

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université du 20 aout 1953-SKIKDA



Faculté des sciences

Département de chimie

Mémoire de master professionnel

Filière : Chimie-Spécialité : Electrochimie-Corrosion

***Etude structurale et théorique d'un acier
revêtu dans une solution d'extrait de sol et
NaCl 30 g/l***

Présenté par :

Boukabache yousra

Merdaci wassila

Soutenu, le 03/07/2022

Devant le jury :

M ^{me} .BENACHOUR	MCA	Univ.de Skikda	Présidente
M ^{me} DELIMI	MCA	Univ.de Skikda	Rapporteur
M ^{me} .KHANCHOUL	DR	Univ.de Skikda	Examinatrice

Année universitaire : 2021/2022

Remerciement

*Tout d'abord, nous remercions Dieu de nous aider et nous donner
la force et la volonté pour
achever ce modeste travail.*

*Ensuite, nous tenons à exprimer nos plus vifs remerciements notre
encadreur « M^{me} Delimi Amel et Ferkous Hana » pour son
encadrement continu, pour les remarques constructives
qu'il nous a fournies ainsi que pour ses précieux conseils durant
toute la période de notre
travail.*

*On le remercie également pour la confiance qu'il nous a accordée
et pour la grande liberté
d'idées et de travail qu'il nous a donnée.*

*Nous tenons à remercier également les membres des jurys pour
avoir bien voulu évaluer
et juger ce travail.*

*Nous veut aussi adresser nos sincères remerciements à tous les
enseignants de département
de l'informatique qui ont contribué à notre formation.*

*Quelques personnes ont contribué à la réalisation de ce travail et
méritent des
remerciements.*

*Enfin et surtout, nous tenons à remercier vivement toute nos
familles notamment nos
parents, qui nous ont toujours encouragés dans la poursuite de
nos études, ainsi que pour
leur aider, leur soutenir sans oublier.*

Dédicace

Je dédie ce modeste travail le fruit de plusieurs années d'études :

A mon très cher père « Saleh ».

*Malgré les grandes responsabilités que vous assumez dans vos
travaux, vous avez*

*toujours été près de nous, pour nous écouter nous soutenir, nous
suivons nous*

*encourager. Puisse ce travail diminuer v souffrances et vous
porter bonheur.*

A ma très chère mère « Fatima ».

*Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier
comme il se doit. Ton*

*affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes
côtés a toujours été*

ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A ma très chère sœur « Bouchra » et mon très cher frère « Nabil ».

A mes grands-mères « Aicha » et « khadidja ».

A mon oncle « Youssef » et ses filles « Maroua » et « Maram ».

A tous les membres des familles « Merdaci » et « Kedadra ».

À mes très chère amis « Zamali charabia chaima » et «

Laadeyia choumaissa »

« Fisli souad » et « Merabat Khairou »

*A mon binôme, ma copine et ma meilleure amie « Boukabache
yousra » d'être la à mes côtés.*

*Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout
réussite.*

Je vous aime.

Wassila

Dédicace

Je dédie ce modeste travail le fruit de plusieurs années d'études :

A mon très cher père « Mouhamed cherif ».

*Malgré les grandes responsabilités que vous assumez dans vos
travaux, vous avez*

*toujours été près de nous, pour nous écouter nous soutenir, nous
suivons nous*

*encourager. Puisse ce travail diminuer v souffrances et vous
porter bonheur.*

A ma très chère mère « Houria ».

*Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier
comme il se doit. Ton*

*affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes
côtés a toujours été*

ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A ma très chère sœur « Amani » et mon très cher frère « Assil ».

A tous les membres des familles « Boukabache » et « Alidra ».

*À mes très chère amis « Zamali charabia chaima », « Lamri
kaoutar », « Benachour manel », « Merabat Khairou », «
Lakhal zakaria»*

*A mon binôme, ma copine et ma meilleure amie « Merdaci
wassila » d'être là à mes côtés.*

*Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout
réussite.*

Je vous aime.

Yousra

Symboles et abréviations

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité</i>
i	Densité de courant global.	A.m ²
i ₀	Densité de courant de corrosion	A.m ²
α	Coefficient de transfert de charge anodique	mV
β	Coefficient de transfert de charge cathodique	mV
R	Constante des gaz	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ /J.MOL ⁻¹ .K ⁻¹
T	Température	K
F	Constante de Faraday (96485 C.mol ⁻¹)	96485 C.mol ⁻¹
I-E	Les courbes intensités-potentiel	/
RE	l'électrode de travail	/
CE	l'électrode de référence	/
Π	électrode auxiliaire	/
Π_a	la surtension	v
Π_c	surtension anodique	v
E	surtension cathodique	v
E°	potentiel d'équilibre	v
n	la valence (nombre d'électrons échangés).	/
[OX][RED]	les concentrations des espaces oxydantes est réductrices.	M
f	Fréquence	Hz
CEE	Circuit Electrique Equivalent	-
C	Condensateur plan	-
R	Resistance	Ω
L	Inductance	-
W	Pulsation	-
R _s	Resistance d'électrolyte	Ω
C _{dc}	Capacité de double couche	-
R _{pore}	Resistance de pore	Ω
VSI	Vertical scanning interferometry	-
C _f	Capacité de film	-
t	Temps	s
Z(w)	L'impédance	-
Re(Z)	Partie réelle de l'impédance	-
Im(Z)	Partie imaginaire de l'impédance	-
ΔE	Perturbation sinusoïdal	V
ΔI	Courant sinusoïdal	A
EI	Electrode de travail	-
El	Nitrure plasma	-
P	Charge	g

d	Densité	-
HV	Dureté Vickers	Hv
D	Moyenne des diagonales	Mm
MEB	Microscopie électrique à balayage	-
EPMA	Microsonde électronique	-
XCP	Spectroscopie de photoélectron X	-
M	Rupture mécanique	-
	Exposition au brouillard salin ou à une solution saline	-
S	Exposition à une solution saline et polarisation sous	-
D	potentiel cathodique.	-
I	Dégradation du revêtement ou rupture cohésive réelle	-
II	Rupture interfaciale (adhésive)	-
III	Réduction d'oxyde	-

Liste des figures

Figure I.1	Corrosion d'une chaîne en acier	4
Figure I.2	Pile de corrosion électrochimique humide	6
Figure I.3	Pile de corrosion électrochimique sèche	6
Figure I.4	Colonie de bactéries sur un acier inoxydable	8
Figure I.5	Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier	8
Figure I.6	Corrosion localisée d'un acier	
Figure I.7	Corrosion galvanique d'une pièce	9
Figure I.8	Corrosion feuilletant d'une canalisation en alliage d'aluminium véhiculant de l'eau	10
Figure I.9	Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint	11
Figure I.10	Corrosion-érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau	12
Figure I.11	Fissures transgranulaires ramifiées d'un inox	12
Figure I.12	Mécanisme de la piqûre	13
Figure I.13	Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique	16
Figure I.14	Courbe de polarisation $I=f(E)$	16
Figure I.15	Courbe $\log I /f(E)$ et droites de Tafel	17
Figure I.16	Diagramme de Pourbaix	19
Figure I.17	Vitesses de corrosion d'aciers non alliés dans différentes atmosphères selon les normes ISO 9223 et 9224 [36, 37], après 1 et 10 ans d'exposition (d'après [35])	20
Figure I.18	Evaluation de la corrosion en fonction des milieux	22
Figure I.19	Les principaux facteurs de formation des sols	24
Figure I.20	Les types de sol	26
Figure I.21	Evaluation visuelle de la structure du sol	27
Figure I.22	Bac de stockage	28
Figure II-1	Revêtement cathodique (cas du nickel sur l'acier)	38
Figure II-2	Revêtement anodique (cas du zinc sur l'acier)	38
Figure II-3	Décollement cathodique	43

Figure II-4	Le principe de la protection cathodique par les anodes sacrificielles	46
Figure II-5	Le principe de la protection cathodique par courant impose	47
Figure III.1	Photo de Microscope électronique à balayage QUANTA 250	50
Figure III.2	Principe de la mesure de la dureté Vickers	51
Figure III.3	Schéma de mesure de l'impédance	53
Figure III.4	Diagramme de Nyquist pour un circuit RC	55
Figure III.5	Variation du module et de la phase en coordonnées de Bode correspond à une interface métal/solution	56
Figure III.6	Inhomogénéités à la surface de l'acier, observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte	57
Figure III.7	Photographie de dispositif de profilometre optique	58
Figure III.8	Peigne de grattage	60
Figure III.9	Brosse	60
Figure III.10	Une loupe grossissante G.7x	60
Figure III.11	Exposition des Plaques au Brouillard Salin	62
Figure IV.12	La cellule électrochimique	63
Figure IV.13	Imagerie en électron secondaire de la surface de l'acier C52 après attaque « nital ».	65
Figure III.14	Papiers filtres	68
Figure III.15	Filtration	68
Figure III.16	Balance	68
Figure III.17	Série des tamis	69
Figure IV.1	Courbe granulométrique de sol	72
Figure IV.2	3D de la surface de C52 revêtus avants l'immersion	74
Figure IV.3	3D de la surface de C52 revêtus après l'immersion : a)NaCl sans rayure b)Extrait de sol sans rayure ,c)NaCl avec rayure, d) Extrait de sol avec rayure	76

Figure IV.4	La variation de la dureté de l'acier non revêtu avant et après immersion dans NaCl à différentes charges appliquées.	77
Figure IV.5	La variation de la dureté de l'acier revêtu avant et après immersion dans l'extrait de sol à différentes charges appliquées	78
Figure IV.6	La variation de la dureté de l'acier revêtu avant et après immersion dans NaCl à différentes charges appliquées	78
Figure IV.7	Imagerie de la surface revêtu de l'acier C52 avant et après l'immersion	81
Figure IV.8	Potentiel d'abandon avec le temps d'immersion a) extrait de sol 48h et b) NaCl 30 g/l 48h	83
Figure IV.9	Courbe de polarisation (Tafel) de l'acier revêtu dans les solutions (a) extraite de sol, (b) NaCl 30g/l après 48h d'immersion.	84
Figure IV.10	Courbe de polarisation (tafel) de l'acier revêtu dans les solutions (a) extraite de sol, (b) NaCl 30g/l après 48h d'immersion	86
Figure IV.11	Courbe de polarisation potentiostatique (Chargement Cathodique) de l'acier revêtu pendant 1 h dans (a) l'extrait de sol (b) NaCl30 g/l	88
Figure IV.12	Courbe de polarisation potentiostatique (Chargement Cathodique) de l'acier revêtu pendant 1 h dans (a) l'extrait de sol (b) NaCl30 g/l	88
Figure IV.13	diagramme d'impédance a) Extrait de sol, b) NaCl avec et sans rayure	89
Figure IV.14	Graphiques 3D	91
Figure IV.15	Graphiques 3D de HOMO, LUMO et σ -chart.	94
Figure IV.16	Graphique de distribution de l'énergie du mélange	95

Liste des tableaux

Tableau II-1	Les types de revêtement	37
Tableau II-2	Etude sur la délimitation cathodique	43
Tableau II-3	Les avantages et les désavantages du revêtement	44
Tableau III.1	Impédance des composants électriques élémentaires	56
Tableau III.2	Caractéristiques des plaques de témoin	59
Tableau III.3	Normes comparatives	60
Tableau III.4	Plaques revêtus	61
Tableau III.5	Analyse typique de l'acier C52	64
Tableau IV.1	Résultat de l'adhésion de l'acier de revêtement dans les conditions de	73
Tableau IV.2	Paramètres impédance métriques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec nitruration à différent temps de traitement à 30°C et après 48 h d'immersion	
Tableau IV.3	Exposition au brouillard salin durée de 420 h	76
Tableau IV.4	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier revêtu de l'acier revêtu dans les solutions (a) extraite de sol, (b) NaCl 30g/l après 48h d'immersion.	79
Tableau IV.5	Résistance de polarisation, courant de corrosion et potentiel de corrosion pour les échantillons revêtus dans les extraits de sol	85
Tableau IV.6	Descripteurs de réactivité globale	94
Tableau IV.7	Mélange des systèmes en interaction : Les énergies sont en kcal mol ⁻¹	95

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur la corrosion	
I.1. Introduction	4
I.2. Définition de la corrosion	4
I.3. Processus de la corrosion	5
I.3.1. Corrosion humide	5
I.3.2. Corrosion sèche	6
I.3.3. Corrosion bactérienne	7
I.4. les différentes formes de la corrosion	8
I.4.1. Corrosion généralisée ou uniforme	8
I.4.2. Corrosion localisée	9
I.4.3. La corrosion galvanique	9
I.4.4. Corrosion inter granulaire	10
I.4.5. Corrosion caverneuse	10
I.4.6. Corrosion érosion / abrasion / cavitation	11
I.4.7. La corrosion sous contrainte	12
I.4.8. Corrosion-fatigue	12
I.4.9. Corrosion par piqure	13
I.5. Facteurs de corrosion	13
I.5.1. Facteur dépendant du temps	13
I.5.2. Facteurs définissent les conditions	13
I.5.3. Facteurs métallurgiques	14
I.5.4. Facteurs de milieu corrosif	14
I.6. Les aspects électrochimiques de la corrosion	14
I.6.1. Equation de Butler-Vollmer	14
I.6.2. Courbes de polarisation	15
I.6.3. Droites de tafel	17
Les aspects thermodynamiques de la corrosion	19
I.7.1. Diagramme E-pH	19
I.7.2. Calcul du potentiel d'électrode à l'équilibre	20

I.8.Milieux corrosifs	21
I.8.1.Corrosion atmosphérique	21
I.8.1.1.Types d'atmosphères	21
I.8.1.2.Influence des espèces corrosives	22
I.8.1.3.Effets des précipitations	23
I.8.2.Corrosion par l'eau	24
I.8.3.Corrosions par les sols	24
I.9.La Définition d'un sol	25
I.9.1.Les Compositions	25
I.9.2.Les propriétés d'un sol	26
I.9.3.La structure d'un sol	26
I.9.4.Description de la structure d'un sol	27
I.10.Définition d'un bac de stockage	29
I.10.1.Equipements des bacs	29
I.10.2.Accessoire des bacs	30
I.10.2.1.Accessoires de lutte contre la surpression	30
I.10.2.2.Accessoires de lutte contre l'incendie	30
I.10.2.3.Accessoires de mesure de niveau de produits	30
I.10.2.4.Accessoires de visite et nettoyage	30
I.10.2.5.Accessoires de réchauffage	30
I.10.3.Matériaux	31
I.10.4.Dossier de suivi individuel	31
I.10.5.Mécanismes de dégradation et de défaillance	31
I.11.La corrosion	32
I.11.1.La corrosion interne peut résulter de	32
I.11.2.La corrosion externe peut résulter de	32
I.12.Les différents types de corrosion	33
I.13.Conclusion	33

Chapitre II : Les revêtements

II. 1. Introduction	35
II. 2. Définition	35
II. 3. Choix de revêtement	35
II. 3. 1. Les types de revêtement	36

II. 3. 1.1. Revêtements métalliques	36
II. 3. 1.2. Revêtements non métalliques	37
. II. 4. Défaillance des revêtements	39
II. 4. 1. Formation de cloque	39
II. 4. 1. 1. Formation de cloques par augmentation de volume du revêtement	39
II. 4. 1. 2. Formation des cloques dues à des inclusions de gaz	40
II. 4. 1. 3. Formation de cloques électroosmotiques	40
II. 4. 1. 4. Formation de cloques osmotiques	40
II. 4. 2. Délamination cathodique	40
II. 4. 2. 1. Le mécanisme de la délamination cathodique	40
II. 4. 3. Vieillissement peinture	41
II. 4. 4. Décollement cathodique	41
II. 4. 5. Les endommagements mécaniques selon les défauts de la préparation de la surface	42
II. 5. Les avantages et les inconvénients de revêtements	43
II. 6. Inhibiteurs de corrosion	44
II. 6. 1. Domaine d'application	44
II. 7. La protection cathodique	44
II. 7. 1. Potentiel de protection	44
II. 7. 2. Courant de protection	45
II. 7. 3. Les techniques de la protection cathodique	45
II. 7. 3. 1. Protection par anode sacrificielle	45
II. 7. 3. 2. protection par courant imposée	46
II. 8. La protection anodique	46
II. 8. Conclusion	47
Chapitre III : matérielles et méthodes expérimentaux	
III. 1. Introduction	49
III.2. Techniques de caractérisation structurale	49

III.2. 1. Le Microscope Electronique à Balayage(MEB)	49
III. 3.Méthode d'évaluation des propriétés mécaniques : la micro dureté Vickers	50
III.3.1. Principe	50
III. 4.Techniques électrochimiques	52
III. 4. 1. Cellules électrochimiques	52
III. 4. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	53
III. 4. 2. 1.Définition et principe	53
III. 4. 2. 2.Représentation complexe de l'impédance	54
III. 4. 2. 3.La décomposition de l'impédance en élément électriques simples et Recherche d'un circuit électrique équivalent	56
III. 5.Profilometre optique	57
III. 6.Modes opératoire des essais	59
III. 6.1.Test d'adhérence	59
III.6.2.But des essais	59
III.6.3.Caractéristiques des plaques de témoin	59
III.6.3.1.Conditions	59
III.6.4.Test de brouillard salin	61
III.6.4.1.Caractéristiques des plaques témoins	61
III.6.4.2.L'étuve au brouillard salin	61
III.6.4.3.Conditions appliquées	62
III.7.Conditions et techniques expérimentales	62
III.7.1.Dispositif expérimental	62
III.7.2 .Cellule électrochimique	63
III.7.2 .1.Electrodes	63
III.7.3.Matériau utilisé	64
III.7.4.Préparation des échantillons de travail	66
III.7.4.1.Plaques d'aciers XC 38	66
III.7.4.2.Sablage	66
III.7.4.3.Matériel d'application de la peinture	66
III.8. Milieux d'essais	67

III.9. Tests électrochimiques	67
III.9. 1. Tests	67
III.9. 1.1. Conditions générales	67
III.10. Préparation des échantillons de sol	67
III.10.1. Préparation de l'extrait de sol	67
III.10.2. Détermination des caractéristiques de l'échantillon de sol étudié	68
III.10.2.1. Détermination de l'Humidité du sol	68
III.10.2.2. Détermination de Ph et de la conductivité de sol	69
III.10.2.3. Granulométrie	69
III.11. Conclusion	70
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV. Résultats et discussions	72
IV.1. Etude structurale	72
IV.1.1. Courbe granulométrique de sol bac de stockage	72
IV.1. Résultat de l'adhésion	72
IV.1.2. Rugosité surfacique	74
IV.1.2.1. La 3D profil mètre	74
IV.1.2.2. La micro dureté	77
IV.1.3. Etude du vieillissement des revêtements organiques par brouillard salin	79
IV.1.2.1. Observation de l'état de surface par le microscope optique après vieillissement prolongé	80
IV.2. Etude électrochimique	82
IV.2.1. Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion	82
IV.2.1.1. courbes de polarisation potentiodynamique	84
IV.2.2. Résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion	86

IV.2.3.Chargement Cathodique (courbes de polarisation potentiostatique)	87
IV.2.4. Diagramme d'impédance électrochimique	89
IV.3.La partie théorique	90
IV.3.1. Étude théorique	90
IV.3.1.1. Calculs de chimie quantique	90
IV.3.1.2.Étude DFT	92
IV.3.1.3. Etude des mélanges	94

Introduction générale

Les agressions dues à l'usure ou à la corrosion constituent un problème récurrent en ingénierie. Il en résulte une modification du matériau et en particulier de ses propriétés fonctionnelles mécaniques, électriques, optiques, esthétiques ou autres. En général, l'endommagement causé en service peut être atténué voire évité par l'emploi de matériaux plus résistants [1].

