de l'ingénieur, mars 2000, p. M4540-3.
- [9] Pierre-Jean Cunat, « Aciers inoxydables, critères de choix et structures », traité « Matériaux métalliques », Techniques de l'ingénieur, juin 2000, p. M4541-6.
- [10] J. Philibert et al. Métallurgie, du minerai au matériau, Éditions Dunod, 2e édition, 2002, (ISBN 978-2-10-006313-0), p. 621.
- [11] J. Barralis, G. Maeder, Métallurgie, élaboration, structures-propriétés, normalisation, collection « Les précis AFNOR/Nathan », 2005 (ISBN 978-2-09-179582-9), p. 102.
- [12] J. Philibert et al, op. cit., p. 617.

Références bibliographiques

- [13] Pierre-Jean Cunat, « Aciers inoxydables, critères de choix et structures », traité « Matériaux métalliques », Techniques de l'ingénieur, mars 2000, p. M4540-7.
- [14]https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=carbon_steels
- [15]https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=ironcarbon_phase_diagram
- [16] J.C. Scully, Corrosion Protection, principes fondamentaux, MASSON, 1995).
- [17] H.H. Uhlig, Corrosion et protection, Dunod Paris, 204(1970).
- [18] Bouyanzer, A., Hammouti, B. A. (2004). Study of anti-corrosive effects of Artemisia oil on steel. Pigment & Resin Technology, 33(5): 287-292.
- [19] Bouaziz, A., Mhalla, D., Zouari, I. (2016). Antibacterial and antioxidant activities of Hammadascoparia extracts and its major purified alkaloids. South African Journal of Botany, 105: 89-96.
- [20] L.L. Shreir, C.Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion Volume 2, Corrosion Control, Planta Tree, (1995).
- [21] C .Edeleanu Metallurgia , 1954 ,50 ,113
- [22] O.L. Riggs, M .Hutchison, and N .L.Conger corrosion, 1960,16 ,102
- [23] W .Muller Canadian J. Of technology, 1965, 34 ,162



CHAPITRE III
Les Méthodes Expérimentales

III.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de :

- Présenter les méthodes expérimentales, utilisées dans cette étude.
- Description des matériaux, de l'électrolyte, des échantillons préparés et des montages effectués. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées.

III.2 Matériaux et méthodes expérimentales

III.2.1 Matériaux et milieu

III.2.1.1 Matériaux

L'acier inoxydable **310**, sa composition chimique de l'acier est représentée sur le tableau III.1 :

Tableau III.1 Composition chimique de l'acier inoxydable 310.

| Elément | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | Fe |
|---------|------|------|------|-------|------|----|----|----|---------|
| % | 0,08 | 0,75 | 0,75 | 0,045 | 0,03 | 26 | 12 | 1 | balance |

L'acier au carbone **C-1020**, la lettre C signifie qu'il s'agit d'un acier non allié ; sa composition chimique est donnée dans le tableau III.2.

Tableau III.2 Composition chimique de l'acier au carbone C-1020.

| Elément | Fe | Mn | Sb | Sn | In | Ag | Cd | Hf | Ta |
|---------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| % | 99,37 | 0,32 | 0,31 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

III.2.1.2 Milieu d'étude

Le milieu principal utilisé dans ce travail, est un chlorure de sodium (NaCl) à 3% préparé au niveau de laboratoire la température des essais est celle du milieu ambiant.

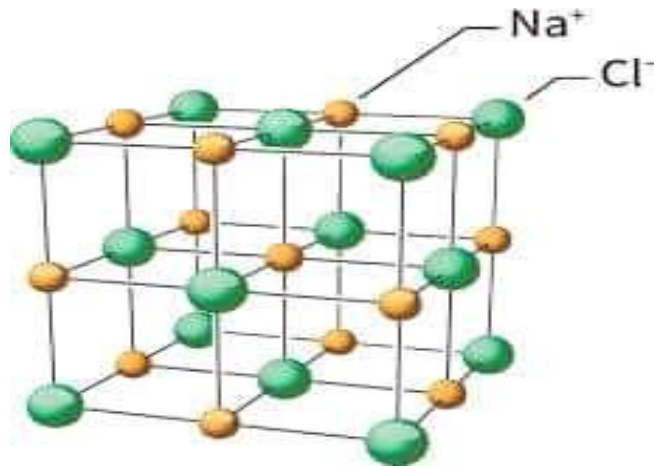


Figure III.1. Structure d'un cristal de NaCl.

Tableau III.3 Caractéristiques physico-chimiques de NaCl.

| Paramètre | M (g/mol) | T _{fus} (0 C) | T _{eb} (0 C) | F à 20 °C (g/cm ³) | Visc (Mpa/s) | Visc (Mpa/s) | structure | Maille a (°A) |
|-----------|--------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------|------------------|
| Valeur | 58,4 | 801 | 1461 | 2,17 | 1,93 | -411,12 | cubique | 5,642 |

III.2.1.3 Préparation d'électrode de travail

Nous avons suivi préparé une électrode de travail suivant ces étapes

- 1 .On coupe les plaquettes.
2. Ensuite les échantillons sont raccordés à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange de résine thermodurcissable et un durcisseur plus le catalyseur.
3. L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, nous attendons 24h jusqu'à ce qu'il sèche, et ainsi nous avons obtenu une électrode de travail d'un surface 1cm².



Figure III .2 .électrode de travail

III.2.1.4. Préparation de la surface

Afin d'obtenir des résultats fiables reproductibles, l'acier subit avant chaque essai un prétraitement, qui consiste en un polissage de surface de l'échantillon au papier abrasif de granulométrie (60 jusqu'à 1500) pour avoir une surface miroir. Le polissage est établi par une polisseuse (**figure III.3**), avec un rinçage à l'eau distillée puis un séchage sous un flux d'air pour éviter toute sorte de réaction entre l'eau distillée et la surface de l'échantillon avant les mesures.



Figure III. 3 : la polisseuse.

III.3 Cellule électrochimique

Les essais ont été réalisés dans une cellule électrochimique, représentée sur la figure III.4. Le montage comprend trois électrodes :

- L'électrode de travail qui est l'échantillon à analyser, est disposée horizontalement au fond de la cellule
- Une électrode de référence au schématisée par la chaîne électrochimique : Ag/AgCl saturée. son potentiel normal est $E=0.197\text{V}$ par rapport à l'électrode normale à hydrogène à 25°C .
- Une contre-électrode en platine. Cette électrode auxiliaire, grille de platine, est disposée parallèlement à l'électrode de travail, afin d'assurer une bonne répartition des lignes de champ. Le volume d'électrolyte dans la cellule est de 200ml.



Figure III .4: Cellule électrochimique.

III .4.Méthodes d'étude

III.4.1 Méthodes électrochimiques

Parmi les méthodes de contrôle du phénomène de corrosion, les méthodes électrochimiques s'avèrent d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène étant donné les informations qu'elles fournissent.

L'intérêt de ces méthodes tient au fait qu'il est possible en quelques heures de réaliser les essais dont les principes sont basés sur la mesure du courant (I) en fonction de la variation de la tension appliquée (E) à l'échantillon [1].