En matière de protection de l'acier contre la corrosion, plusieurs démarches sont possibles: changer l'environnement chimique et les conditions d'utilisation, changer l'acier ou encore modifier ses propriétés. Les deux premières options nécessitent la révision complète d'un ensemble conceptuel et peuvent donc engendrer de nouvelles difficultés et des coûts supplémentaires. La troisième approche, qui consiste à modifier les propriétés superficielles de l'acier, est la solution la plus simple à mettre en œuvre, car elle vise à adapter l'acier aux différentes contraintes de son environnement et nécessite donc un investissement moins important [2] .

L'application d'un revêtement sur un substrat métallique permet d'éviter tout contact entre le métal et l'agent corrosif. Ce revêtement doit au moins garder les caractéristiques fonctionnelles intéressantes que possède d'origine le substrat, voire les accroître. Le choix d'un revêtement demeure toutefois complexe au regard des nouvelles contraintes environnementales. Une directive européenne en vigueur depuis 2007 interdit par exemple toute utilisation du chrome hexavalent employé encore à l'heure actuelle pour certains dépôts. De nombreuses recherches sont ainsi en cours pour trouver une alternative aux couches de conversion de chromates pour la protection anti-corrosion [3].

Ce mémoire s'inscrit dans ce contexte destiné à étudier le caractère anti corrosion des revêtements. Ce dernier est déposé en couches, généralement associé à une forte résistivité et une inertie électrochimique. Les revêtements ainsi obtenus devront combiner diverses propriétés spécifiques selon les applications visées tout en associant une résistance vis-à-vis de la corrosion [4].

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres.

- Le premier chapitre est consacré à une présentation générale relative aux revêtements organiques et amorphes, et plus particulièrement aux propriétés et caractéristiques des revêtements à base de silicium, il y est fait un état des lieux de la recherche et de la bibliographie dans ce domaine.
- Le deuxième chapitre décrit le

Les différentes conditions expérimentales utilisées sont également exposées ainsi que les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation des surfaces mises en œuvre.

- Dans le troisième chapitre, nous présentons
- Le quatrième chapitre présente une étude sur le phénomène de délaminage cathodique des revêtements organiques.



CHAPITRE I

***GENERALITE SUR LA
CORROSION***

I. Etude bibliographique

I.1. Introduction

La corrosion est un grand problème mondial qui touche beaucoup de secteurs, plus particulièrement l'industrie. Réduire l'impact économique de ce flux exige de réduire les pertes matérielles dues à la corrosion des équipements métalliques (réservoir ou machine), Des structures marines (les bateaux, les ponts, les conduites).

Elle peut aussi compromettre la sécurité des fonctionnements d'un équipement en causant des pannes dans les conduites de pression, les bouilleurs, les composants d'avion, Etc. Par ailleurs, la perte de métal par corrosion constitue non seulement un gaspillage de métal mais aussi de l'énergie, de l'eau et de l'effort humain qui ont été utilisés [5].

I.2. Définition de la corrosion

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés. La corrosion désigne l'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, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. La corrosion représente donc tout processus de dégradation des matériaux métalliques, ou de leurs propriétés, par suite d'une réaction avec le milieu environnement [6].



Figure I.1 *corrosion d'une chaîne en acier*

I.3. Processus de la corrosion

La corrosion est un processus électrochimique qui se produit habituellement par le couplage de deux demi-réactions électrochimiques.

Une demi-réaction électrochimique est une réaction dans laquelle les électrons apparaissent sur une cote ou l'autre de cette réaction. Si les électrons sont des produits, alors la réaction est une réaction d'oxydation et si les électrons sont des réactifs, alors la réaction est une réaction de réduction [7].

➤ **Réaction anodique**

➤ C'est une réaction d'oxydation qui décrit la perte de matière.

➤ **Réaction cathodique**

➤ La réaction d'oxydation est couplée une réaction de réduction, illustrée par la réduction des ions hydrogènes pour former de l'hydrogène gazeux.

I.3.1. Corrosion humide

La corrosion humide est la plus rencontrée dans l'industrie du gaz et du pétrole ainsi que dans l'industrie pétrochimique. Elle est responsable de la dégradation des structures métalliques en contact avec tout milieu susceptible de contenir de l'eau, milieu complexe contenant quantité d'espèces chimiques dissoutes ou en suspension, mais aussi avec les sols qui contiennent tous plus ou moins d'humidité, et encore avec les gaz amenant des condensations d'eau. Cet environnement c'est aussi la plupart des milieux industriels liquides.

La corrosion humide fonctionne comme une pile électrochimique et doit donc réunir simultanément quatre facteurs pour pouvoir se déclencher [7] :

➤ **Une anode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction d'oxydation entraînant une dissolution de cette partie sous forme de cations positifs dans le milieu aqueux.

➤ **Une cathode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction de réduction d'une espèce contenue dans l'électrolyte (dégagement d'hydrogène par réduction d'ions H^+ , formation d'eau par réduction de l'oxygène en milieu acide, formation d'ions OH^- par réduction de l'oxygène en milieu basique, dépôt d'un métal par réduction d'un de ses cations...)

➤ **Un conducteur électrique** : qui puisse véhiculer les électrons libérés à l'anode vers la cathode. Ce rôle est assuré par le métal lui-même.

- **Un conducteur ionique** : qui puisse permettre la migration des cations libérés à l'anode vers les anions libérés à la cathode pour assurer la neutralité électrique et fermer le circuit électrique. Ce rôle est joué par le milieu électrolytique lui-même.

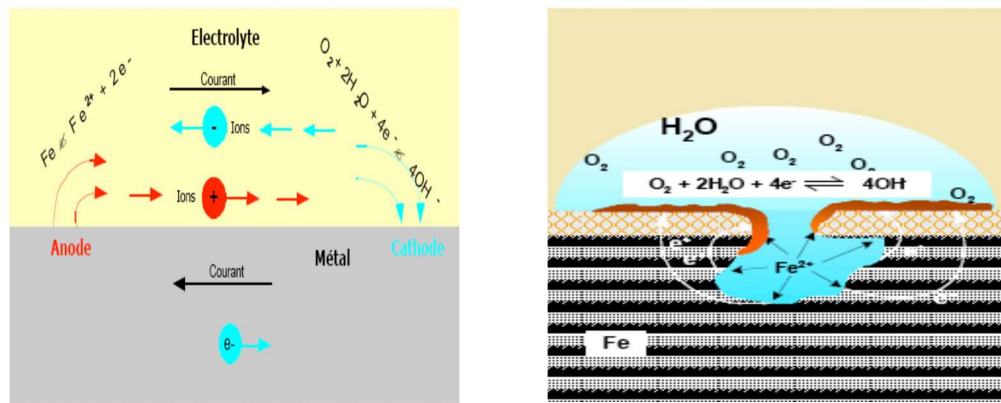


Figure I.2 Pile de corrosion électrochimique humide.

I.3.2. Corrosion sèche

La corrosion sèche se rencontre surtout dans les fours, chaudières et turbines à gaz. Comme c'est déjà mentionné elle est aussi de caractère électrochimique et doit donc réunir les mêmes facteurs. La seule différence réside dans le fait que le conducteur électronique et le conducteur ionique sont remplacés par la couche d'oxyde formé à la surface du métal comme le montre la figure ci-dessous [7]:

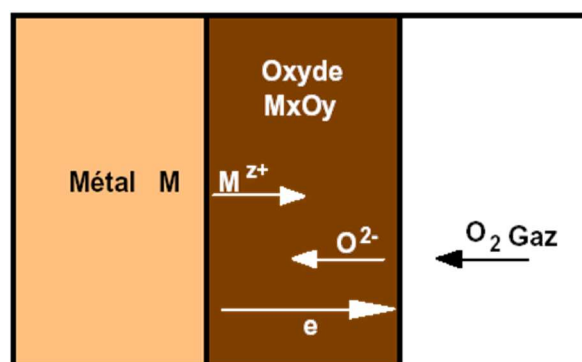


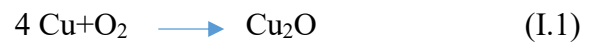
Figure I.3 Pile de corrosion électrochimique sèche.

Le métal s'oxyde à l'interface métal-oxyde et les cations diffusent vers l'extérieur du film. A la surface extérieure l'oxygène se réduit en anions O^{2-} qui diffusent vers l'interface métal-oxyde. Les électrons libérés à cette interface

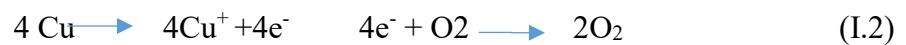
doivent traverser la couche d'oxyde avant de réagir avec l'oxygène externe. La surface extérieure du film joue donc le rôle de cathode et l'interface métal-oxyde celui d'anode. L'oxyde est ici simultanément électrolyte et conducteur électronique.

Il s'agit donc d'un phénomène d'oxydoréduction au cours duquel il y a transfert d'électrons. Le métal, réducteur, fournit les électrons qu'accepte l'oxydant (ici l'oxygène).

Exemple :



Ces deux réactions se décomposent de la manière suivante :



I.3.3. Corrosion bactérienne

La biocorrosion, appelée encore corrosion bactérienne, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un **biofilm**.

La présence de microorganismes est susceptible de modifier l'une de ces réactions cathodiques ou anodiques, et par là même d'accélérer la corrosion du matériau. L'action des bactéries est donc ici purement électrochimique, et ne correspond pas à une nouvelle forme de corrosion mais à la modification de la cinétique d'une corrosion existante ou à l'apparition d'une corrosion par la modification des conditions de fonctionnement du système.

Parmi les actions possibles des microorganismes, on distingue [7] :

- La production de composés corrosifs (métabolites) : de nombreuses bactéries peuvent produire des métabolites qui s'avèrent corrosifs pour les matériaux métalliques. Par exemple, certaines bactéries génèrent de l'acide sulfurique à partir des sulfures ;
- La formation de dépôts à la surface des matériaux : les microorganismes peuvent parfois former des dépôts denses, en eau de mer en particulier, susceptibles de conduire à l'apparition d'une corrosion par crevasse, notamment sur les aciers inoxydables ;

- La modification de revêtements protecteurs : certaines bactéries peuvent utiliser ces produits dans leur métabolisme, et ainsi les détruire.
- La stimulation directe des réactions anodiques ou cathodiques : il s'agit dans ce cas de l'utilisation par les bactéries des produits de la réaction anodique (ions M^{z+}) ou de la réaction cathodique (H_2 par exemple)

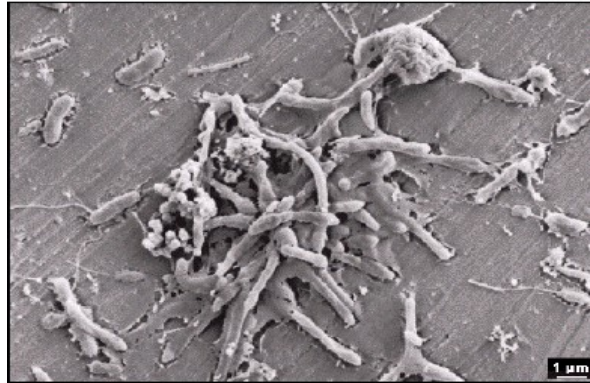


Figure I.3 Colonie de bactéries sur un acier inoxydable.

I.4. les différentes formes de la corrosion :

I.4.1. Corrosion généralisée ou uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement) [8].



Figure I.4 Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier.

I.4.2. Corrosion localisée

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

Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement

défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [9].



Figure I.5 *Corrosion localisée d'un acier.*

I.4.3. La corrosion galvanique

C'est 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. Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [10].



Figure I.6 *Corrosion galvanique d'une pièce.*

I.4.4. Corrosion inter granulaire

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. Par exemple, de petites quantités de fer dans l'aluminium (métal dans lequel la

solubilité du fer est faible), vont ségréger au niveau des joints de grains et peuvent provoquer la corrosion intergranulaire (La corrosion feuilletant des alliages d'aluminium laminés se développe dans la plupart des cas de façon inter granulaire). Mais l'exemple le plus important est lié à la déchromisation aux joints de grains des aciers inoxydables [11].



Figure I.8 *Corrosion feuilletant d'une canalisation en alliage d'aluminium véhiculant de l'eau.*

I.4.5. Corrosion caverneuse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière, le tartre, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, ...). La corrosion caverneuse se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film passif, car ces films sont instables en présence de concentrations élevées en Cl^- et H^+ .

Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité [12].



Figure I.9 *Corrosion cavernuse d'un acier allié sous un joint*

I.4.6. Corrosion érosion / abrasion / cavitation

Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. L'aspect mécanique du mouvement est important et les phénomènes de frottement et d'usure peuvent intervenir. On a apparition de sillons, vallées, surfaces ondulées, trous..., ayant un aspect directionnel caractérisé (queue de comète, sabot d'un cheval...). La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb...) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables).

Les phénomènes de turbulence peuvent détruire les films protecteurs et entraîner des vitesses de corrosion très élevées sur des matériaux, par ailleurs, très résistants en conditions statiques. Les moyens pour réduire cette corrosion sont de choisir un matériau plus résistant, d'adapter le dessin de l'installation ou encore d'agir sur le milieu (teneur en oxygène, température, inhibiteurs, etc.) [13].



Figure I.10 *Corrosion-érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau.*

I.4.7. Corrosion sous contrainte

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

En général la contrainte mécanique est incapable à elle seule de rompre le matériau et le milieu est souvent peu ou pas agressif. Les actions simultanées de contraintes et d'un milieu corrosif produisent des fissurations dans un métal. Les fissures sont inter granulaires ou trans granulaires et se présentent souvent sous forme ramifiée [14].



Figure I.11 *Fissures transgranulaires ramifiées d'un inox.*

I.4.8. Corrosion-fatigue

La corrosion-fatigue se distingue de la CSC par le fait que les contraintes appliquées ne sont plus statiques, mais cycliques (efforts périodiques alternés). La teneur en oxygène du milieu, sa température, son acidité, sa composition ont une grande influence sur la sensibilité d'un matériau à ce mode de corrosion. Quoiqu'il n'y ait pas de relation directe entre la sensibilité à ce type de corrosion et les caractéristiques mécaniques du matériau, les alliages à haute résistance mécanique sont souvent les plus sensibles. La corrosion-fatigue peut être éliminée ou réduite en diminuant les contraintes, soit par un recuit de détente, soit en modifiant la conception de l'appareil, soit enfin par des traitements mécaniques comme le grenailage (ou microbillage) qui introduisent des contraintes superficielles de compression [15].

I.4.9. Corrosion par piqure

C'est une forme de corrosion qui se produit par certains anions, notamment les ions chlorures, sur les métaux dit « passivables » (aluminium, chrome, cobalt, cuivre, acier inoxydable, acier dans le béton, etc.) qui sont protégés par un film d'oxyde passif. Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse, l'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne [16].

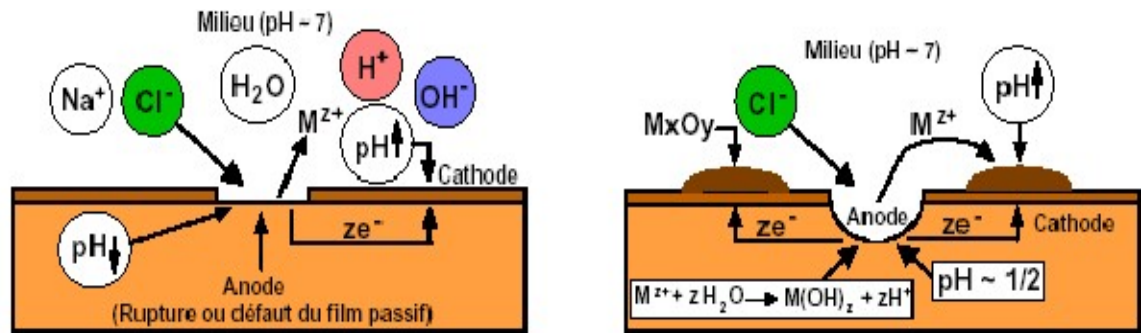


Figure I.12 Mécanisme de la piqûre

I.5. Facteurs de corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux [17] :

I.5.1. Facteur dépendant du temps

- -Tensions mécaniques
- -Modification des revêtements protecteurs
- -vieillessement

I.5.2. Facteurs définissent les conditions

- Etat de surface
- Forme des pièces
- Emploi d'inhibiteur
- Procédés d'assemblage

I.5.3. Facteurs métallurgiques

- Composition de l'alliage
- Procédés d'élaboration
- Impuretés
- Traitement thermique
- -Traitement mécanique

I.5.4. Facteurs de milieu corrosif

- Concentration du réactif
- Teneur en oxygène
- PH du milieu
- Température
- Pression

I.6. Les aspects électrochimiques de la corrosion

I.6.1. Equation de buttler-volmer

Loi fondamentale de la cinétique électrochimique. La loi de Nernst nous a permis de relier l'évolution du système à la différence de potentiel entre les deux couples et de définir le potentiel d'équilibre de l'électrode. Lorsqu'un courant circule dans la cellule galvanique, le système est nécessairement hors équilibre. La vitesse des réactions électrochimiques est reliée au courant i et une réaction ne peut se produire que dans un domaine de potentiel. On peut donc relier le courant (paramètre cinétique) et le potentiel (paramètre thermodynamique).

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique/solution. On peut donc l'évaluer à partir de la densité de courant et des cinétiques de chacune des réactions anodiques et cathodiques. La vitesse globale dépend de la cinétique de l'étape la plus lente qui contrôle l'ensemble du processus [18].

Soit la réaction $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ (I.3)

Le courant électrique i traversant l'interface électrochimique dépend de la vitesse du processus et s'exprime :

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (\text{I.4})$$

Cette équation est appelée équation générale de Butler-Volmer. Elle démontre le lien existant entre le courant de la cellule et le potentiel du système.

D'où :

i : Densité de courant global.

i_0 : Densité de courant de corrosion,

α : Coefficient de transfert de charge anodique,

β : Coefficient de transfert de charge cathodique,

R : Constante des gaz, (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹),

T : Température (K),

n : Nombre d'électrons échangés,

F : Constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹)

I.6.2. Courbes de polarisation

Les courbes intensités-potentiel (I-E) représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel, représentée par une courbe $I = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode (Figure I-13).

Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail (WE) et l'électrode de référence (RE) et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail et la contre électrode (CE) (ou électrode auxiliaire) (Figure I.13).

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence. 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 (I_{cor}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion [19].

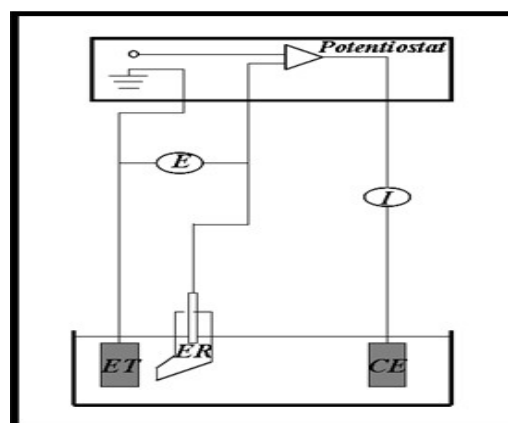


Figure I.13 Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode.

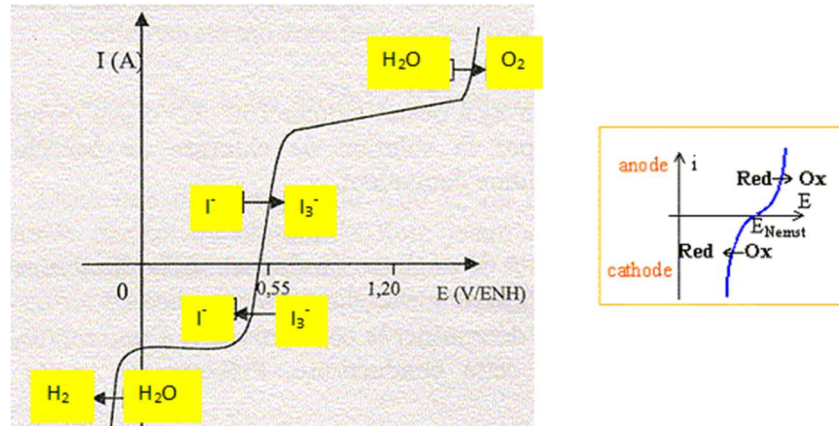


Figure I.14 *Courbe de polarisation $I=f(E)$.*

Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. La détermination de la vitesse de corrosion à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique régissant le processus électrochimique interfacial. On distingue trois principaux types de cinétique :

- **Cinétique d'activation** (ou transfert de charges) : dans ce cas on obtient une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré $E = \text{blog}i + a$ (loi de Tafel). L'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel de corrosion fournit le courant de corrosion (figure III.8.a). La densité de courant de corrosion n'est pas affectée par la rotation de l'électrode de travail.
- **Cinétique de diffusion** (ou transfert de la matière) : les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L . La vitesse de corrosion égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode (Figure III.8.b).
- **Cinétique mixte** : grâce à une correction de diffusion à l'aide de la formule :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I^*} + \frac{1}{I_L} \quad (\text{I.5})$$

Où I est le courant mesuré, correspond au processus mixte, I^* : le courant corrigé de la diffusion et I_L : le courant du palier de diffusion. On obtient une

relation linéaire de type de Tafel et I_{corr} est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure (Figure III.8.c).

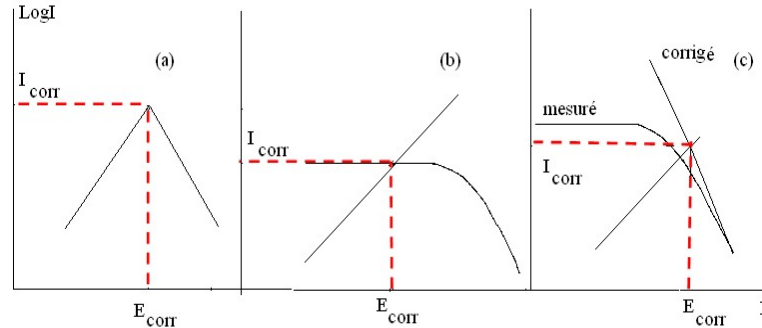


Figure I.15 Représentation schématique des courbes intensité-potential caractéristiques d'une cinétique : d'activation (a), sous contrôle diffusionnel (b) sous contrôle mixte (c).

I.6.3. Droites de Tafel :

Lorsque la surtension (η) appliquée est suffisamment élevée, la réaction anodique ou la réaction cathodique devient négligeable l'une devant l'autre [20].

Pour une surtension anodique η_a , on a :

$$i = IA = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}\right). \quad (I.6)$$

Pour une surtension cathodique η_c on a :

$$i = i_c = i_0 \exp\left(-\frac{\beta n F \eta_c}{RT}\right). \quad (I.7)$$

Dans ces relations, on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \quad (I.8)$$

$$\beta_c = \frac{RT}{\beta n F} \quad (I.9)$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \frac{i_a}{i_0} \quad (I.10)$$

Et :

$$\eta_c = \beta_c \ln \frac{i_c}{i_0} \quad (I.11)$$

Ainsi, le traitement de l'équation de Butler-Volmer aux surtensions élevées nous donne :

Pour la branche anodique :

$$\ln(i_a) = \ln(i_0) + \frac{1}{\beta_a} \eta_a \quad (I.12)$$

Et pour la branche cathodique :

$$\ln(i_c) = \ln(i_0) - \frac{1}{\beta_c} \eta_c \quad (I.13)$$

Ces relations sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer. Les équations de Tafel permettent de tracer les droites de Tafel $\log(i)=f(E)$ et d'en déduire les paramètres cinétiques de notre réaction.

L'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne le courant de corrosion i_{corr} (A.cm⁻²).

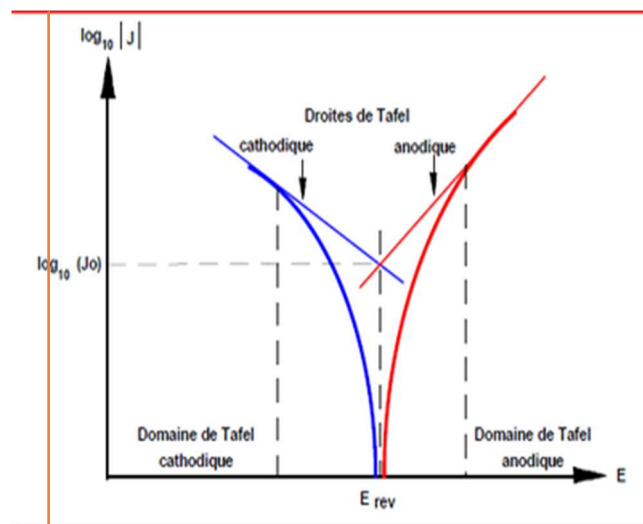


Figure I.16 courbe $\log |I|=f(E)$ et droites de Tafel.

I.7. Les aspects thermodynamiques de la corrosion :

I.7.1. Diagramme E-pH

Le professeur Pourbaix a établi pour nombreux métaux des diagrammes basés sur les tentions d'équilibre des réactions électrochimiques en fonction du pH de la solution. Ces diagrammes indiquent les limites thermodynamiques de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et aux produits de réaction, en fonction du pH et de la tension. Ces diagrammes, sont établis

généralement à 25°C. En générale, les diagrammes de Pourbaix sont constitués de plusieurs domaines de trois états possibles [21] :

- Corrosion : s'il existe un produit de corrosion soluble. Pourbaix a fixé comme limite inférieure la concentration de 10^{-6} M à partir de laquelle on peut considérer qu'il y a corrosion du métal. Sur la plupart de ces diagrammes les seuils supérieurs de concentration : 10^5 , 10^{-4} , 10^{-3} M, sont aussi indiqués ;
- Passivation : si le métal peut se recouvrir d'un oxyde ou hydroxyde insoluble ;
- Immunité : s'il est dans des conditions pour lesquelles il ne peut pas être corrodé (la concentration des ions M^{n+} est $< 10^{-6}$ M).

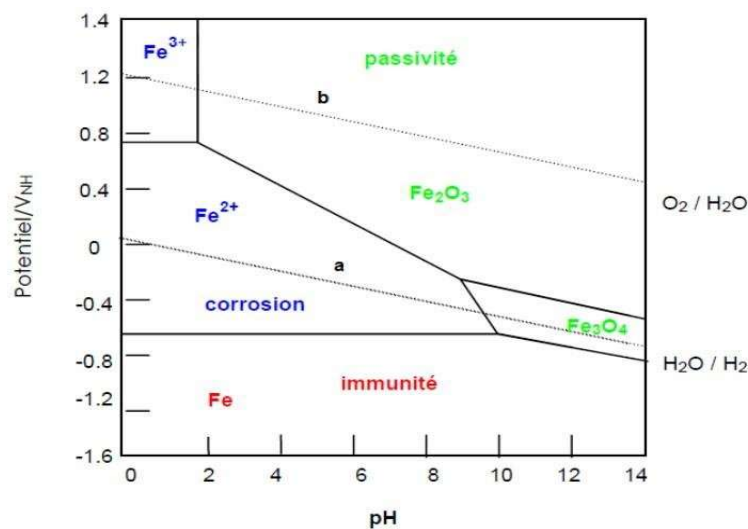


Figure I.17 *diagramme de Pourbaix.*

I.7.2. Calcul du potentielle d'électrode à l'équilibre (équation de Nernst)

Considérons maintenant un système dans laquelle une réaction d'oxydoréduction se déroule au voisinage d'une électrode. La réaction redox est symbolisée par l'équilibre suivant [22] :



Le potentiel d'équilibre d'une électrode E_{eq} est donné par la loi de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[OX]}{[RED]} \quad (I.15)$$

C'est l'équation générale de Nernst pour un système redox en équilibre avec :

E : potentiel d'équilibre ou réversible relatif au couple OX/RED en (v).

E° : potentiel standard associé en (v).

R : constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.MOL}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

T : température absolue(K).

F : constante de faraday (96500C).

n : la valence (nombre d'électrons échanges).

[OX][RED] : les concentrations des espaces oxydantes est réductrices.

La corrosion d'un métal ne peut pas avoir si le potentiel de la surface du métal E est inférieur au potentiel d'équilibre du processus d'oxydation E_{eq} . Le métal n'a aucune tendance à passer à la forme d'oxyde si $E \leq E_{eq}$.

I.8.Milieus corrosifs

I.8.1.Corrosion atmosphérique

Facteurs climatologiques : température, ensoleillement, vents, précipitations, humidité relative. Facteurs d'agressivité : gaz sulfureux (SO_2), gaz carbonique (CO_2), chlorures (bord de mer) [23].

I.8.1.1.Types d'atmosphères

La vitesse de corrosion dépend de l'atmosphère d'exposition des objets étudiés. On constate généralement que les objets exposés en milieu industriel se corrodent beaucoup plus rapidement que ceux situés en milieu urbain, ceux-ci étant eux-mêmes plus altérés que des objets exposés en milieu rural. Ces variations sont dues aux polluants atmosphériques présents en plus ou moins grandes quantités dans les différents milieux [33, 35-37]. Quatre grands types d'atmosphères sont généralement distingués [24] :

- Les atmosphères rurales ne contiennent pas ou peu de polluants gazeux ou dissouts, mais plutôt des particules d'origine végétale ou minérale. L'oxygène dissout dans l'eau est en général le principal agent de corrosion.
- Les atmosphères urbaines caractérisent des zones présentant peu d'activités industrielles. Par rapport aux atmosphères rurales, de faibles quantités de SO_2 ainsi que des oxydes d'azote sont présents.
- Les atmosphères industrielles se rencontrent dans des zones à forte activité industrielle et présentent de fortes teneurs en SO_2 , en chlorures (chlorures de méthyle, chlorofluorocarbones CFC, acide chlorhydrique, etc.), ou encore particules de métaux lourds.

- Les atmosphères marines sont caractérisées par des particules de chlorures solides.
- Graedel et Frankenthal ne dénombrent pas moins de 14 polluants impliqués dans les processus de corrosion atmosphérique de divers métaux, soit par un processus de dissolution dans l'eau, soit par adsorption ou dépôt à la surface des objets. Leurs natures et leurs effets sont détaillés dans le paragraphe suivant.

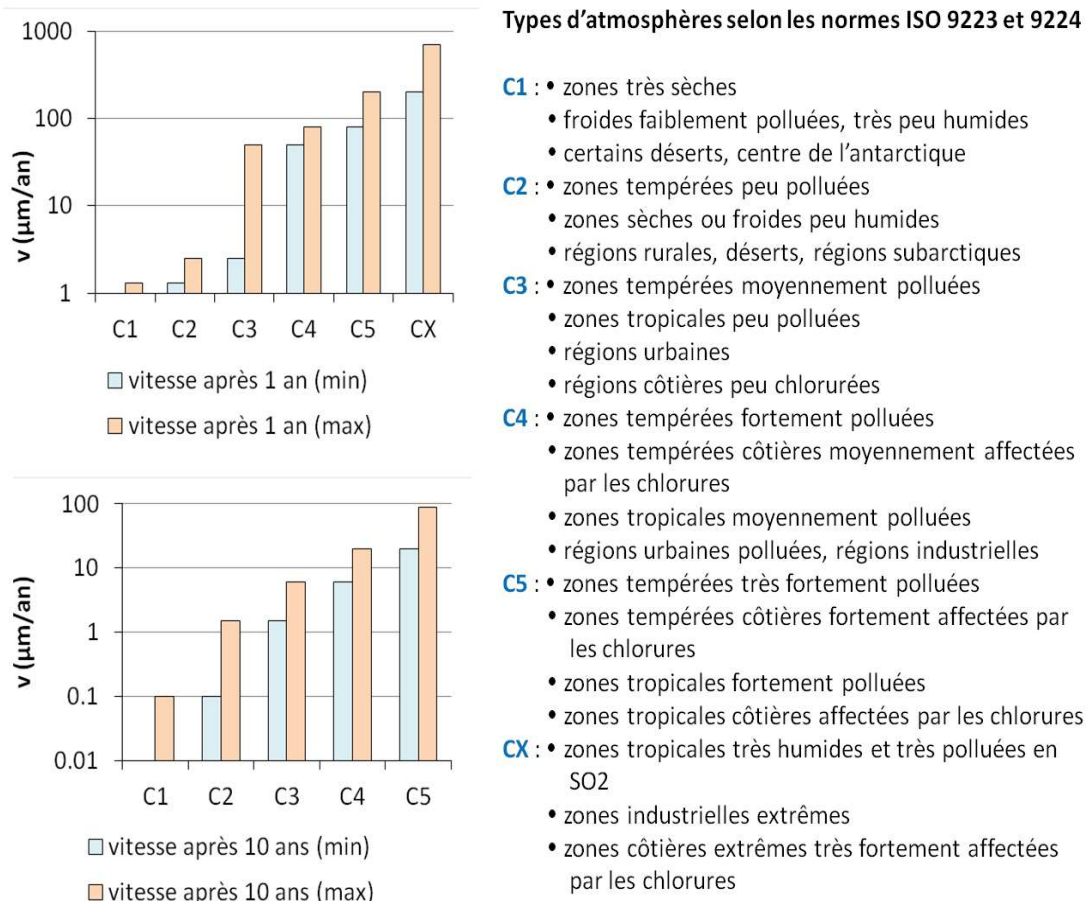


Figure I.18 Vitesses de corrosion d'aciers non alliés dans différentes atmosphères selon les normes ISO 9223 et 9224 après 1 et 10 ans d'exposition .