III .4.1.1 Les méthodes électrochimiques stationnaires

Dans les méthodes électrochimiques stationnaires les paramètres de l'électrolyse ne varient pas dans le temps où que leur vitesse de variation est faible devant la vitesse des processus électrochimiques.

Les expériences se font alors lorsque les états stationnaires ou quasi-stationnaires sont atteints.

Il est très important, dans l'étude des phénomènes de corrosion, d'avoir le maximum de renseignements susceptibles de caractériser la surface de l'échantillon, car c'est à partir d'elle que l'attaque se fait [2]

III .4.1.1.1 Courbe de potentiel d'abandon (E-t)

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (**figure III.5**). Il est référé par rapport à une électrode au calomel saturé, est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des courbes de polarisation, et des diagrammes d'impédance électrochimique [1]. Les courbes de la figure suivante illustrent les différents cas.

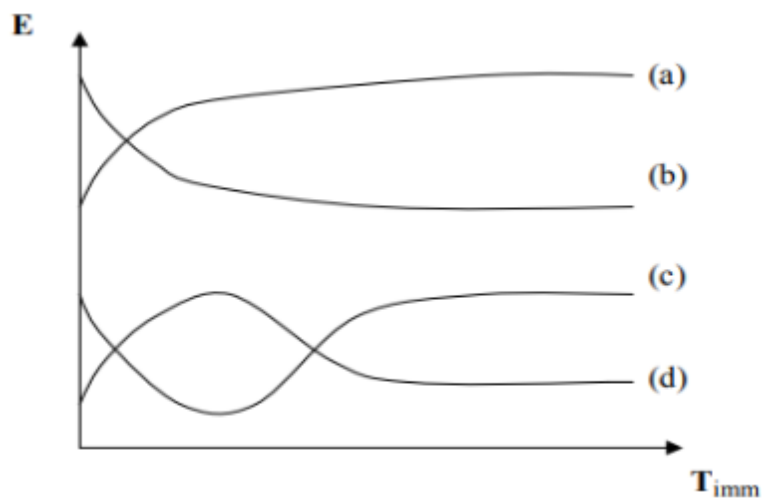


Figure III.5 : Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion [3].

- (a) : Le potentiel devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation,
- (b) : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble,
- (c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque,
- (d) : Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

Ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature du milieu, de la concentration et de la température du milieu [4].

III.4.1.1.2 Courbes de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus

global à l'interface électrochimique. Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre électrode. Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (U_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion ... [5].

La mesure de la courbe de polarisation consiste à faire varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine anodique et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante (figure III.6) [6].

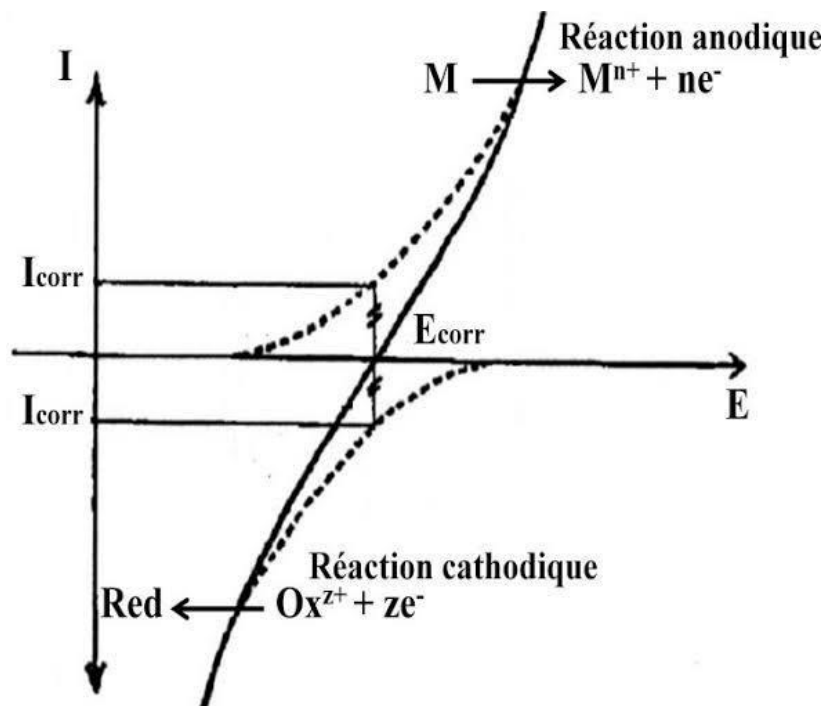


Figure III.6 : Courbe de polarisation : principe de construction [6].

Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes (Figure : III.7) est constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur. La mesure du potentiel est effectuée à l'aide d'un millivoltmètre à haute impédance par rapport à l'électrode de référence

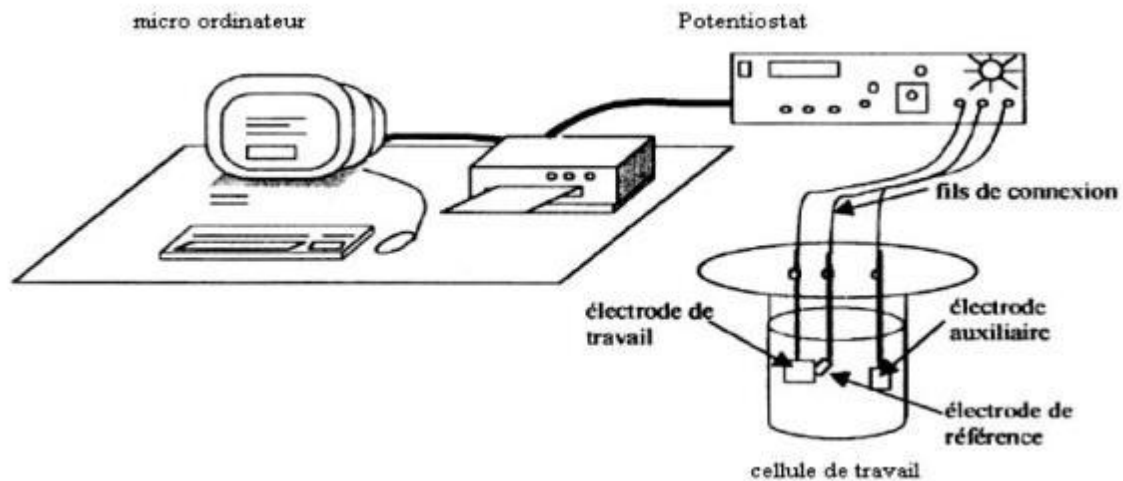


Figure III.7 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique.

La détermination du courant électrique de corrosion est possible moyennant un certain nombre d'hypothèses dites hypothèse de Tafel, dans le cas de corrosion uniforme :

- La surface des micro-anodes est sensiblement égale à celle de la micro-cathode ;
- Les micro-anodes sont le siège d'une seule surface d'électrode (cm²) ;
- Les réactions électrochimiques sont contrôlées par une polarisation d'activation, c'est-à-dire que les courbes correspondantes peuvent être assimilées à des portions d'exponentielles [7].