I.8.1.2. Influence des espèces corrosives

A. Constituants solides

Les constituants solides présents dans l'atmosphère sont d'origines diverses [25].

➤ *Particules minérales*

- Poussières provenant de l'érosion des roches et poussières désertiques (essentiellement à base de quartz SiO_2 et d'aluminates) ;
- Particules végétales contenant de la silice (pollens par exemple) ;
- Poussières provenant des pierres et bétons des bâtiments (majoritairement à base de calcite CaCO_3 , de quartz SiO_2 et d'aluminates) ;
- Particules d'oxydes minéraux rejetées par les activités industrielles ;
- Aérosols chlorurés des embruns marins, à base de sels ;

➤ *Particules organiques*

- Particules végétales (pollens par exemple).
- Résidus d'excréments animaux (volatiles et rongeurs notamment) riches en composés azotés et phosphoreux (environ 5 à 7 wt% d'azote et 5 à 7 wt% de phosphore [25]).
- Aérosols de carbone suie naturels (feux de biomasse, éruptions volcaniques).
- Aérosols de carbone suie anthropogéniques (automobiles, chauffages domestiques, combustions industrielles).
- Particules d'usure de pneus (particules carbonées).

Lorsque ces particules et aérosols se déposent à la surface des objets, et qu'ils présentent en outre un caractère hygroscopique, ils facilitent les phénomènes de condensation [25]. C'est notamment le cas pour un certain nombre de chlorures comme par exemple CaCl_2 [18]

B. Constituants dissouts

Parmi les espèces dissoutes d'origine exogène que l'on retrouve dans le film d'électrolyte en surface des objets exposés à l'atmosphère, le dioxyde de soufre, les ions chlorures et les oxydes d'azote sont susceptibles d'avoir une influence importante sur la corrosion des alliages ferreux [25].

I.8.1.3. Effets des précipitations

Dans le cas de la corrosion atmosphérique sous abri, les précipitations vont entraîner des variations d'humidité relative de l'atmosphère, mais n'auront pas d'effet de lessivage de la surface des objets [26].

Les objets exposés en extérieur en revanche, subissent ce lessivage dont les effets diffèrent selon la fréquence des épisodes de pluie, le type d'atmosphère, et la position des objets à l'horizontale ou à la verticale. Ainsi, sur des objets en position verticale, le lessivage est plus important qu'en position horizontale, car les eaux sont drainées par gravité et renouvelées au fur et à mesure.

Dans les environnements pollués, la pluie peut aussi bien améliorer la résistance à la corrosion des matériaux en lessivant périodiquement leur surface, et en évacuant ainsi des polluants), qu'accélérer la corrosion, comme dans le cas de pluies acides .

Dans des environnements peu ou pas agressifs, les précipitations ont plutôt tendance à évacuer des produits de corrosion et donc à ralentir la croissance d'une CPC passivant.

I.8.2. Corrosion par l'eau

L'eau de mer et l'eau douce sont chargées en sels solubles actifs dans les piles de corrosion sur métaux. L'eau de pluie et l'eau de condensation sont très peu chargées et leur conductivité électrique est faible (sauf les pluies acides). Le mouvement des pièces et de l'eau accentue la détérioration par corrosion-érosion par abrasion (hélices) : il y a renouvellement d'oxygène. Dans les circuits, le couplage acier avec cuivre, bronze, acier inoxydable entraîne des corrosions rapides [27].

I.8.3. Corrosions par les sols

Le sol humide est un électrolyte. La nature du sol, acide ou alcalin, sa perméabilité à l'air, la présence de bactéries, influencent la vitesse de corrosion des métaux et alliages enterrés. Les sols acides ou très perméables sont agressifs. Les courants électriques vagabonds (courants de fuite) circulent dans les circuits de moindre résistance (canalisations) et entraînent des risques supplémentaires de corrosion [27].

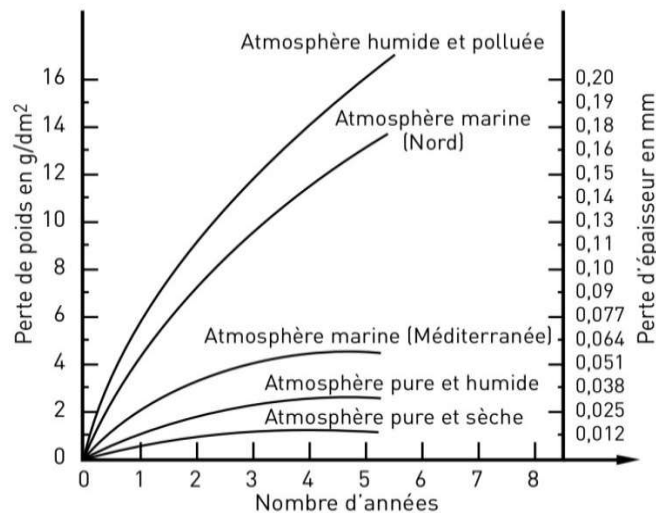


Figure I.19 *Evaluation de la corrosion en fonction des milieux.*

I.9. Définition d'un sol

Le sol c'est une interface entre la lithosphère et l'atmosphère. C'est le produit de la désagrégation physique d'un substrat en minéraux hérités et de l'altération chimique de ces derniers sous l'effet de l'eau et de la matière organique plus ou moins transformée, stabilisée dans les couches supérieures des sols [28].

I.9.1. Les Compositions

Le sol est un mélange de plusieurs phases : solide, liquide, gazeuse [29]:

- Une phase solide : comportant les minéraux (45 % du volume tel que : les fragments de roches, débris coquilliers,...) et les substances organiques inertes (5 % du volume tel que débris végétaux plus ou moins décomposés), mais aussi les êtres vivants.
- Une phase liquide : quasi exclusivement aqueuse qui outre l'eau (20–30 % du volume), contient l'ensemble des substances et gaz dissous qui jouent un grand rôle dans les fonctions du sol (nutrition, réservoir et filtre de certains éléments...).
- Une phase gazeuse : en équilibre avec la phase liquide. Elle constitue 'l'air' du sol (20–30 % du volume), dont la composition est assez différente de celle de l'air atmosphérique, avec lequel il existe de nombreux échanges. La teneur en CO₂ est notablement plus élevée (0,5 à 5%) contre 0,035% dans l'atmosphère. En contrepartie, la teneur en oxygène est parfois plus basse,

mais nécessaire à la respiration des organismes vivants dans le sol (racines, champignons, vers de terre, etc...). Elle est en outre pratiquement toujours à vapeur saturante pour la vapeur d'eau.

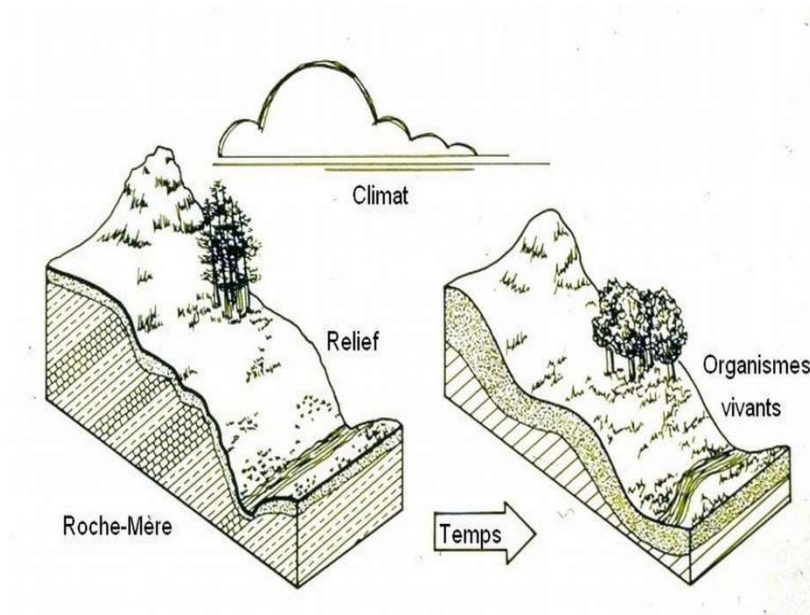


Figure I.20 *Les principaux facteurs de formation des sols*

I.9.2. Propriétés d'un sol

On retrouve quatre composantes dans un sol : l'eau, l'air, les minéraux et la matière organique. C'est la proportion et l'organisation de ces différentes composantes qui déterminent les propriétés du sol [30].

- La teneur en eau d'un sol déterminera sa capacité à retenir l'eau. On parlera alors d'un sol plus ou moins drainé ou ayant une forte ou une faible rétention d'eau.
- La teneur en air d'un sol détermine son niveau d'aération. Un sol peu compacté est plus propice à laisser entrer l'air qu'un sol écrasé. Ainsi, l'air sera plus ou moins présent.
- Les matières organiques peuvent être diverses. On peut retrouver des organismes vivants : racines végétales, insectes, mammifères fouisseurs, etc. Il peut aussi s'agir de débris d'origine végétale ou animale : branches d'arbres morts, excréments, cadavres d'animaux

I.9.3. Structure d'un sol

Est déterminé par la dimension des particules qui le composent et par leur agencement. Les sols varient en fonction de leur texture et de leur structure. La texture d'un sol dépend de la taille des particules qui le composent [31].

Un sol composé majoritairement d'argile forme une boule qui se tient dans la main alors qu'un sol fait de sable file plutôt entre les doigts. La texture du sol influence directement sa structure, sa teneur en nutriments, son humidité et sa capacité à drainer l'eau [31].

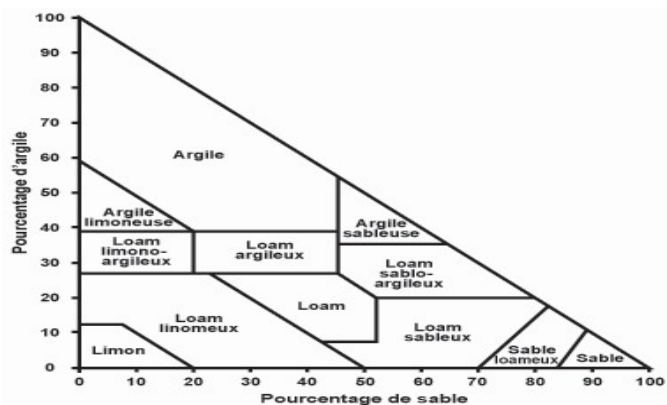


Figure I.21 Les types de sol

I.9.4. Description de la structure d'un sol

Sur le terrain, on décrit généralement la structure de chaque horizon à 3 niveaux [32] :

- Degré de structure (intensité d'agrégation)
- Classe (taille moyenne des agrégats)
- Type de structure (forme de l'agrégation)



Evaluation visuelle de la structure du sol (VESS) / Ball et al., 2007, traduction Baize, 2013, hepia laboratoire sols et substrats*

Qualité de la Structure	Taille et Apparence des Agrégats	Porosité Visible et Racines	Apparence après rupture : divers sols	Apparence après rupture: même sol, différentes modalités de travail du sol	Traits distinctifs	Apparence des fragments (naturels ou obtenus par rupture) de ≈1.5 cm de diamètre
<p>Sq1 Friable</p> <p>Agrégats friables entre les doigts</p>	<p>La plupart des agrégats < à 6mm après émiettement.</p>	<p>Très poreux. Les racines ont colonisé le sol.</p>			<p>Agrégats Fins</p>	<p>L'action de briser le bloc est suffisante pour les relever. Les gros agrégats sont composés de plus petits, maintenus par les racines.</p>
<p>Sq2 Intact</p> <p>Agrégats se brisent facilement avec la main</p>	<p>Mélange d'agrégats poreux, arrondis de 2mm à 7cm. Aucune motte présente.</p>	<p>La plupart des agrégats sont poreux. Les racines colonisent entièrement le sol.</p>			<p>Fort porosité des agrégats</p>	<p>Les agrégats obtenus sont arrondis, fragiles, se cassent très facilement et sont très poreux.</p>
<p>Sq3 Ferme</p> <p>La plupart des agrégats se brisent avec la main</p>	<p>Mélange d'agrégats poreux de 2mm-10cm. Moins de 30% <1cm. Présence possible de fragments angulaires non poreux (mottes).</p>	<p>Présence de macropores et de fissures. Présence de pores et de racines à l'intérieur des agrégats.</p>			<p>Faible porosité des agrégats</p>	<p>Les agrégats/fragments sont plutôt faciles à obtenir. Ils ont peu de pores visibles et sont arrondis. Les racines poussent habituellement à travers les agrégats.</p>
<p>Sq4 Compact</p> <p>Exige un gros effort pour briser les agrégats avec la main</p>	<p>Principalement mottes >10 cm, sub-angulaires, non poreuses ; moins de 30% <7cm ; structure lamellaire possible.</p>	<p>Peu de macropores et de fissures. Toutes les racines sont localisées dans les pores et autour des agrégats.</p>			<p>Macropores Visibles</p>	<p>Les agrégats/fragments sont faciles à obtenir quand le sol est humide. Ils se présentent en cubes avec des formes anguleuses et des fissures internes.</p>
<p>Sq5 Très Compact</p> <p>Agrégats vraiment difficile à briser</p>	<p>Principalement mottes angulaires et non poreuses ; >10cm, très peu de fragment <7cm.</p>	<p>Très faible porosité. Des macropores peuvent être discernables. Anoxie possible. Peu de racines et localisées dans les fissures.</p>			<p>Couleur gris-bleu</p>	<p>Le sol peut être fragmenté lorsqu'il est humide, mais peut exiger un effort important. Habituellement, pas de pores ou de fissures visibles à l'œil.</p>

Figure I.22 Evaluation visuelle de la structure du sol.

I.10. Définition d'un bac de stockage

Un bac est un réservoir cylindrique et vertical destiné au stockage des hydrocarbures liquides [33].



Figure I.23 *Bac de stockage.*

I.10.1. Equipements des bacs

- **La robe** : C'est une paroi verticale constituée de tôles cintrées au diamètre du réservoir [34].
- **La virole** : C'est un anneau constitué de tôles dont la succession donne la robe [34].
- **La cuvette** : C'est un compartiment construit autour d'un bac ou d'un ensemble de bacs destiné à recevoir le contenu du bac ou de l'ensemble de bacs en cas de fuite accidentelle [34].
- **Le fond** : C'est la base du réservoir, il est fait également d'un ensemble de tôles [34].
- **L'assise** : C'est la fondation sur laquelle repose le réservoir.
- **Le toit** : C'est la partie supérieure du réservoir, il est fait d'un assemblage de tôles. Il peut être fixe ou flottant [34].

I.10.2. Accessoires des bacs

I.10.2.1. Accessoires de lutte contre la surpression

- *Les événements* : ce sont des ouvertures permanentes situées dans la partie supérieure du réservoir destinées à évacuer l'excédent de vapeur d'hydrocarbures par temps chauds [35].
- *Les soupapes* : ce sont des dispositifs automatiques qui laissent s'échapper l'excédent de vapeur une fois que la pression de la phase gazeuse à l'intérieur du réservoir atteint une valeur limite ou critique. Cette pression est appelée pression de tarage [35].

I.10.2.2. Accessoires de lutte contre l'incendie

- *La couronne de mousse* : extincteur de feux d'hydrocarbures (jaune-orangée) [35].
- *La couronne d'eau de refroidissement* : refroidissement du bac (bleu ou rouge) [35].
- *Cuvette de rétention* : circonscrit la lutte contre l'incendie à un périmètre limité [35].

I.10.2.3. Accessoires de mesure de niveau de produits

Sur certains réservoirs (bac de stockage de fiouls et de bitume), des accessoires appelés indicateurs de niveau à flotteur sont installés. Ils permettent de lire directement une règle graduée fixée sur la robe, la valeur du niveau de produits dans le réservoir grâce à un index se déplaçant devant la règle graduée [35].

I.10.2.4. Accessoires de visite et nettoyage

Il s'agit des trous d'homme, des gardes de corps, des escaliers et des échelles [35].

I.10.2.5. Accessoires de réchauffage

Dans le cas des fiouls, un système de réchauffage est prévu (serpentins tapissant le fond du réservoir). Le stockage du bitume, en plus du système de réchauffage, il est aussi prévu un calorifugeage (isolation thermique) couplé du réservoir [35].

I.10.3. Matériaux

Les matériaux constitutifs des réservoirs sont en général des aciers au carbone, l'acier inoxydable ou un matériau composite pouvant être utilisés pour contenir certains produits chimiques. Les choix d'acier sont effectués en fonction des contraintes propres à chaque élément. Les caractéristiques mécaniques des aciers à prendre en compte sont définies dans les codes de construction [36].

I.10.4. Dossier de suivi individuel

Chaque réservoir doit faire l'objet d'un dossier individuel de suivi. Le contenu de ce dossier comprend, lorsqu'ils sont connus, les éléments suivants [37] :

- Type et caractéristiques (dimensions, volume, calorifugé ou non, serpentin de réchauffage ...)
- Date de construction et code de construction utilisé
- Plans de construction (schémas établis postérieurement pour les réservoirs anciens) ;
- Matériaux de construction, y compris des fondations
- Existence d'un revêtement interne
- Date de l'essai hydraulique initial
- Liste des produits successivement stockés dans le réservoir
- Dates, types d'inspections et résultats
- Dates et résultats des mesures réalisées sur le réservoir
- Réparations et modifications éventuelles et codes utilisés
- Incidents éventuels
- Dossier réchauffeur si existant (souvent suivi comme un ESP à part entière).

I.10.5. Mécanismes de dégradation et de défaillance

Les principaux mécanismes de dégradation et de défaillance des réservoirs sont [38].

- La corrosion
- Les affaissements et problèmes associés
- Les défaillances de structure du réservoir et de ses accessoires
- Dégradations liées au fonctionnement cyclique

- Dégradation des assises
- La fissuration

I.11. Corrosion

La corrosion est l'un des principaux modes de dégradation des réservoirs de stockage, elle peut être de nature électrochimique, bactérienne et peut affecter l'ensemble des composants d'un réservoir de stockage tant en interne qu'en externe. Par ailleurs, la corrosion peut être soit localisée soit généralisée [39].

La corrosion généralisée associée à la corrosion par piqûres peut se produire à l'intérieur ou à l'extérieur.

Alors que des piqûres isolées peuvent créer des fuites mineures, la concentration d'un grand nombre de piqûres ou une zone de corrosion localisée, peuvent provoquer une fuite majeure.

I.11.1. Corrosion interne peut résulter de

- Présence de substances agressives ou polluantes dans le produit stocké (parfois en association avec d'autres conditions). Un exemple est la corrosion du ciel du réservoir pouvant affecter la partie interne du toit et de la robe du réservoir du fait de la présence de composés soufrés et de vapeur d'eau [39].
- Entrée et accumulation d'eau dans le réservoir résultant de la respiration du réservoir en raison de différences de température et condensation de vapeur d'eau, présence d'eau dans le produit stocké, ou entrée d'eau de pluie par le joint des toits flottants [39].
- Qualité inadéquate des matériaux d'apport des soudures [39].

I.11.2. Corrosion externe peut résulter de

- Mauvaise qualité de la couche supérieure de l'assise du réservoir : les polluants dans la couche supérieure de la fondation tels que de l'argile, des pierres, des cendres, ou d'autres matériaux acérés peuvent conduire à une zone de concentration d'oxygène aux points de contact du fond du réservoir. Les petites zones de contact entre le fond et les polluants forment une anode alors que le reste du fond forme une cathode, d'où une corrosion ponctuelle au point de contact [39].

- Entrée d'eau de pluie par la pénétration et/ou capillarité du fait d'un mauvais contact entre la tôle marginale et l'assise du réservoir.
- Accumulation d'eau de pluie au niveau de la marginale, des cornières sur les viroles ou sur les tôles de toit.
- Délamination de la tôle de marginale particulièrement dans des secteurs où de l'eau et des débris s'accumulent autour de la base du réservoir.
- Qualité inadéquate des matériaux d'apport des soudures des plaques annulaires et des tôles de fond.
- Restes de calamine sur les plaques.
- Température du produit stocké qui peut accroître la vitesse de la corrosion sous calorifuge.
- Agressivité des conditions ambiantes (atmosphères agricoles, industrielles, maritimes, tropicales, ...), fonction de l'humidité relative, de la teneur en chlorures ou en espèces chimiques provenant de la pollution (SO₂ en particulier), de la température, du vent, de la pluie, etc.
- Parmi les mécanismes de corrosion généraux et les facteurs aggravant la corrosion, il y a lieu de noter que :
- Les réservoirs de stockage de produits réchauffés sont généralement des réservoirs de type convexe (cône up). La corrosion interne des tôles périphériques du fond est accélérée par rapport aux réservoirs concave (cône down) du fait d'une part de la température et d'autre part de la moindre efficacité de drainage de l'eau éventuellement présente en fond de réservoir.
- La corrosion galvanique, résultant de la liaison entre des métaux différents en présence d'humidité, est un problème auquel il faut être attentif, notamment au niveau des systèmes de mise à la terre, des dispositifs de purges ou d'échantillonnage.

I.12. Différents types de corrosion

Les divers cas de corrosion affectant les réservoirs de stockage ne peuvent être que de nature électrochimique, c'est à dire qu'ils nécessitent la présence d'eau liquide au contact de la paroi de l'acier. Une espèce " oxydante " est par ailleurs indispensable pour alimenter les piles de corrosion : c'est soit l'ion H⁺, et on parlera alors de corrosion " acide " (significative aux bas pH), soit l'oxygène

dissous dans l'eau. C'est aussi bien le cas de la corrosion de l'intérieur des réservoirs par l'eau liquide pouvant séparer et venir au contact de l'acier, que celle de la corrosion de leur paroi externe exposée à l'air (la corrosion atmosphérique provient de l'humidité adsorbée sur l'acier et des pluies) ou aux sols (la corrosion provient de l'humidité inhérente à tous terrains)

La corrosion dite " bactérienne " rencontrée fréquemment (sous la forme de cratères) est provoquée par une augmentation locale de la corrosivité dans des zones où des colonies de bactéries sulfato-réductrices (BSR) trouvent les conditions physico-chimiques favorables à leur prolifération : absence totale d'oxygène dissous (bactéries anaérobies), présence de sources de carbone (hydrocarbures et autres composés organiques), présence d'ions sulfates qu'elles " respirent " pour les réduire en sulfure, généralement sous la forme de FeS, pH et température modérés.

Les points essentiels de la corrosion bactérienne sont [40]:

- Des taux de corrosion plus élevés que les mécanismes de corrosion « normaux ».
- Des niveaux élevés de réparation.
- Les options principales qui existent pour empêcher la corrosion bactérienne sont de façon préventive :
 - Le drainage régulier de l'eau présente au niveau du fond réservoir.
 - La réalisation d'un revêtement interne lors de l'arrêt du réservoir.
- A titre curatif si nécessaire : utilisation de bactéricides sous réserve de respecter les précautions relatives à l'usage de ces produits.

I.13. Conclusion

Le phénomène de corrosion travaille sans arrêts et pratiquement dans des milieux contenant des traces d'eau et de sol suivant les milieux et la nature du métal. La forme de corrosion diffère d'un cas à un autre, il est donc recommandé de procéder à la protection de ces métaux.



CHAPITRE II

LES REVETEMENTS

II.1. Introduction :

Notre deuxième chapitre s'intitule la protection par revêtement. L'objectif du présent chapitre est d'étudier la méthode de protection contre la corrosion.

Les solutions de lutte contre cette dernière sont nombreuses, telles que la méthode de protection anodique, la protection cathodique, protection par inhibiteurs et la protection par revêtement. Parmi ces méthodes nous avons choisi la méthode de protection par revêtement, une méthode économique qui a pour but d'isoler électriquement notre structure du milieu extérieur agressif.

Notre étude se résume à l'application d'un revêtement pour créer une barrière entre le bas d'un bac et son milieu extérieur.

Ce revêtement a subi une série de tests (électrochimiques, mécaniques et optiques) à fin d'étudier sa résistance au décollement cathodique, son influence sur la vitesse de corrosion du métal, sa résistance mécanique et les différents dégradations qui affecte sa surface après son immersion dans un milieu corrosif.

II.2.Définition

Un revêtement est toute couche barrière métallique, organique ou minérale a l'habilité de se déposer sur une surface par un procédé de recouvrement, ils peuvent servir pour préserver ou améliorer l'apparence, l'adhésion, la résistance à la corrosion, la mouillabilité ou ajuster les propriétés de surface de l'objet considéré face aux contraintes mécaniques et aux différents éléments de l'environnement extérieure.

II.3.Choix de revêtement

Sélectionner un revêtement anticorrosion, c'est tout d'abord vérifier qu'il possède, pour assurer une longévité de l'ouvrage en exploitation, les caractéristiques essentielles [41] :

- D'adhérence et de mouillabilité à la surface métallique : pour assurer une meilleure adhérence entre le substrat et le revêtement il faut que faire un traitement de surface, selon l'état de la surface initiale de la plaque à préparer pour le revêtement, on doit utiliser une ou plusieurs méthodes successives. Parmi ces méthodes nous citons les plus utilisées :

- Prétraitement mécanique
- Décapage mécanique

- Dégraissage chimique
 - Dégraissage électrolytique
 - Polissage
- D'imperméabilité à la vapeur d'eau, à l'air,
 - De faible transmission d'espèces ioniques,
 - D'inertie chimique et bactériologique,
 - De résistance mécanique, afin que les propriétés d'anticorrosion puissent être maintenues de façon dur.

II.3.1. Types de revêtement

En prenant en considération la nature du substrat à prévenir .Nous a de multiples types de revêtement [42].

Tableau II.1 : Les types de revêtements

Revêtements métalliques	Revêtements non métalliques	
	<i>Organiques</i>	<i>Inorganiques</i>
Chrome	Peintures	Couches de conversion Couches étrangères au substrat
Aluminium	Vernis	
Plomb	Laques	
Etain	Résine	
Cadmium	Graisses	
Cuivre	Cires	
Nickel		
Argent		

II.3.1.1. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique, on peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leurs effets anti – corrosion ils remplissent souvent une fonction décorative.

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

a) Revêtements nobles ou cathodiques

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

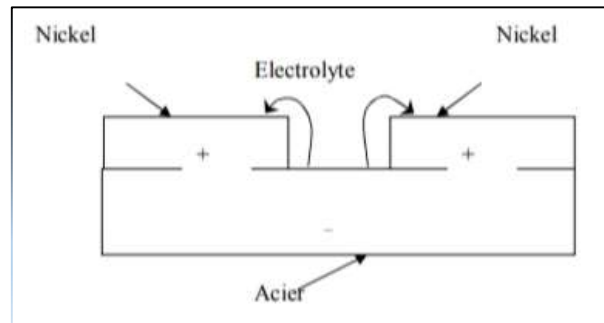


Figure II-1 : Revêtement cathodique (cas du nickel sur l'acier)

b) Revêtements anodiques ou sacrificiels

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

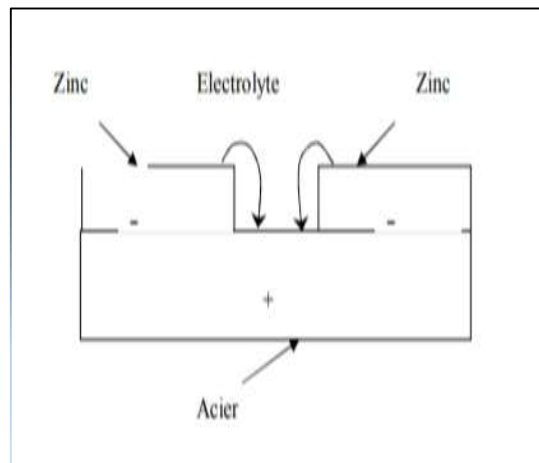


Figure II-2 : Revêtement anodique (cas du zinc sur l'acier)

II.3.1.2. Revêtements non métalliques

a) Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ils se divisent en trois familles.

➤ *Les revêtements en bitume*

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

➤ *Les revêtements polymériques*

Il existe une grande variété de revêtements polymériques pour la protection des métaux contre le milieu agressif :

- Les thermoplastes (PVC, propylène, etc.) ;
- Les caoutchoucs (naturels ou synthétiques) ;
- Les thermodurcissables (époxydes, polyesters, etc.).

L'efficacité de la protection polymérique dépend de la résistance chimique intrinsèque dans le milieu et de l'absence de défauts. Son épaisseur est de l'ordre 100 à 500 μm , mais elle varie selon les cas.

➤ *Les peintures et les vernis*

Ils sont distingués par des couches très minces ($<100 \mu\text{m}$), leurs principaux constituants sont :

- le liant qui assure la cohésion du film et son adhérence au substrat ;
- le solvant qui permet d'appliquer la peinture à l'état liquide ;
- les pigments qui sont des composés qu'on ajoute aux peintures pour donner une couleur ;
- les additifs et les charges ont différentes fonctions :
 - les additifs modifient certaines propriétés des peintures comme la viscosité, la résistance à l'oxydation ou la tension de surface ;
 - les charges qui sont des substances bon marché, elles peuvent également améliorer certaines propriétés des films comme la résistance à l'abrasion.

Les métaux peints comportent en général plusieurs couches, ils peuvent avoir :

- une couche d'accrochage fabriquée par phosphatation, c'est une couche de peinture primaire appliquée par électrophorèse (immersion de l'objet dans une émulsion de polymère en présence d'un champ électrique) ;

- une couche polymérique qui permet d'améliorer la résistance mécanique du revêtement ;
- une ou deux couches de finition appliquées au pistolet, suivi d'un recuit au four.

b) Revêtements inorganiques

On distingue deux types de revêtements inorganiques non métalliques :

➤ *Les couches de conversion*

Elles sont distinguées selon leur procédé de fabrication, à savoir :

- l'anodisation ;
- la phosphatation ;
- la chromatation.

➤ *Les couches étrangères aux substrats*

Ce type de couches inclut les revêtements inorganiques non métalliques suivants :

- les émaux ;
- le ciment ;
- la céramique réfractaire.

.II.4.Défaillance des revêtements

Parmi les formes de défaillance les plus communes des revêtements organique, on compte la formation de cloques et le décollement .De nombreuses recherches ont été menées et un certain nombre de mécanismes ont été proposés, qui restent discutés [43].

II.4.1. Formation de cloques

II.4.1.1. Formation de cloques par augmentation de volume du revêtement

C'est le mécanisme communément admis :un gonflement résultant de l'absorption d'une quantité d'eau de l'ordre de 0,1 à 3% en poids .cependant ,si on considère les propriétés viscoélastiques des films de peinture, les contraintes résultant de l'absorption d'une faible quantité de devraient être relaxées par ondulation du film ,comme dans le cas de peinture exposées à certains dissolvants organiques, plutôt que par formation de cloque .il n'y a de plus aucune raison pour que les contraintes liées au gonflement provoquent la formation de cloques localisées plutôt qu'un décollement du film entier .

II.4.1.2. Formation de la cloque due à des inclusions de gaz

Ces gaz peuvent être constitués des composants volatils du revêtement, ou des produits d'une électrolyse due à la polarisation cathodique.

II.4.1.3. Formation de cloques électro-osmotiques

L'eau se déplace par effet de membrane ou par capillarité, sous l'influence d'un gradient de potentiel électrique.

II.4.1.4. Formation de cloques osmotiques

Pour que des processus osmotiques aient lieu, le film doit être semi-perméable, c'est-à-dire perméable à l'eau mais imperméable, ou tout au moins fortement retardant, à la pénétration des substances dissoutes et osmotiquement actives. La pression osmotique dans les cloques peut atteindre 2500-3000 KPa, valeur bien plus élevée que celle de la résistance d'un film à la déformation (6-40 KPa).

II.4.2. Délamination cathodique

Selon la norme BS3900 : partie F10, le décollement cathodique est défini par la perte d'adhérence entre un revêtement et la surface métallique ; il est directement attribuable à la mise en œuvre de la protection cathodique (alcalinisation de l'interface) et est souvent initié à partir des défauts du système revêtu, tels que dommages accidentels, application imparfaite, ou perméabilité excessive [44].

II.4.2.1. Mécanisme la délamination cathodique

Est la conséquence d'un environnement basique à l'interface acier / polymère. Elle est elle-même le résultat d'une activité cathodique sous le revêtement. Contrairement au cloquage cathodique, cette dernière est associée à une zone défectueuse du revêtement ou à un défaut mécanique du film. Ces zones cathodiques peuvent être engendrées à la fois par la formation de produits de corrosion au niveau du défaut et par l'application d'un système de protection cathodique.

La concentration des anions a quant à elle peu d'influence sur la vitesse de délamination. Dans le cas d'une délamination à partir d'un défaut du film, il y a formation de produits de corrosion. Ils vont obturer le trou et réduire localement la diffusion d'O₂. Par contre, sous un film apparemment intact, il peut y avoir initiation d'un processus de corrosion

localisée. Celui-ci entraîne la formation d'un complexe entre les ions Fe^{2+} et les ions OH^- .

L'initiation de la corrosion sur les sites de plus faible adhésion débute par la séparation des parties anodique et cathodique. Le film d'oxyde et / ou d'hydroxyde agit comme une membrane semi-perméable (imperméable à l'oxygène). Dans le cas du substrat acier, il y a formation d'une couche de $Fe(III)$ qui ralentit la pénétration d' O_2 sous la cloque. Il en découle une formation d'ions hydroxydes par réduction de O_2 de chaque côté du film d'oxyde formé par la corrosion du substrat [45].

II.4.3. Vieillessement peinture

Affaiblissement de la performance d'un film de peinture sur un long terme. La dégradation d'une peinture résulte d'une modification de sa structure au cours du temps. Lorsqu'un revêtement est mis en service, ses propriétés physiques et chimiques commencent immédiatement à décliner. Les facultés, les caractéristiques et l'aspect d'origine se détériorent au fur et à mesure du temps. Dans la grande majorité des cas, la détérioration d'un film de peinture demeure le plus souvent superficielle. Elle reste principalement visuelle car elle repose seulement sur une perception de couleur, de nuance ou de ton. Le vieillissement d'une peinture entraîne généralement une altération uniforme de l'ensemble de la surface. Il peut également correspondre à une modification de la teinte initiale. En effet, on remarque alors des taches, des traces ou des traînées.

On peut aussi avoir des marques, des rayures ou des éraflures. L'altération d'un film de peinture provient souvent d'une cause extérieure comme l'atmosphère ambiante. On remarque alors un blanchiment, un jaunissement ou une décoloration de la teinte. Le désordre observé n'est pas toujours régulier sur la totalité de la surface. On distingue alors des marbrures, des mouchetures ou des moirures [46].