La description détaillée du mode de détermination d' I_{corr} et E_{corr} a été réalisée précédemment [8]. Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Voire figure III.8).

La cinétique de ces réactions obéit alors à la loi de Tafel :

$$n = a + b \times \text{Log} i \quad (\text{Eq III.1})$$

Avec :

n : La surtension ;

a et b : Constantes dépendantes du système métal/électrolyte ;

i : La densité du courant.

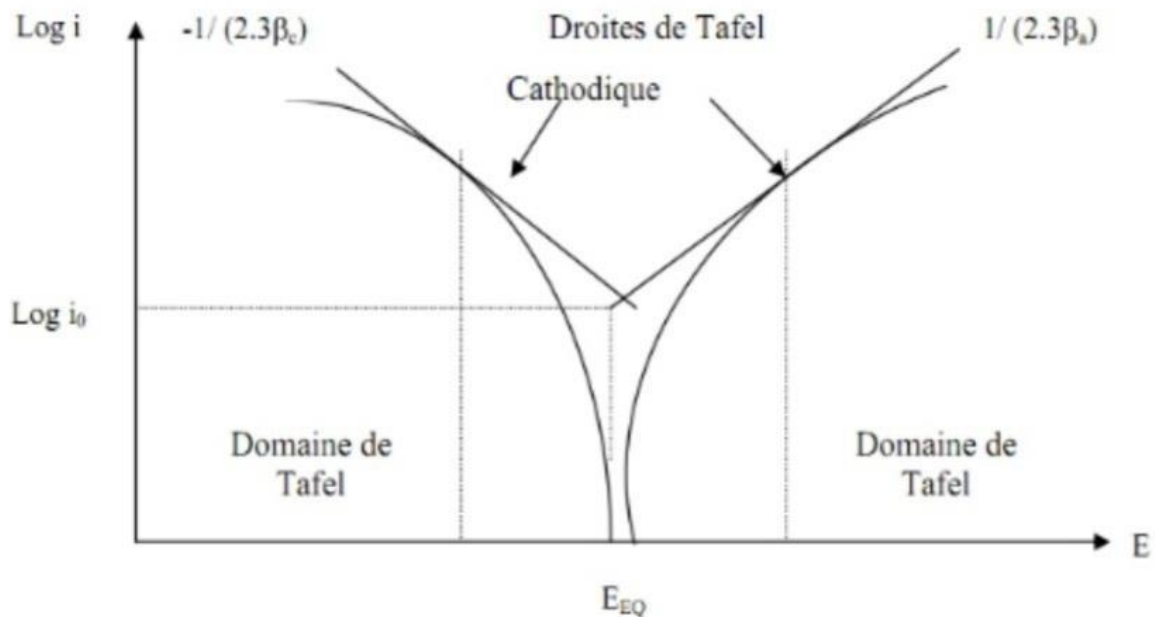


Figure III.8 : Courbe $\text{Log } i$ en fonction du potentiel E et les droites.

- Exposition de droites de Tafel

Cette méthode consiste à utiliser les parties anodiques et cathodiques de la courbe de Tafel dans le but d'obtenir la valeur du potentiel de corrosion et la valeur correspondante de la densité de courant de corrosion [9].

L'équation de Butler-Volmer pour un système ne comporte qu'une seule réaction anodique et cathodique est comme suit:

$$i = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\eta}{B_a}\right) - i_{\text{corr}} \exp\left(-\frac{\eta}{B_c}\right) \quad (\text{Eq.III.2})$$

L'extrapolation de la droite de Tafel vers le potentiel, fournit alors la valeur de la densité de courant de corrosion i_{corr} . Puis par la loi de Faraday on détermine la vitesse de corrosion de l'échantillon au repos dans la solution corrosive [10].

Par exemple: la région de Tafel cathodique de l'équation de Butler-Volmer correspond à l'équation suivant [10] :

$$i = - i_{\text{corr}} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{Eq.III.3})$$

Au potentiel de corrosion (η), le courant de corrosion vaut $i=i_{\text{corr}}$ et la vitesse de corrosion

$$i_{\text{corr}} = \frac{I_{\text{corr}}}{A} \quad (\text{Eq. III.4})$$

$$V_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}}}{nFA} \quad (\text{Eq. III.5})$$

A: la surface de l'électrode de travail [cm^2].

F: nombre de Faraday=96500coulombs.

n: nombre d'électrons mise en jeux [10].

III.4.1.1.3 Résistance électrique de polarisation :

La résistance à la polarisation d'une électrode est polarisée lorsque son potentiel est forcé de s'éloigner de sa valeur en circuit ouvert ou de son potentiel de corrosion. La polarisation d'une électrode provoque un écoulement du courant dû à des réactions électrochimiques à la surface de l'électrode. La résistance à la polarisation R_p est définie par l'équation III.6 :

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right) \quad (\text{Eq. III.6})$$

Où E (V) est la variation du potentiel appliqué autour du potentiel de corrosion et i (A) est le courant de polarisation résultant. La résistance de polarisation, R_p (Ω), se comporte comme une résistance et peut être calculée en prenant l'inverse de la pente de la courbe de potentiel de courant au potentiel de corrosion (OCP).

III.4.1.2 Méthodes non stationnaires

III.4.1.2.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique transitoire, qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires du processus électrochimique global, se déroulant à l'interface électrode/électrolyte qui prennent place en termes de circuits électriques équivalents. Ces circuits ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption,...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité, ...) qui sont placés en parallèle en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. A partir de cette fonction on simule

des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents.

a) Principe

Le principe de cette technique, consiste à appliquer un signal sinusoïdal en potentiel (ou en courant) de faible amplitude à un système électrochimique et à suivre la réponse sinusoïdale en courant (ou en potentiel), pour fréquences du signal de perturbation. Le courant est déphasé d'un angle par rapport au potentiel. En régime potentiostatique, la perturbation selon l'équation (Eq. III. 7)

$$(\mathbf{t}) = \mathbf{E}_0 + \Delta \mathbf{E} \sin(\omega \mathbf{t}) \quad (\text{Eq. III. 7})$$

Avec :

$\omega = 2\pi f$ et f est la fréquence de la perturbation en Hertz.

Si l'amplitude ($\Delta\omega$) reste suffisamment petite pour satisfaire la condition de linéarité, la réponse en courant s'écrira :

$$(\mathbf{t}) = \mathbf{I}_0 + \Delta \mathbf{I} \sin(\omega \mathbf{t} + \varphi) \quad (\text{Eq. III. 8})$$

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ du système est calculée à partir de la fonction de transfert du système.

$$(\mathbf{w}) = \mathbf{Z}_r - j\mathbf{Z}_i \omega \quad (\text{Eq. III. 9})$$

$$|(\mathbf{w})|^2 = \mathbf{Z}_r^2 + \mathbf{Z}_i^2 \omega^2 \quad (\text{Eq. III. 10})$$

$$\mathbf{t}(\varphi) = \mathbf{Z}_i \omega / \mathbf{Z}_r \quad (\text{Eq. III. 11})$$

Z_r : Impédance réelle;

Z_i : Impédance imaginaire.