II.4.4. Décollement cathodique

A bas potentiel, le O_2 et le H_2O se réduisent pour donner des OH^- augmentant très fortement le pH à l'intérieure des pores du revêtement causant la dégradation de la liaison hydrogène du primaire (époxy) avec le métal. Ce décollement cathodique est accéléré par le dégagement d'hydrogène provenant de la réduction de l'eau [47].

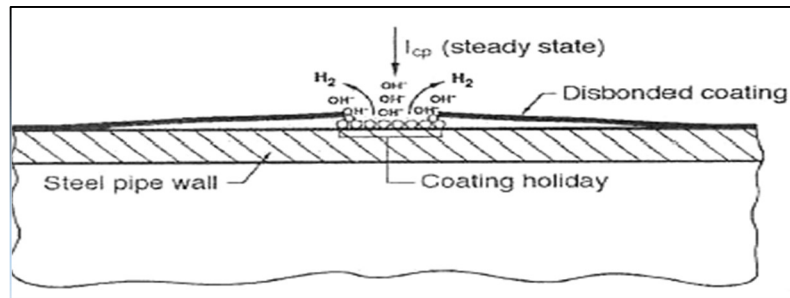


Figure II-3 : *Décollement cathodique*

II.4.5. Les endommagements mécaniques et les défauts de la préparation de la surface

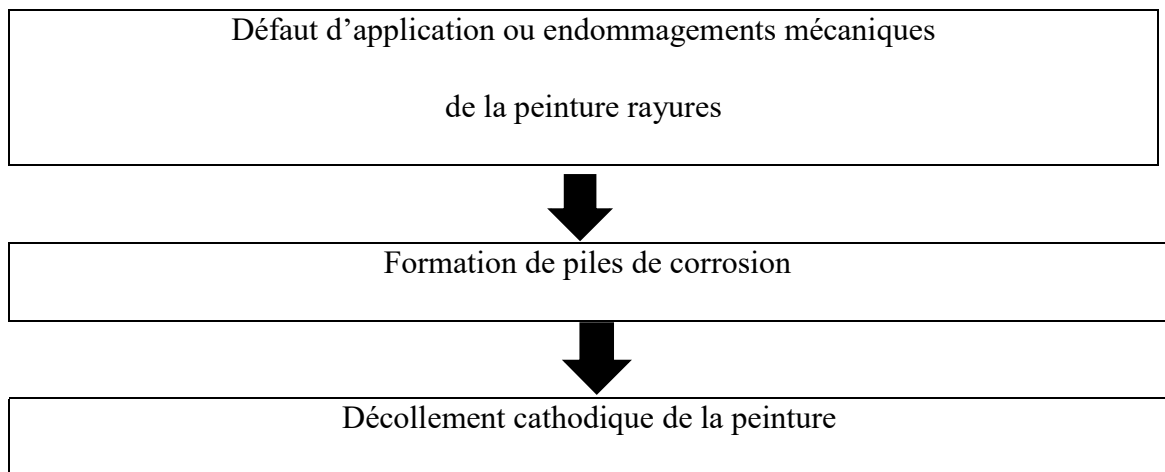


Tableau II-2 : *Etude sur la délimitation cathodique [48] :*

<i>Auteurs</i>	<i>Revêtement(s) Etudié(s)</i>	<i>Conditions</i>	<i>Méthode expérimentale</i>	<i>Mécanisme de rupture</i>
<i>Hammond et al. [45]</i>	<i>Epoxy ester Epoxy uréthane Epoxy amine</i>	<i>D</i>	<i>XPS</i>	<i>I</i>
<i>Dickie et al. [46]</i>	<i>Polybutadiène</i>	<i>M D</i>	<i>XPS XPS</i>	<i>I I</i>
<i>Ritter [47]</i>	<i>Collodion Acrylique Polybutadiène</i>	<i>D</i>	<i>Ellipsométrie</i>	<i>III</i>

<i>Leidheiser et al. [40e]</i>	<i>Polybutadiène</i>	<i>D</i>	<i>Electrochimie</i>	<i>III</i>
<i>Watts et Castle [48]</i>	<i>Polybutadiène</i>	<i>M</i> <i>S</i> <i>D</i>	<i>XPS</i>	<i>I</i> <i>I</i> <i>I et II</i>
<i>Koehler [49]</i>	<i>Oleo résineux</i> <i>Polybutadiène</i>	<i>D</i> <i>D</i>	<i>Electrochimie</i>	<i>II</i>
<i>Holubka et al. [50]</i>	<i>Oligo urethane</i> <i>Oligo ester</i> <i>Epoxy diol</i>	<i>S</i>	<i>XPS</i>	<i>I</i>
<i>Watts et Castle [33]</i>	<i>Epoxy</i> <i>Epoxy-phénolique</i> <i>Epoxy -acrylique</i> <i>Styrène-alkyle</i>	<i>D</i> <i>M, S, D</i>	<i>XPS</i> <i>XPS</i>	<i>I suivi par</i> <i>III</i> <i>I</i>

M : Rupture mécanique

S : Exposition au brouillard salin ou à une solution saline

D : Exposition à une solution saline et polarisation sous potentiel cathodique.

I : Dégradation du revêtement ou rupture cohésive réelle

II : Rupture interfaciale (adhésive)

III : Réduction d'oxyde

II.5. Les avantages et les inconvénients de revêtements

Tableau II-3 : *Les avantages et les désavantages du revêtement*

Les avantages	Les désavantages
<ul style="list-style-type: none"> ➤ L'isolement électrique et la protection du métal contre le milieu agressif. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Décollement cathodique à bas potentiel. ➤ Attaque bactérienne et autres dégradations. ➤ Porosité inévitable nécessitant protection cathodique.

II.6. Inhibiteurs de corrosion

Substances chimiques qui, introduites en très petite quantité dans l'électrolyte, diminuent considérablement la vitesse de la réaction de corrosion. Ils sont dits :

- Anodiques quand ils forment sur les anodes des composés insolubles protecteurs.
- Cathodiques quand ils forment sur les cathodes des hydroxydes insolubles.
- Ils peuvent être de caractère mixte [49].

II.6.1. Domaine d'application

Souvent, on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application. En milieux aqueux, les inhibiteurs en milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieu neutre servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement. Les inhibiteurs pour une phase gazeuse sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage, (instruments de précision, composants électroniques, machines,...) [50].

II.7. Protection cathodique

Protection électrochimique pour tous les ouvrages métalliques enterrés ou immergés.

II.7.1. Potentiel de protection

On protège un métal contre la corrosion en lui imposant un potentiel inférieur au Potentiel de protection qui rend la vitesse de corrosion négligeable :

$$E \leq E_{\text{PROT}} \quad (\text{II.3})$$

On définit le potentiel de protection par l'équation de Nernst suivante :

$$E_{\text{PROT}} = E^{\circ} + (RT/np) \ln 10^{-6} \quad (\text{II.4})$$

A 25°C on aura :

$$E_{\text{PROT}} = E^{\circ} - 0,345/n \quad (\text{II.5})$$

Le potentiel de protection de l'acier vaut ainsi 0.62 V/ENH ou - 0.86 V/ECS ou -0.82 V/Ag/AgCl ou -0,850V avec l'électrode Cu/Cu SO₄ (dans les sols, c'est cette dernière électrode qui est la plus utilisée).

Dans la pratique, on utilise les valeurs empiriques [51].

II.7.2. Courant de protection

Le courant cathodique nécessaire pour imposer le potentiel de protection correspond au courant de protection I_{PROT} , passant entre la surface à protéger (cathode) et une contre électrode (anode). Sa valeur dépend de la surface à protéger S et de la densité de courant de protection i_{PROT} :

$$I_{\text{PROT}} = i_{\text{PROT}} \cdot S \quad (\text{II.6})$$

Donc afin d'appliquer cette méthode, il est nécessaire de faire des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant ainsi que le domaine de potentiel correspondant à la réduction cathodique du matériau. Ces conditions aux limites pour la protection cathodique sont souvent déduites à partir de la courbe de polarisation cathodique : les densités de courant cathodiques.

Pour une cinétique de transfert de charge à des potentiels inférieurs à E_{PROT} les densités de courants cathodiques doivent être supérieure à $|i_{\text{PROT}}|$. Si le transport de masse de l'oxygène limite la vitesse de la réaction cathodique, $i_{\text{rot}} = i_{\text{L, O}_2}$ [52].

II.7.3. Les techniques de la protection cathodique

II.7.3.1. Protection par anode sacrificielle

La protection cathodique par anodes sacrificielles est un procédé de stabilisation des armatures corrodées dans un béton. Il s'agit d'un traitement électrochimique qui permet de réduire considérablement la cinétique de corrosion des armatures [53].

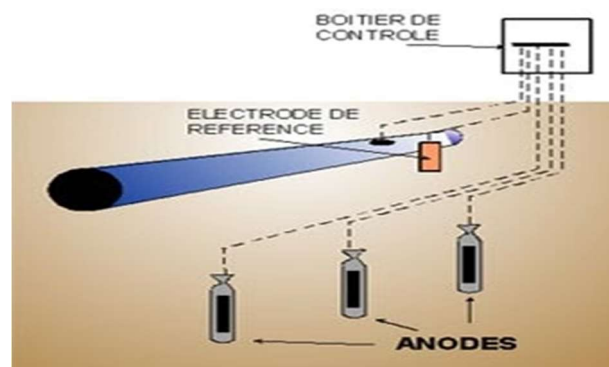


Figure II-3 : Le principe de la protection cathodique par les anodes sacrificielles

II.7.3.2. protection par courant imposée

Dans les installations de protection cathodique par courant imposé, l'alimentation électrique permet de polariser cathodiquement la structure à protéger en faisant circuler un courant continu entre l'ouvrage à protéger et une anode auxiliaire dite « déversoir » [54].

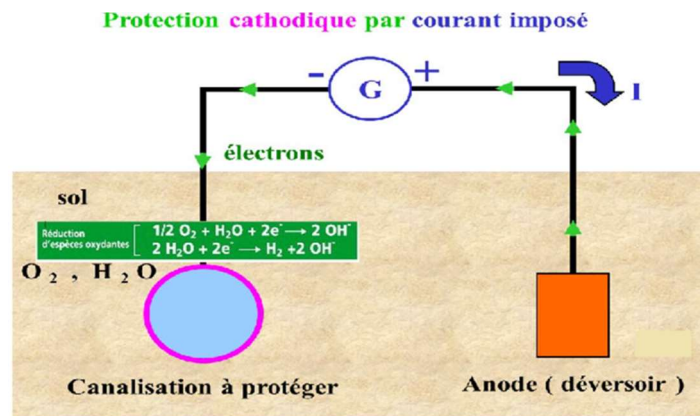


Figure II-4 : Le principe de la protection cathodique par courant imposé

II.8. La protection anodique

La protection (ou passivation) anodique consiste à augmenter le potentiel d'un matériau métallique pour le porter à un niveau de passivité stable dans le milieu environnant. Cette technique délicate dans son principe même, n'est utilisée que dans certains milieux chimiques particuliers.

Principaux paramètres contrôlant la durabilité Dans le cas d'un substrat métallique revêtu, la corrosion apparaît lorsque le film de peinture se dégrade. Plusieurs mécanismes peuvent conduire à une perte des propriétés protectrices des peintures [55] :

- le vieillissement de la peinture au cours du temps sous l'effet de contraintes extérieures,
- la formation de cloques,
- les défauts de préparation de surface et d'application,
- les endommagements mécaniques.

II .9. Conclusion

Les revêtements sont de plus en plus utilisés dans la protection des ouvrages de gaz et de pétrole, leur avantage principale est d'isoler électriquement ces ouvrages du milieu agressif et aussi de les isoler d'autres ouvrages se trouvant à leur voisinage.

Leur porosité nécessite une protection cathodique de secours.



CHAPITRE III

*METHODES ET
CONDITIONS*

III.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter une description du matériau et des montages effectués au cours de cette étude. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de la protection de l'acier C38 par plasma froid. Les méthodes d'analyses chimiques et de topographie des surfaces utilisées permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

III.2. Techniques de caractérisation structurales

Dans ce paragraphe nous allons rappeler brièvement le principe de fonctionnement des différents moyens de caractérisation des substrats nitrurés mis en œuvre, à savoir la microscopie électronique à balayage (*MEB*), microsonde électronique (*EPMA*) et la spectroscopie de photoélectron X (*XPS*)[56].

III.2.1. Le Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son avantage considérable par rapport à des microscopes optiques, par exemple, réside dans le fait que l'image ne souffre pas d'une profondeur de champ limitée.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Le matériau analysé doit être conducteur afin d'éviter des phénomènes de charges dus aux électrons.

Dans cette étude nous avons employé un microscope électronique à balayage (QUANTA 250 (Figure III.1) afin de pouvoir déterminer l'état de surface de l'acier avant et après nitruration [57].

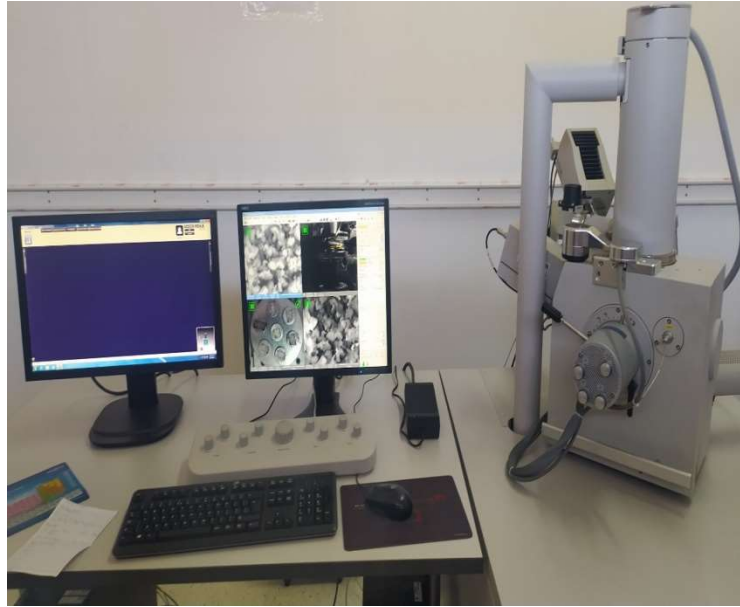


Figure III.1. *Photo de Microscope électronique à balayage QUANTA 250.*

III.3. Méthode d'évaluation des propriétés mécaniques : la micro dureté Vickers

III.3. 1. Principe

La méthode d'évaluation de la dureté Vickers a été conçue dans les années 1920 par les ingénieurs de la société Vickers en Angleterre. Elle est caractérisée par une empreinte faite par un indenteur sous une charge donnée durant 15 secondes. L'indenteur est formé d'une pyramide normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136° . L'empreinte a donc la forme d'un carré dont on mesure les diagonales (d_1 et d_2) à l'aide d'un microscope optique. On obtient une valeur « d » de cette diagonale en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 . La valeur d est utilisée pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées. Un schéma de dispositif de la mesure de la dureté Vickers est présenté sur la figure III.1.[58].

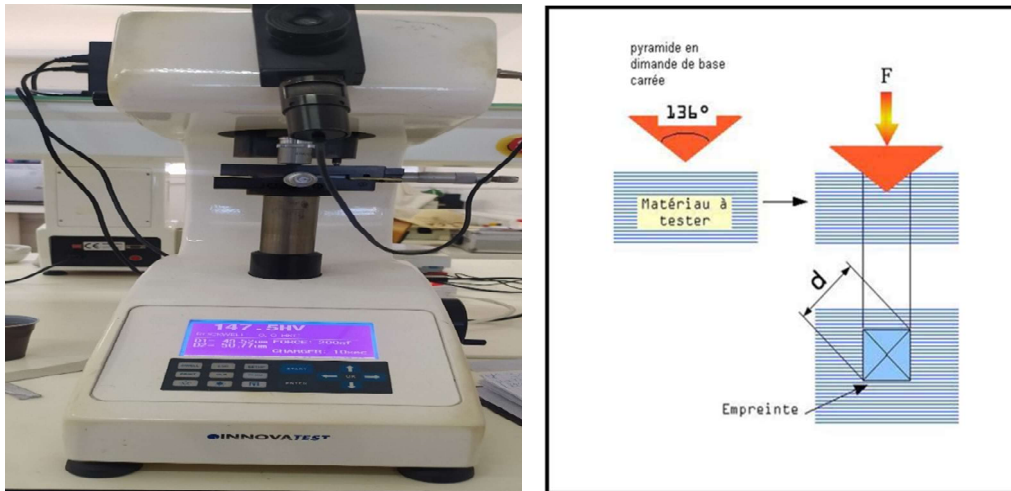


Figure III.2. a) micro-duromètre vickers b) principe de détermination de la dureté vickers .

La dureté Vickers (**Hv**) est calculée grâce aux dimensions de l’empreinte résiduelle selon l’équation :

$$Hv = 1,854P/d^2 \quad (III.1)$$

Avec :

Hv : la dureté Vickers

P : la charge en (g)

d : la moyenne des diagonales en (mm)

Cet essai est appliqué principalement aux métaux. Bien qu’homogène à une contrainte, la dureté est en général donnée sans unité.

Les essais de microdureté ont été réalisés sur l’acier non nitruré et l’acier nitruré à l’aide d’un microduremètre de type Vickers en utilisant différentes charges (5, 10, 25, 50 et 100 g). Chaque valeur reportée sur les courbes est la moyenne de cinq mesures à différentes places dans l’échantillon afin de réduire l’incertitude. Les échantillons étudiés sont préalablement polis (polissage miroir) pour éviter les problèmes d’hétérogénéités de surface (fissures, joints de grain...).