Dans la représentation de Nyquist, on reporte la partie imaginaire ($-Z_i$) de l'impédance en fonction de la partie réelle (Z_r)[11].(Figure III.10).

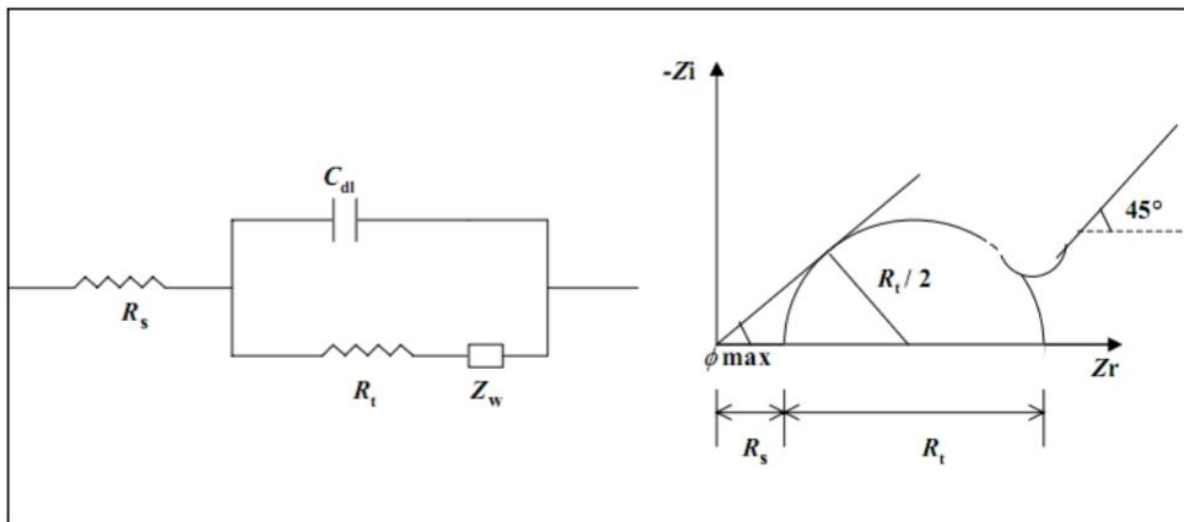


Figure III.9: Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit équivalent.

b) Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique

L'impédance électrochimique peut être modélisée par l'impédance d'un circuit électrique équivalent composé de divers éléments électriques, qui interprètent les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte. Le circuit électrique équivalent le plus simple figure III.10 (a) est celui qui modélise une électrode qui est le siège d'une réaction faradique sans contrôle diffusionnel. Par contre, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg (W) figure III.10 (b), ce circuit est connu sous le nom de Randles pour les électrodes recouvertes par une couche poreuse d'oxyde ou un film polymérique, le circuit électrique équivalent est en général représenté dans la figure III.10 (c)[12,13].

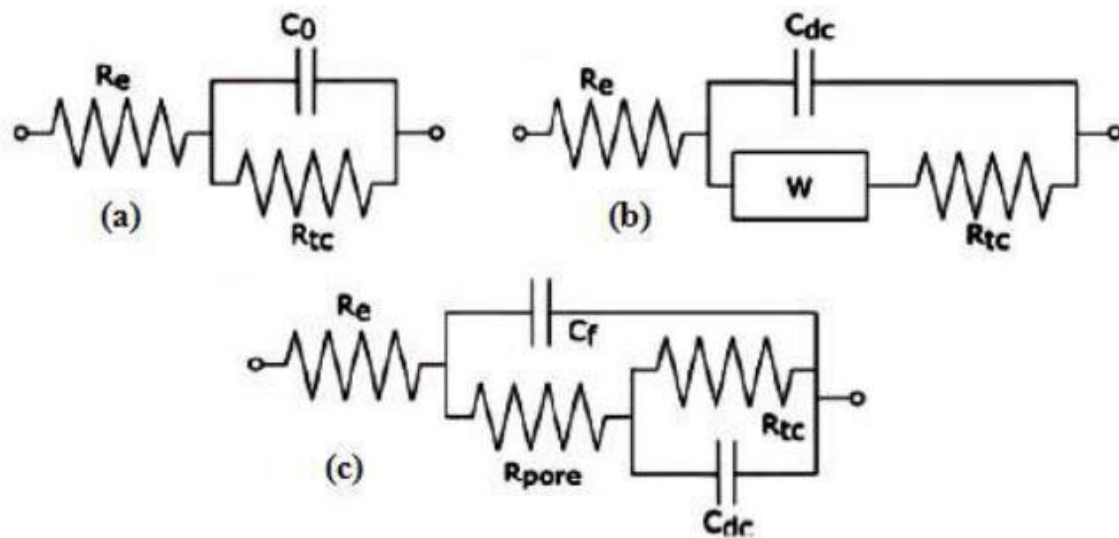


Figure III.10: Schémas des circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés.

III.5. Conditions expérimentales

La vitesse de balayage du potentiel : le choix de la vitesse de balayage en potentiel est important. Pour nos essais, nous avons choisi la vitesse de 0,5 mV/s.

- Temps d'attend avant de polariser l'échantillon : 30 minutes.
- Domain de balayage de potentiel compris entre -600 et 1200 mV.
- La température des essais est celle du milieu ambiant.
- Le volume de la solution est 200ml.
- Le rinçage avec l'eau distillée et à l'acétone avant chaque essai.

L'étude a été réalisée par les méthodes électrochimiques :

- Potentiel libre $E = f(t)$; par Ag/AgCl.
- Courbe de polarisation potentiodynamiques $\log i = f(E)$.
- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Référence

- [1]-E.L. Liening, Electrochemical Corrosion testing techniques, the theory and the practice, Process industries corrosion, NACE, Houston, pp.85-122 (1986).
- [2] -S. BRIOUA, Mémoire de Magister, Etude du comportement de l'acier au carbone X52 par la mesure de la résistance de polarisation « influence des paramètres expérimentaux », Univ. Skikda (2003).
- [3]-A .ZENDAOUI , caractérisation de deux états structuraux d'anodes réactives à base de zinc et d'aluminium , juin 2005,ENP ,pp 14 -48 .
- [4]. A. D. MERCER, Testing techniques in corrosion inhibition, 6emeSymposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrara, Italy, 1985.
- [5]. A. Caprani, I. Epelboin, Ph. Morel et H.Takenouti, Proceeding 5thEuropean Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 517, 1975.
- [6]. I. Bouali, Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications, thèse de doctorat de l'université de Lorraine, Nancy, 2018, 84.
- [7]. M. Gonikbfrg, L'équilibre chimique et les vitesses des réactions sous hautes pression, édition mir, 1974.
- [8]. A. Caprani, I. Epelboin, Ph. Morel et H.Takenouti, Proceeding 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ, Ferrara, Italy, 517 (1975).
- [9]. M. KHALED, L'inhibition De La corrosion par des ions dithiolylium Synthétisés, mémoire de magister, université d'Ouargla, 2009, 12-13.
- [10]. N. ARBAOUI, Effet du gradient de température sur la vitesse de corrosion des concentriques de traitement des puits producteurs d'eau Albien, mémoire de magister, université de Ouargla, 2004,40-42.
- [11]. Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berradaa, M. Charrouf, A. Bennamara, H. Hannache, Desalination, (2009), 237-175.
- [12]. M. Ozcan, I. Dehri, M. Erbil, EIS study of the effect of high levels of SO₂ on the corrosion of polyester-coated 37 alvanized steel at different relative humidities, Progress in Organic Coatings, 2002.