III.4. Techniques électrochimiques

Les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base même du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces techniques (courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,...) permet d'accéder à des vitesses de réaction et des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges...).

Les méthodes électrochimiques utilisées dans notre travail peuvent être classées selon deux catégories : les méthodes stationnaires (courbes de polarisation) et les méthodes non-stationnaires dites transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique)[59].

III.4.1. Cellules électrochimiques

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule cylindrique, en pyrex pour les mesures stationnaires (Figure III.12) et en polyméthacrylate pour la spectroscopie d'impédance électrochimique (Figure III.12), équipées d'un montage conventionnel à trois électrodes, l'acier C38 comme électrode de travail (*ET*), le platine comme électrode auxiliaire (*CE*) et une électrode au calomel Ag / AgCl saturée (*ECS*) comme électrode de référence. Elles sont munies d'une double-enveloppe permettant la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté.

Dans notre travail, les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat Tacussel PGZ 301 piloté par un logiciel d'analyse «Voltalab 4» (Figure III.9). L'électrode de travail, sous forme d'un disque en acier est introduite dans un porte échantillon en polytétrafluoroéthylène disposé face à la contre électrode de platine. 1 cm² de la surface de l'électrode est en contact avec la solution agitée mécaniquement et désaérée par barbotage d'azote de haute pureté (*N* 48). L'électrode auxiliaire de platine est séparée du compartiment de travail à l'aide d'une paroi de verre fritté pour éviter la contamination par l'oxygène généré à sa surface. Tous les potentiels sont référencés à l'électrode de calomel saturée (*ECS*), qui est disposée dans un récipient en verre rempli d'électrolyte, en contact avec la cellule par un capillaire fin (*capillaire de Luggin*) dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail pour minimiser l'influence de la chute ohmique.

Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue, avec une vitesse de balayage égale à $0,5 \text{ mV h}^{-1}$, de -800 mV jusqu'à -200 mV vs.ECS [60]. La stabilisation du potentiel libre de l'acier est atteinte après une attente de 30 minutes ; les mesures peuvent alors être effectuées.

➤ Avantages

Cette méthode permet d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion. Elle est suffisamment sensible pour déterminer à la fois les fortes et les faibles vitesses de corrosion. Sa mise en œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire, néanmoins il faut noter que son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodique et cathodique occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

III.4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

III.4.2.1. Définition et principe

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. Ce système peut être considéré comme étant une « **boîte noire** » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Figure III.3)



Figure III.3. Schéma de mesure de l'impédance.

La force de cette méthode, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont

caractérisés à haute fréquence ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [61].

En pratique, la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude notée $|\Delta E|$ et de pulsation $\omega = 2\pi f$ (en rad.s^{-1}), le potentiel imposé à l'électrode égal à $E(t) = E + \Delta E$ avec $(\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t))$. Il en résulte alors un courant sinusoïdal ΔI de même pulsation ω , superposé au courant stationnaire I , tel que $I(t) = I + \Delta I$ avec $\Delta I = |\Delta I| \exp(j(\omega t - \Phi))$, Φ correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

III.4.2.2. Représentation complexe de l'impédance

L'impédance $Z(\omega)$ est associée à un nombre complexe qui peut être représentée :

- Soit en coordonnées polaires, en fonction du module $|Z|$, et du déphasage ϕ

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\phi) \tag{III.2}$$

- Soit en coordonnées cartésiennes $\text{Re}(Z)$ et $\text{Im}(Z)$ représentant respectivement les parties réelle et imaginaire de l'impédance j étant définie tel que $j^2 = -1$:

$$Z(\omega) = \text{Re}Z + j\text{Im}Z \tag{III.3}$$

Les relations entre ces quantités sont :

$$|Z|^2 = [\text{Re}(Z)]^2 + [\text{Im}(Z)]^2 \tag{III.4}$$

$$\phi = \arctan \frac{\text{Im}Z}{\text{Re}Z} \tag{III.5}$$

$$\text{Re}Z = |Z| \cos \phi \tag{III.6}$$

$$\text{Im}Z = |Z| \sin \phi \tag{III.7}$$

L'impédance électrochimique est représentée soit dans le plan réel (diagramme de Bode : module et phase d'impédance en fonction de la fréquence) soit dans le plan complexe (diagramme de Nyquist : l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance). Ces deux représentations traduisent la variation de Z en

fonction de la fréquence f , avec : $f = \frac{\omega}{2\pi}$ (III.8)

➤ **Diagramme de Nyquist**

La figure III.11. Donne un exemple de diagramme de Nyquist correspondant à un circuit RC , c'est-à-dire un circuit constitué d'une résistance et d'un condensateur. Elle reprend les deux types de coordonnées décrites par les équations 7 à 10. L'axe des abscisses représente $Re(Z)$ et l'axe des ordonnées $-Im(Z)$. Chaque point du demi-cercle correspond à une valeur particulière de ω . Il permet de déterminer les paramètres R_s (résistance de l'électrolyte) et R_t (résistance de transfert de charge) et de calculer C_{dl} (capacité de la double couche)[62].

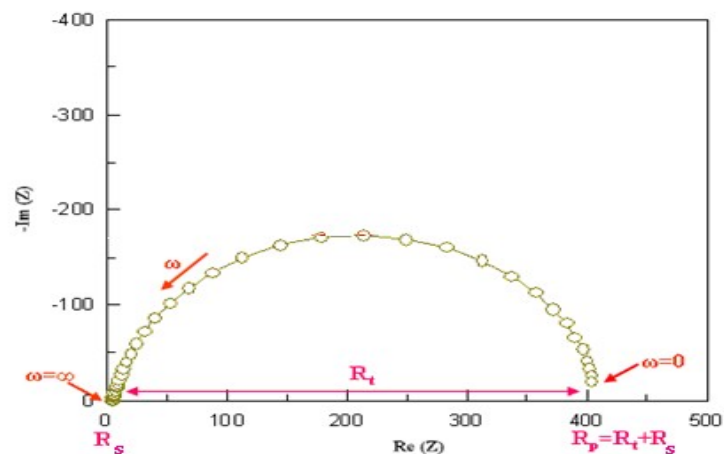


Figure III.4. Diagramme de Nyquist pour un circuit RC .

➤ **Diagramme de Bode**

Les diagrammes de Nyquist ne sont pas assez précis pour déterminer certaines boucles mal définies ou mal séparées, et ne sont pas adaptés lorsque les valeurs de R_s et R_t sont très différentes. Les diagrammes de Bode permettent de mieux visualiser les points d'inflexion du module de l'impédance, les variations de phases ainsi que les différentes constantes de temps des phénomènes électriques et/ou électrochimique mis en jeu. Pour un système simple, une interface métal/solution avec formation d'une double

couche, les diagrammes de Bode ont une forme correspondant à la figure III.5.[63].

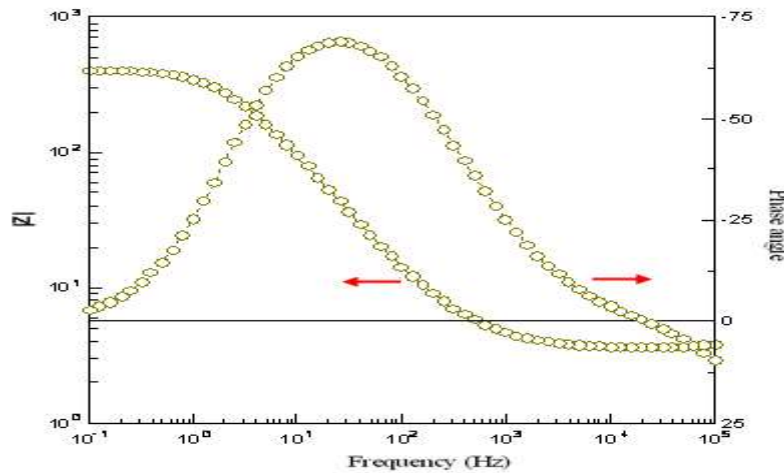


Figure III.5. Variation du module et de la phase en coordonnées de Bode correspond à une interface métal/solution.

III.4.2.3. La décomposition de l'impédance en éléments électriques simples et recherche d'un circuit électrique équivalent

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance permet d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples ; les éléments les plus couramment utilisés sont donnés dans le tableau III.2 [64] :

Tableau III.1 : Impédance des composants électriques élémentaires.

Composant électrique	Impédance	Unité
Résistance R	R	[$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
Capacité C	$\frac{1}{jC\omega}$	[$\text{F} \cdot \text{cm}^2$]
Inductance L	$jL\omega$	[$\text{H} \cdot \text{cm}^2$]

La valeur de la capacité est souvent représentée par un élément à phase constante (« Constant Phase Element »), de manière à ajuster les déviations d'un comportement diélectrique idéal, et caractérisé par un déphasage

compris entre 0 et 1. L'origine de cette déviation est essentiellement attribuée à des inhomogénéités de surface de l'électrode [65-66]: celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode comme cela est décrit sur la figure III.13. Pour exemple, ce comportement lié au déphasage n'est pas obtenu sur l'électrode de mercure: en effet, tout comme un liquide, celle-ci est parfaitement lisse à l'échelle atomique [67].

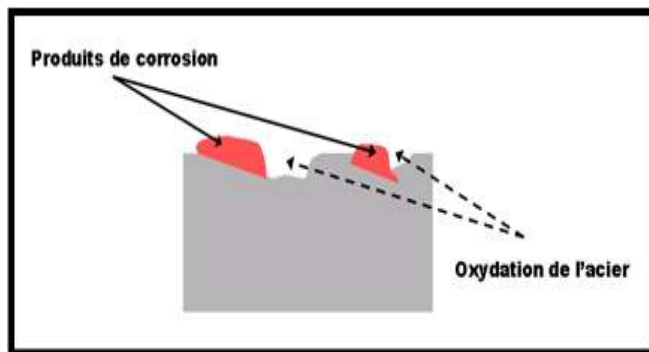


Figure III.6. Inhomogénéités à la surface de l'acier, observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.

Dans notre travail, les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées à l'aide d'un système électrochimique Solartron 1255B (Figure III.3) piloté par un logiciel d'analyse «ZPlot». Les échantillons de dimension $10 \times 10 \times 0,3$ cm³, exposant une surface circulaire de 7,55 cm² à la solution, sont utilisés comme électrode de travail. Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence au calomel saturée. Les mesures d'impédance sont effectuées, en fonction du temps d'immersion en milieu HCl 1M à 30°C, aéré. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10⁻¹ Hz. Les mesures déterminées au potentiel d'abandon sont automatiquement traitées par Zview[68].

III.5. Profilométrie optique

Un profilomètre optique est un appareil qui permet généralement de déterminer les paramètres de rugosité d'une surface donnée et d'établir sa cartographie en 2D et 3D.

Dans le cadre de mes travaux de thèse, nous avons utilisé un profilomètre optique (cyber technologie CT 100) pour caractériser les revêtements en mode de balayage vertical (VSI : vertical scanning interferometry). Deux objectifs ont été utilisés $\times 5$ et $\times 20$ pour scanner les surfaces étudiées et ce jusqu'à des dimensions de $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Grâce à cet équipement, nous avons pu déterminer[69] :

- l'épaisseur des films déposés,
- les valeurs moyennes des paramètres de rugosité (R_a, R_q, R_t).
- les rayons de courbure des substrats de Silicium revêtus (ce qui a permis de remonter aux contraintes résiduelles macroscopiques dans les films),
- les traces d'endommagement en 3D obtenues suite à des tests tribologiques (frottement par tribomètre, Scratch-test) ainsi que leurs dimensions (profondeur, largeur) grâce aux mesures en 2D pour la détermination des volumes d'usure associés,
- les cartographies en 3D des traces d'usure au niveau des billes, utilisées lors des tests de frottement, pour la détermination de leur volume d'usure.



Figure III.7. Photographie de dispositif de profilomètre optique.

III.6. Modes opératoire des essais

III.6.1. Test d'adhérence

Les performances des systèmes peints dépendent de l'adhérence entre le substrat et les différentes couches du système de peinture.

La détermination expérimentale de l'adhérence est généralement réalisée au moyen du test mécanique (test de quadrillage) qui permet de mesurer la résistance à la rupture d'un système peinture/substrat [70].

III.6.2. But des essais

Selon la norme ISO : 2409-1994 l'essai d'adhérence est une méthode pour l'estimation de la résistance d'un système de peinture à être séparée de son support, il permet d'évaluer la borne d'adhérence de peinture (bon sablage) ainsi la résistance des couches individuelles du système de peinture à la séparation d'une autre couche [71].

III.6.3. Caractéristiques des plaques de témoin

Tableau III.2 : *Caractéristiques des plaques de témoin*

Dimension	Épaisseur	Préparation de surface
(4x4) cm	120 µm	Sa 2/5

III.6.3.1. Conditions

➤ Utilisant un peigne de grattage de 6 dents (écartées de 1 mm et 2 mm), En appliquant une pression uniforme sur les plaques, effectuer 2 séries de traits à 90°, de façon à obtenir une surface quadrillée. Toutes les incisions doivent pénétrer jusqu'à la surface du support de base (Figure III.8) [72].



Figure III.8. peigne de grattage Figure III.9. brosse Figure III.10. une loupe



grossissante G.7x

- Ensuite, brosser légèrement à l'aide de la brosse, l'éprouvette 5x en avant et en arrière, dans les diagonales du quadrillage (Figure III.9.).
- Ensuite, voir le quadrillage avec une loupe grossissante G.7x. (III.10)

Inspecter le quadrillage suivant le tableau ci-dessous

Tableau III.3 : Normes comparatives

Classe	Description	Surface
0	Les bords des incisions sont parfaitement lisses: aucun des carrés du quadrillage ne s'est détaché.	
1	Détachement de petites écailles du revêtement aux intersections des incisions, qui affecte environ 5% de la partie quadrillée.	
2	Le revêtement s'est détaché le long des bords et/ou aux intersections des incisions, et affecte nettement plus de 5% jusqu'à environ 15% de la partie quadrillée.	
3	Le revêtement s'est détaché le long des bords des incisions en partie ou en totalité en larges bandes et/ou s'est détaché en partie ou en totalité en divers endroits des quadrillages. Une surface quadrillée représentant nettement plus de 15 % jusqu'à environ 35 %, est affectée.	

4	Le revêtement s'est détaché le long des bords des incisions en larges bandes et/ou quelques carrés se sont détachés en partie ou en totalité. Une surface représentant nettement plus de 35 % jusqu'à environ 65 %, est affectée.	
5	Tous les degrés d'écaillage qui ne peuvent pas être classés selon la classification 4.	

III.6.4. Test de brouillard salin

L'essai au brouillard salin détermine le pouvoir anticorrosion, selon les prescriptions de la norme AFNOR; NFX-002

Nos essais ont été réalisés au laboratoire corrosion de la DRA (ARSENOR MITTAL STEEL) sur des plaques d'acier revêtu, afin de juger l'efficacité et la résistance du système de peinture appliqué sur les parties extérieures des coques des navires de la marine algérienne[73].

III.6.4.1. Caractéristiques des plaques témoins

Tableau III.4 :Plaques revêtus

Dimension mm	Épaisseur µm	Préparation de surface	Système
100*80	120	2.5	1 primer layer: Galzinepox 30 lm Epoamine oxide of iron 80 lm Epoamine of aluminium 100 lm

III.6.4.2. L'étuve au brouillard salin :

Cette étuve permet les essais de résistance au brouillard salin conformément à la norme française AFNOR X-002 il simule les conditions atmosphérique en bord de mer.

En se basant sur les règles de corrélation courante (une heure au brouillard salin correspond a15 jours en bord de mer) .Elle est constituée par une cuve d'essai en verre polyester armé totalement inattaquable au brouillard

salin la carrosserie extérieurs est en tôle d'acier rigide laqué gris matérleté le couvercle en forme de toit, et en plexi glas transparent permettant l'observation direct des pièces en essai, il comporte un thermomètre de contrôle de la température interne, des support pour les pièces a étudier le chauffage de la cuve est assuré par une résistance électrique disposé autour de celle-ci et contrôlée par un thermomètre[74] :

- L'équipement de la pulvérisation comporte
- Un pulvérisateur normalise facilement interchangeable
- Un réservoir de solution saline
- Un dispositif d'alimentation en air comprimé
- Des collecteurs de brouillard

III.6.4.3. Conditions appliquées :

- ✓ Solution saline de 5%.
- ✓ Température à l'intérieur de la chambre de pulvérisation est de 35°C.
- ✓ Pression de 0,1Mpa.

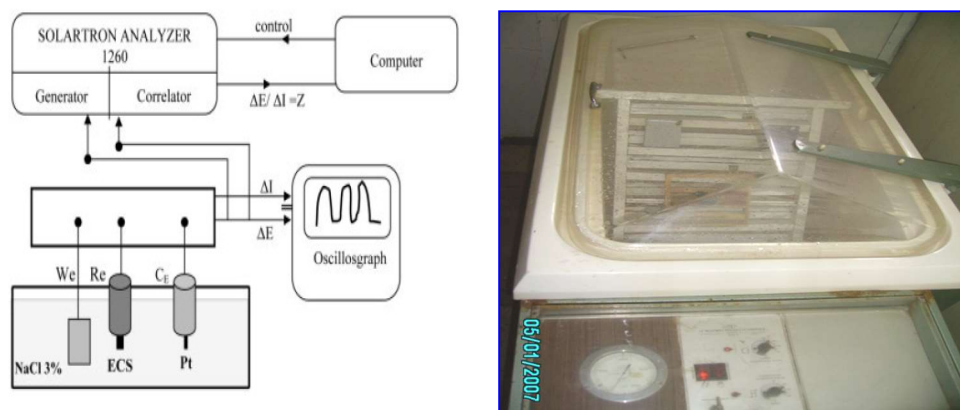


Figure .III.11. Exposition des Plaques au Brouillard Salin

III.7. Conditions et techniques expérimentales

III.7.1. Dispositif expérimental

Afin de réaliser notre partie expérimentale, on utilise un montage électrique qui comprend ; un potentiostat relié d'une part à une cellule

électrochimique à trois électrodes, et d'autre part à un ordinateur qui sert à calculer les différents paramètres électrochimiques.