CHAPITRE IV
Résultats et discussions

IV.1. Introduction :

Nous entamons notre travail expérimental dans ce chapitre en étudiant le comportement de nos matériaux en milieu aqueux agressif NaCl 30g/l à température ambiante, à l'aide des méthodes stationnaire et transitoires suivantes :

- Trace des courbes de polarisation.
- Le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique.
- Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps.

IV.2 Etude électrochimique

IV.2.1 Suivi du potentiel d'abandon $E=f(t)$

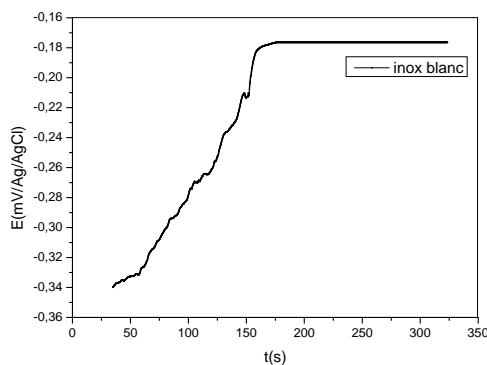


Figure IV.1 : Courbe OCP d'acier inoxydable 310 dans la solution NaCl 3%.

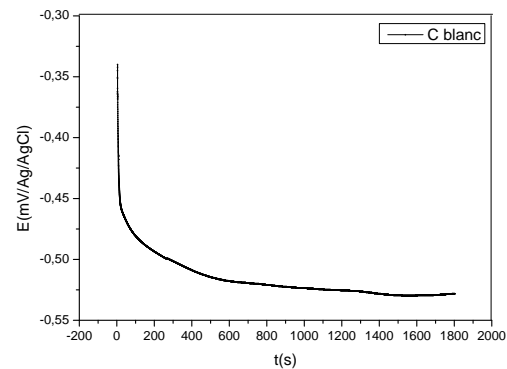


Figure IV.2 : Courbe OCP d'acier C1020 dans la solution de NaCl 3%.

Avant d'établir les mesures de polarisation nous avons effectué des essais d'OCP pour les deux aciers dans une solution précédemment préparée de NaCl 3% jusqu'à la stabilisation du potentiel.

D'après la figure IV.1.a, le potentiel d'abandon de l'électrode étudiée fait apparaître deux zones, la première est celle où le potentiel se décale dans un premier temps vers des potentiels plus positifs lors de l'immersion ce qui explique l'attaque de la surface du substrat lors du transfert de l'électrode 310, après cette augmentation il y a une deuxième zone qui montre une stabilisation du potentiel vers -170 mV/Ag/AgCl au bout de 160s qui veut dire arrêt de l'attaque de l'électrode qui est liée à la formation et l'accroissement d'une couche protectrice à la surface de l'échantillon.

La courbe OCP à blanc pour l'acier au carbone C1020 montre que le potentiel libre diminue avec le temps d'immersion jusqu'à la stabilisation, cette diminution indique la destruction de la surface de l'acier C 1020.

IV.2.2 La courbe de polarisation

Les courbes de polarisation I-E permettent d'obtenir un grand nombre de renseignements qualitatifs sur le comportement d'un métal plongé dans un milieu donné, en particulier son aptitude à la corrosion ou à la passivation. La forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs (température, pH,...). La densité du courant mesurée en fonction du potentiel imposé à l'électrode de travail permet de tracer une courbe de polarisation qui donne des informations sur l'électrode. Le calcul de i_{corr} et $E(i=0)$ est effectué par extrapolation des droites de Tafel anodique et cathodique vers le potentiel, le point d'intersection nous donne directement i_{corr} , $E(i=0)$, pente de Tafel anodique et cathodique.

IV.2.2.1. Détermination des paramètres électrochimiques

- **Droite de Tafel :**

Nous avons tracé les courbes intensité-potentiel ($i=f(E)$) des électrodes d'acier inoxydable 310 et l'acier au carbone C1020 dans une solution de NaCl 3%. Nous déduisons à partir du logiciel Nova 2.1.4 les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}) et la Vitesse de corrosion (V_{corr}).

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.1 et tableau IV.2 et illustrés par la figure IV.5 et figure IV.6 :

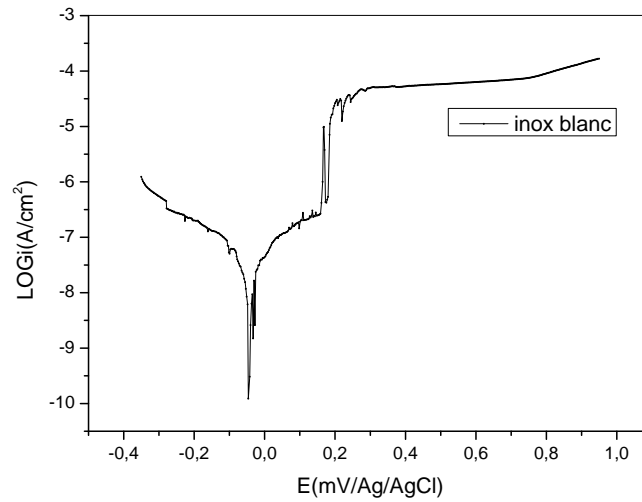


Figure IV.3 : Courbes de polarisation $\text{Log } i = f(E)$ d'acier inox dans NaCl 3%.

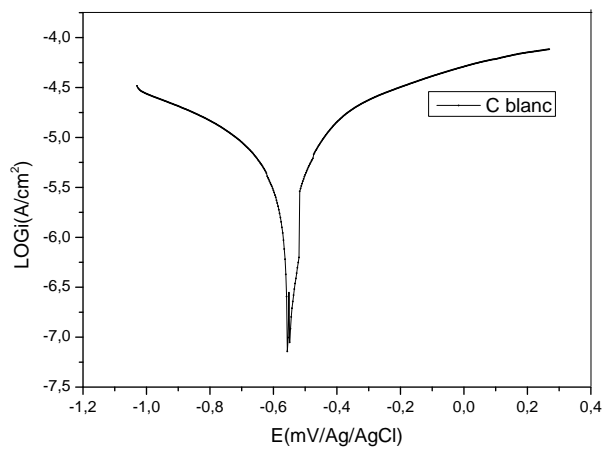


Figure IV.4 : Courbe de polarisation $\text{Log } i = f(E)$ d'acier inox dans NaCl 3%.

Tableau IV.1 : Paramètres électrochimiques de l'acier inoxydable 310 dans NaCl 3%.

| Acier 310 | E_{corr} (mV/Ag/AgCl) | i_{corr} (mA/cm ²) | V_{corr} (mm/an) |
|-----------|--------------------------------|---|---------------------------|
| NaCl 3% | -0,040691 | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | 0,00046777 |

Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques d'acier C 1020 dans NaCl 3%.

| Acier C 1020 | E_{corr} (mV/Ag/AgCl) | i_{corr} (mA/cm ²) | V_{corr} (mm/an) |
|--------------|--------------------------------|---|---------------------------|
| NaCl 3% | -0,55972 | $4,87 \cdot 10^{-6}$ | 0,056652 |

L'allure générale de la courbe de polarisation pour l'acier inoxydable 310 permet de distinguer deux domaines distincts :

- ✓ Domaine cathodique correspond à une réaction de réduction des ions H^+ avec dégagement d'hydrogène.
- ✓ Domaine anodique du à la dissolution du métal, suivi par une passivité.

La présence du domaine de passivation, indique que, l'acier inox est protégé par le film passif formé à la surface du matériau, après cette passivité on observe une allure croissante qui indique la présence d'une oxydation probablement avec un dégagement de l'oxygène.

IV.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

Afin d'étudier le comportement cinétique de l'interface, des mesures d'impédance ont été réalisées sur l'acier inoxydable 310 et l'acier C 1020 d'immersion dans NaCl 3%.

A partir des tests de simulations par logiciel NOVA 2.1.4, nous avons optés pour le circuit équivalent de la figure IV.6, un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour tous les diagrammes a été obtenu en utilisant ces modèles électriques. Les courbes de circuit simulé sont plus proches que les courbes expérimentaux, le circuit représenté dans la figure IV.6 est appelé « circuit de Randles » qui contient :

- Résistance de solution (R_s) : présente loin de l'interface
- Élément à Phase constante (CPE) : présente un établissement de la double couche comme capacité imparfaite.
- Résistance de transfert de charge (R_{tc}) : effectué simultanément (en parallèle) avec CPE

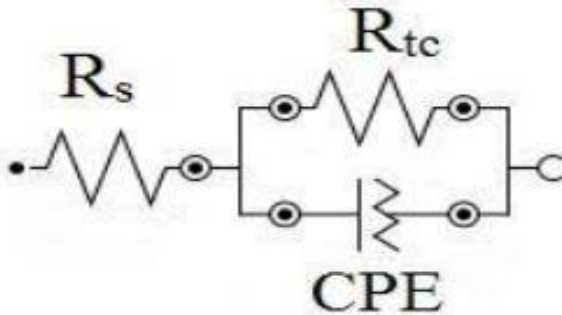


Figure IV.5 : Circuit électrique équivalent modélisant l'interface des échantillons d'acier.

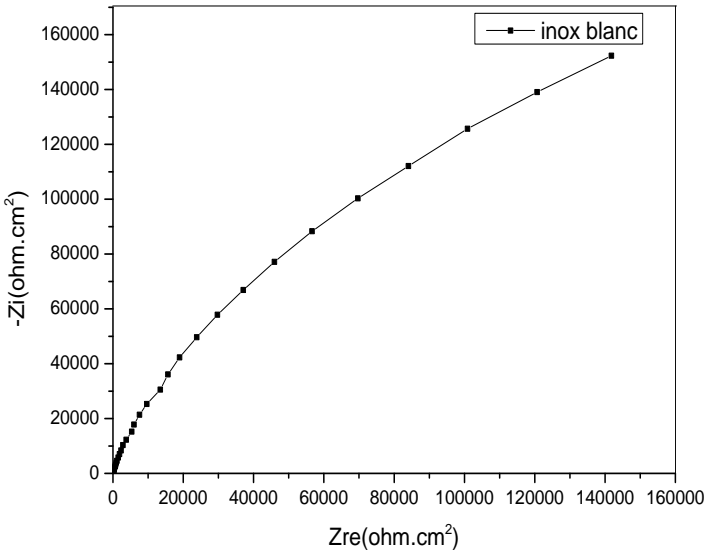


Figure IV.6 : Diagramme d'impédance d'acier inoxydable 316 dans NaCl 3%.

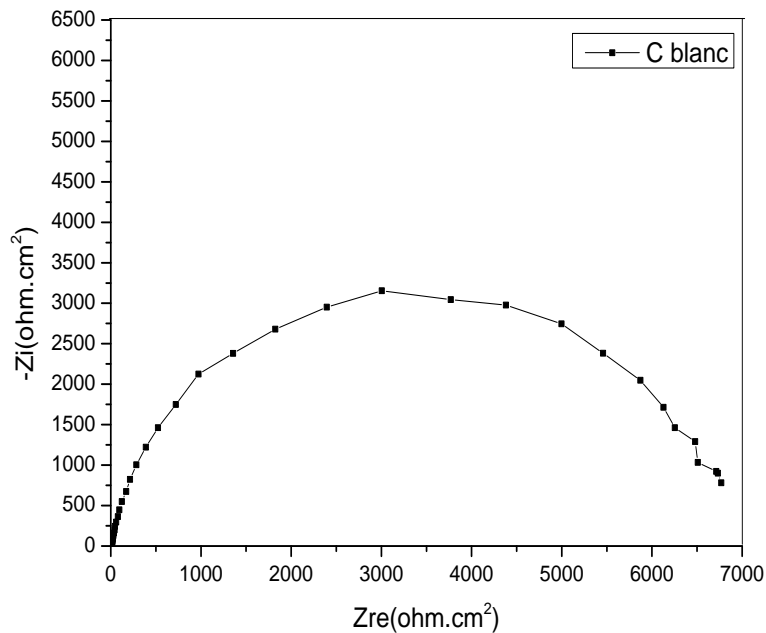


Figure IV.7 : *Diagramme d'impédance d'acier au carbone C1020 dans NaCl 3%.*

Nous observons que la boucle capacitive à haute fréquence d'acier au carbone C 1020 est déformée s'accompagnant d'une augmentation du diamètre de la boucle capacitive aux moyennes fréquences.

D'autre part le diagramme de l'acier inoxydable à blanc relève une boucle capacitive extensive continue avec une augmentation de diamètre de boucle capacitive à haute fréquence (R_{tc}), indique qu'il y a une existence d'un film passif.

IV.3. La variation du potentiel en fonction des paramètres électrochimiques

a- Potentiel-temps

Dans cette partie nous avons étudié l'effet du potentiel imposé à l'interface acier-milieu, pour mettre en évidence plus de points de transformations électrochimiques.

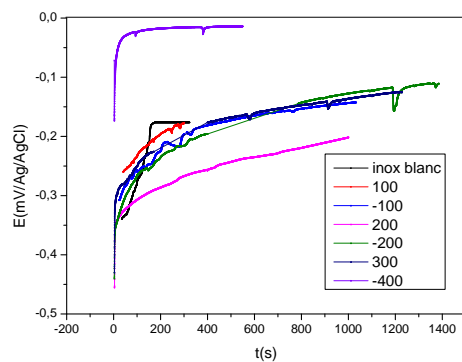


Figure IV.8 : Courbe OCP d'acier inox 310 pour différents valeur de potentiel dans la solution de NaCl 3%.

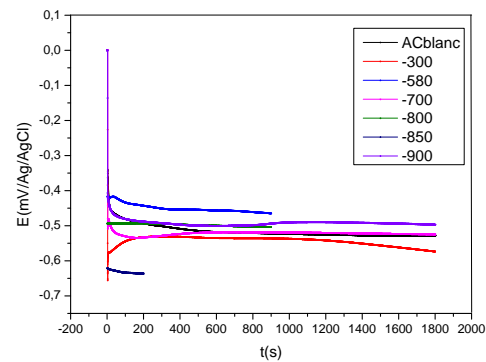


Figure IV.9 : Courbe OCP d'acier C 1020 pour différents valeur de potentiel dans la solution de NaCl 3%.

Le suivi du potentiel libre (OCP) d'acier inoxydable 310 dans NaCl 3% en fonction du potentiel imposé pour plusieurs points, ces valeurs sont associées à différentes régions d'après la courbe de polarisation. Au début on a testé l'OCP à un potentiel libre d'après on a changé les valeurs de potentiel.

La figure IV. 3. montre que les potentiels augmentent de manière positive, ce qui caractérise la construction d'un film passif dès l'immersion dans la solution NaCl 3%. Nous remarquons qu'il y a une meilleure stabilité lorsque nous imposons 200mV/Ag/AgCl.

Pour les potentiels -580, -800, et -900mV/Ag/AgCl (figure IV.4) montrent que le potentiel libre d'acier au carbone C1020 dans NaCl 3% augmente avec l'augmentation du potentiel imposé.

b- L'impédance électrochimique

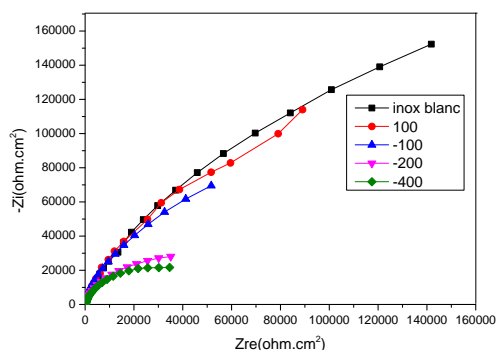


Figure IV.10 : Spectre d'impédance d'acier inox 316 pour différentes valeurs de potentiel dans la solution de NaCl 3%.

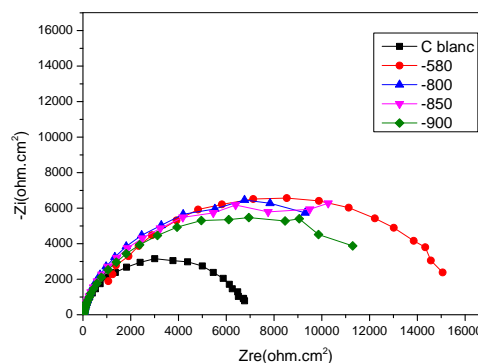


Figure IV.11: Spectre d'impédance d'acier C 1020 pour différentes valeurs de potentiel dans la solution de NaCl 3%.

Ces diagrammes sont constitués d'une seule boucle capacitive à haute fréquence, ce qui indique que la cinétique est contrôlée par la formation d'un film passif, et un processus de transfert de charge.

L'examen de la figure IV.6 montre que l'analogie des boucles, ce qui suggère la similarité des mécanismes de corrosion de l'alliage. Néanmoins, les diamètres des boucles capacitives (taille des spectres d'impédance) augmentent avec l'augmentation du potentiel, indiquant que le comportement des alliages vis-à-vis de la corrosion est influencé par la variation du potentiel.

D'autre part le diagramme d'impédance de l'acier inoxydable 316 montre qu'il y a une diminution de la boucle capacitive, indiquant que la R_{tc} diminue en fonction de la diminution du potentiel imposé.

- **Résistance de polarisation $R_{tc}=F(t)$**

La résistance de polarisation est tirée de la courbe tracée au voisinage de la courbe du potentiel libre obtenue après sa stabilisation.

- **La capacité $CPE=F(t)$**

Nous vous étudie des cette partie la variation des paramètres R_{tc} et CPE en fonction de variation du potentiel imposé dans plusieurs domaines

Tableau IV. 3: Les paramètres électrochimiques déduits par l'ajustement des données expérimentales des spectres d'impédance électrochimique de l'acier AC1020.

| E (mV/Ag/AgCl) | R_{tc} (ohm.cm ²) | CPE (F.cm ² .S ^{a-1}) |
|----------------|---------------------------------|--|
| -580 | 13431 | 0,90336 |
| -800 | 15602 | 0,88524 |
| -850 | 15152 | 0,87966 |
| -900 | 13358 | 0,90654 |

Tableau IV.4 : Les paramètres électrochimiques déduits par l'ajustement des données expérimentales des spectres d'impédance électrochimique de l'acier inoxydable 310.

| E (mV/Ag/AgCl) | R_{tc} (ohm.cm ²) | CPE (F.cm ² .S ^{a-1}) |
|----------------|---------------------------------|--|
| 100 | 3,6604 | 0,80139 |
| -100 | 2,3563 | 0,81904 |
| -200 | 73682 | 0,82101 |
| -400 | 16618 | 0,92875 |

Selon les résultats du tableau IV.3 et tableau IV.4, on remarque que les valeurs de R_{tc} et CPE , on constate une augmentation du potentiel dans le domaine cathodique diminue la valeur de la capacité CPE et augmente la résistance de transfert de charge (R_{tc}).

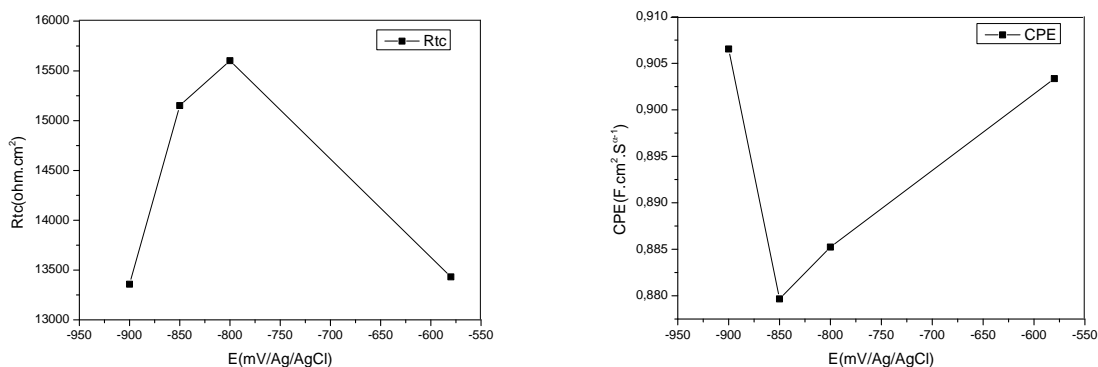


Figure IV.12 : Evolution de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et la capacité de polarisation de l'électrode (CPE) d'acier C1020 pour différents valeur de potentiel dans la solution de NaCl 3%.

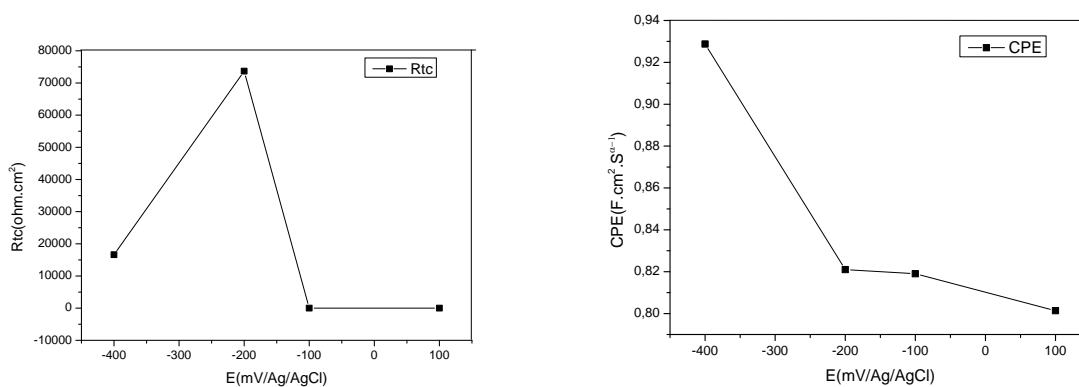
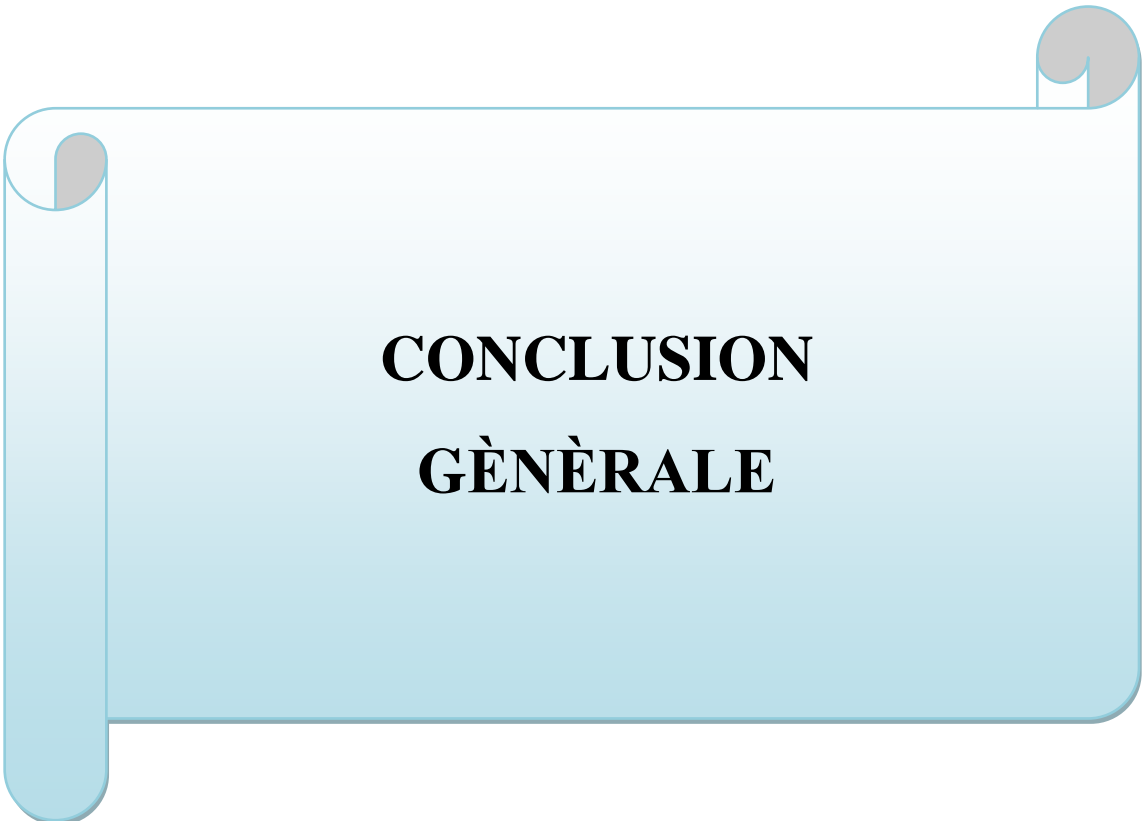


Figure IV.13 : Evolution de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et la capacité de polarisation de l'électrode (CPE) d'acier inox 310 pour différents valeur de potentiel dans la solution de NaCl 3%.

IV.4 Conclusion

D'après les résultats obtenus sur le comportement des aciers inox 310 et au carbone 1020 en milieu NaCl 3% par des méthodes électrochimiques, ont mis en évidence les conclusions suivantes :

- Les pertes au niveau de l'anode et cathode ne sont pas identiques, plus le courant est grand, plus les pertes sont grands et plus la résistance diminue est la corrosion se manifeste.
- L'acier inox est protégé par le film passif formé à la surface dans le domaine anodique, tandis que l'acier au carbone est protégé dans le domaine cathodique.



**CONCLUSION
GÉNÉRALE**

Conclusion générale

Ce travail avait pour but d'étudier le comportement électrochimique d'acier au carbone C1020 et l'acier inox 310 dans un milieu NaCl 3%. Pour atteindre ces objectifs nous avons effectué au niveau du laboratoire à une température ambiante des essais électrochimiques.

Ces essais ont été réalisés au moyen des méthodes électrochimiques stationnaires (traçage des courbes intensité-potentiel $I=f(E)$) et des méthodes électrochimiques non-stationnaires (la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)). Les résultats obtenus nous ont permis de déduire la vitesse de corrosion des aciers ainsi que d'autres paramètres électrochimiques tels que la résistance de polarisation, la densité de courant. Les principales conclusions sont les suivantes :

- ✓ Dans un premier temps, l'étude du comportement électrochimique d'acier inoxydable 310 a révélé que la surface se passive rapidement au contact avec la solution NaCl 3%.
- ✓ Pour l'acier au carbone C1020, l'attaque est observée rapidement sur la surface dès l'immersion dans la solution NaCl 3%.
- ✓ L'effet de la variation du potentiel en fonction des paramètres électrochimiques (temps d'immersion, R_{tc} , et CPE) pour les aciers C1020 et le 310 dans NaCl 3% conduit à constater que l'acier inoxydable 310 présente meilleur comportement anodique par rapport à l'acier au carbone C1020 dans NaCl 3%.