Cette partie expérimentale a été réalisée au sein de laboratoire de corrosion au département de métallurgie Annaba.

III.7.2. Cellule électrochimique :

Les expériences ont été menées dans une cellule électrochimique classique en verre

de capacité 100 ml. Les électrodes sont introduites et maintenues à température ambiante et

en milieu aéré (Figure III.1).



III.12. La cellule électrochimique

III.7.2.1. Electrodes

a) Electrode de référence (ER) :

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) de type

Radiomètre Analytical. Elle possède un potentiel rigoureusement constant et reproductible

se situant à 0,241 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) tel que :

$$V/ECS = V/ENH - 0,241$$

Le potentiel réversible de l'électrode au calomel dépend uniquement de l'activité des ions chlorures dans l'électrolyte (solution saturée de KCl). L'électrode de référence est placée le plus près possible de l'électrode de travail afin de limiter les erreurs de mesures dues à la chute ohmique.

b) Contre électrode (CE) :

Aussi appelée électrode auxiliaire. C'est une grille de platine rectangulaire et son rôle est d'assurer le passage du courant électrique dans le montage à trois électrodes, de minimiser l'effet de polarisation et de localiser la chute ohmique au voisinage de l'électrode de travail.

c) Electrode de travail [75]:

L'électrode de travail, sous forme d'un disque en acier est introduite dans un porte échantillon en polytétrafluoroéthylène disposé face à la contre électrode de platine. 1 cm² de la surface de l'électrode est en contact avec la solution agitée mécaniquement et désaérée par barbotage d'azote de haute pureté (N 48)

III.7.3. Matériau utilisé

Le matériau testé dans cette étude est un acier au carbone SAE 1038 (désigné anciennement par la norme française AFNOR XC52). La composition de l'acier C52 est donnée dans le tableau III.5. Suivant :

Tableau III.5 : Analyse typique de l'acier C52

Élément (autre que Fe)	C	Si	Mn	S	Cr	Ti	Ni	Co	Cu
Teneur (%)	0,3	0,23	0,68	0,01	0,07	0,01	0,05	0,00	0,16
	7			6	7	1	9	9	

Les teneurs en éléments normaux d'élaboration Si, Mn, S, Cr, Ti, Ni, Co ainsi que Cu sont relativement faibles. La faible proportion de ces éléments permet de se baser sur le diagramme fer-carbone ; les frontières seront très peu déplacées par leur présence. Toutefois, malgré leurs basses teneurs, les

éléments «résiduels» affectent considérablement le comportement mécanique de l'acier.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'acier subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'échantillon au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (SiC #120, #600, #1200, #4000). Pour avoir une surface miroir, on procède par un polissage avec une pâte diamantée $\frac{1}{4} \mu\text{m}$, suivi d'un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage dans l'éthanol sous ultrasons et enfin un séchage sous un flux d'air. Ce traitement mécanique permet d'obtenir une très bonne reproductibilité des expériences.

Une observation, après attaque métallographique de la surface de l'acier C52, a permis de vérifier sa composition. En particulier, les différentes phases constitutives ont pu être mises en évidence. L'attaque est effectuée en trempant quelques secondes l'acier, préalablement poli, dans une solution « nital » (mélange d'acide nitrique et d'alcool éthylique dans un rapport de 3/100 en volume) [76]. L'analyse par électron secondaire de la surface de l'acier C38, après attaque nital, a permis de mettre en évidence les différentes phases en présence. En effet, nous pouvons voir à l'aide de la micrographie III.13, que la perlite est constituée de ferrite et cémentite ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$) et apparaît bien plus claire que la ferrite ou la phase α .

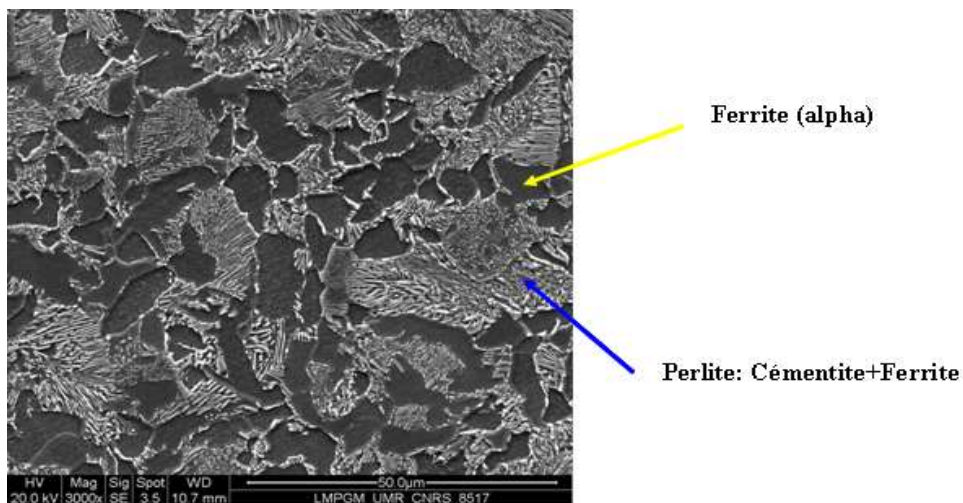


Figure III.13. *Imagerie en électron secondaire de la surface de l'acier C52 après attaque « nital ».*

III.7.4. Préparation des échantillons de travail

III.7.4.1. Plaques d'aciers XC 38

Les plaques utilisées sont d'un format (40×40) en tôle marin épaisseur 4mm, cette tôle est classée par le bureau VERITAS qui est une société dans la branche marine à pour objet la classification des navires, dans la catégorie des aciers classe A.

Les aciers sont caractérisés par leur limite d'élasticité minimale garantie égale à 235 N/mm^2 et par une résistance à la traction comprise entre 400-499 N/mm^2 .

Les plaques ont été préparées de la manière suivante :

III.7.4.2. Sablage

L'air fourni par le compresseur utilisé pour le sablage doit être exempté de toute trace d'huile et d'eau, il doit fournir un débit d'air continu de 7 bar.

L'utilisation de sable de bonne qualité, l'origine et la qualité des abrasifs sont fixés au minimum comme suit[77] :

Sable siliceux de rivière lavé, séché à arête aigues et d'un calibre correspondant à la maille 20 à 40 des normes US, et dont granulométrie permet l'obtention d'une rugosité de l'ordre de 25 à 50 micro, ou de la grenaille de fer.

Les surfaces traitées sont nettoyées tout de suite avant l'application de la couche primaire.

III.7.4.3. Matériel d'application de la peinture

➤ Pistolet pneumatique

C'est la méthode conventionnelle de pulvérisation qui est utilisée, sur le chantier un récipient fermé. Contenant la peinture dans lequel on applique une pression d'air (1.5 à 3 Kg/cm^2) comprimé pour assurer la pulvérisation.

Les avantages de la pulvérisation sont un réglage facile du débit ainsi que la possibilité d'utiliser l'air seul pour dépoussiérer la surface[78].

➤ Système de peinture étudiées

Au cours de ce travail le système de peinture déposé sur le substrat acier, et utilisé pour des essais d'immersion longue durée sous différentes conditions de protection, une peinture de trois couches : la première couche Galzinepox 30 μm , l'intermédiaire couche : epoxmine oxide de l'acier 80 μm et la couche finale Epoxamine de l'aluminium 100 μm .

Remarque :

Avant peinture, les substances métalliques ont été décapés par projection d'abrasifs type AS 2,5 selon la norme ISO 8501- 1, jusqu'à un degré de rugosité (moyen G) selon les normes NFEN – ISO 8503 -2.

III.8. Milieux d'essais

Les essais ont été effectués dans les milieux d'extraits de sols

III.9. Tests électrochimiques

III.9.1. Tests : $E=f(t)$, R_p , chronopotentiométrique, potentiostatique, spectroscopie d'impédance électrochimique

III.9.1.1. Conditions générales

- ✓ La vitesse de balayage en potentiel est de 10 mV/s
- ✓ $E=f(t)$, le temps d'immersion est de 30 min, et 2 h.
- ✓ Courbe de la résistance de polarisation $\pm 10\text{mV}$
- ✓ Le domaine de balayage en potentiel pour le chargement cathodique est de -1200m V/ECS

III.10. Préparation des échantillons de sol

III.10.1. Préparation de l'extrait de sol

- Peser dans un bécher de 100ml, une masse de 100g de sol.
- Ajouter 100ml d'eau distillé.
- Agiter le mélange et le laisser reposer une heure de temps.
- Faire filtrer le mélange.



Figure .14.Papiers filtres Figure Figure .15.Filtration Figure .16.Balance

III.10.2. Détermination des caractéristiques de l'échantillon de sol étudié

Nos essais ont été réalisés au Laboratoire de chimie SKIKDA.

III.10.2.1. Détermination de l'Humidité du sol

Méthode par séchage à l'étuve à 105°C :

- Peser dans un bécher, préalablement taré, un poids P exactement connu de terre tamisée à 2 mm (10 g par exemple)
- Porter le bécher à l'étuve pendant 24 heures
- Retirer le bécher de l'étuve et le laisser refroidir dans un dessiccateur.
- Peser

Le pourcentage d'humidité se déduit des pesées suivantes :

- ✓ Bécher vide : B ;
- ✓ Bécher+terre séchée à l'aire = P₁ ;
- ✓ Bécher+terre séchée à 105°C = P₂.

Le degré d'humidité est calculé comme suit :

$$\text{Degré d'humidité} = \frac{P_1 - P_2}{P_1 - B} \times 100$$

III.10.2.2. Détermination de Phet de la conductivité de sol

- Peser 20 g de terre (<2 mm) séchée à 40°C dans un bécher.
- Ajouter 50 ml de solution d'eau déminéralisée (ayant une conductivité inférieure à 0.2 mS.m⁻¹ à 25C et un pH >5.6) et agiter une minute avec une baguette de verre.
- Laisser reposer 2h.
- A l'aide d'un pH-mètre, et un conductimètre plonger l'électrode dans le liquide surnageant et effectuer la mesure (Figure III.7).
- Laisser la lecture stabiliser durant plusieurs seconds.
- Noter les valeurs à la deuxième décimale près.

III.10.2.3. Granulométrie

La courbe granulométrique donne une image précise de la distribution des tailles de grains au sein d'un échantillon de sol,

Le refus désigne la partie des grains retenue dans un tamis. Le refus cumulés représente tous les grains bloqués jusqu'au tamis considéré (les grains du tamis considéré plus les grains bloqués dans les tamis de mailles supérieures).

Le tamisât ou passant désigne la partie qui traverse le tamis.

Pour la réalisation de cet essai on utilise une série des tamis (Figure III.9Série des tamis)



Figure III.17.Série des tamis

III.11. Conclusion

Les différentes méthodes utilisées nous ont permis de définir toutes les caractéristiques importantes du sol étudié et du revêtement époxylique appliqué à l'acier C52 utilisé dans le fond de bac de stockage de pétrole



CHAPITRE IV

*RESULTATS ET
DISCUSSION*

IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Etude structurale

IV.1.1. Courbe granulométrique de sol bac de stockage

L'analyse granulométrique a pour but le tri par des tamis standards, des grains en fourchettes de diamètres conventionnels (Figure IV.1)

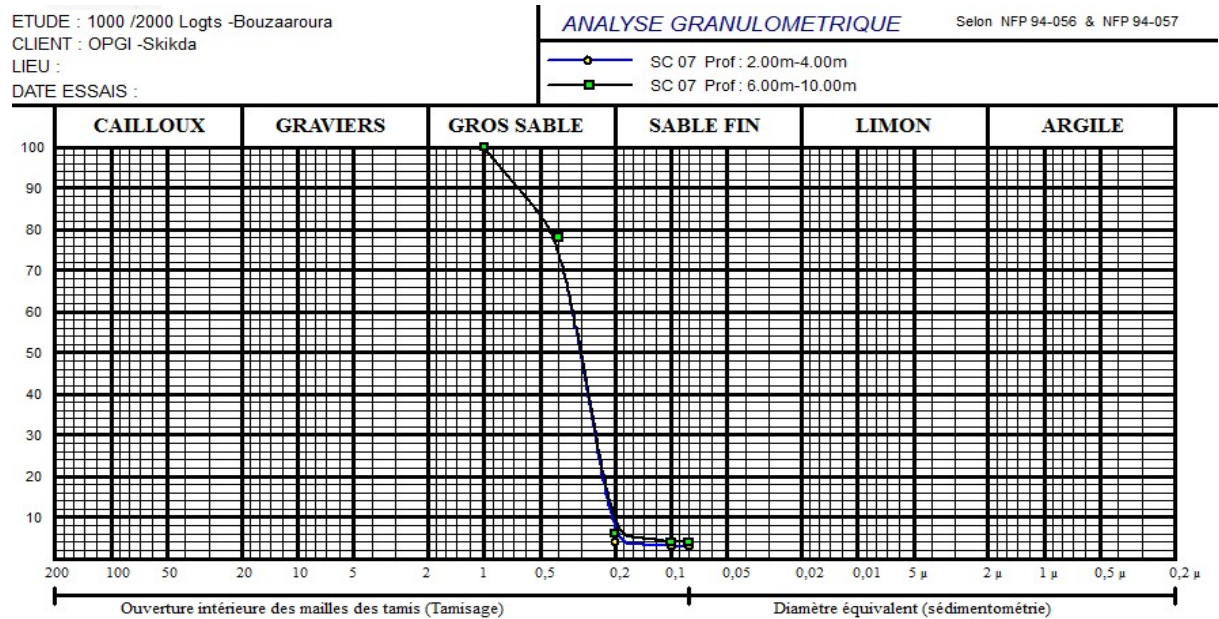


Figure IV.1 Courbe granulométrique de sol

Les couples de données granulométriques, concernant une phase granulométrique, diamètre et poids, obtenu par tamisage, est porté sur un papier graphique semi logarithmique

On a réalisé l'essai de tamisage sur l'échantillon sol le résultat obtenu est présenté dans la courbe Figure IV.1

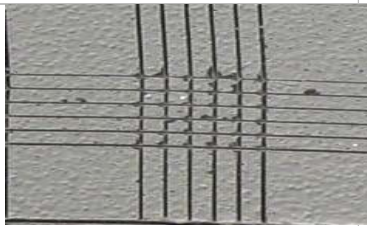
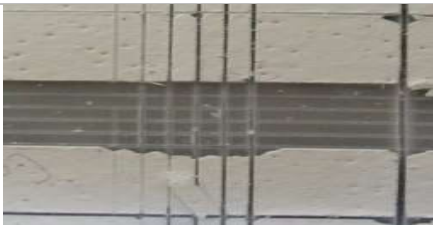
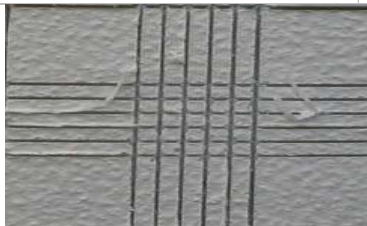
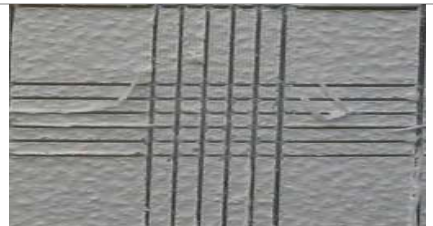
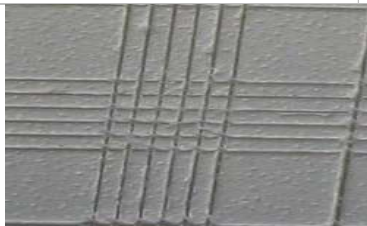
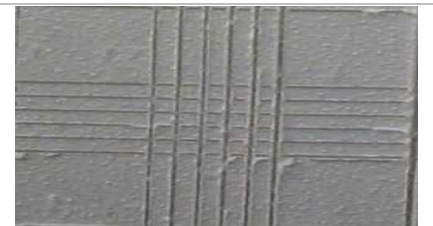
La courbe granulométrique indique que le terrain est composé du gros sable et sable fin.

IV.1.1.1. Résultat de l'adhésion

Les résultats pour l'acier de revêtement dans les conditions de traitement indiquent que le primaire atteint une classification 2B avec un traitement de 2 min à 300 W. L'adhésion du PL à la surface de l'acier à 300 W se détériore. Le traitement à 300 W apporte un classement 3B au PL. Pour le même temps de traitement à une

puissance de 300 W, le FL passe à 5B. Des temps de traitement plus longs conduisent à une détérioration de l'adhérence de la couche finale (tableau 1). L'adhérence n'est pas optimale à 300 W (PL et IL) [79].

Tableau IV .1 : Résultat de l'adhésion de l'acier de revêtement dans les conditions de traitement a 2 min à 300 W.

		PL	
processing power(W)	300	2B	0B
			
	IL		
	300	2B	3B
			
			FL
300	4B	5B	
			

IV.1.2. Rugosité surfacique

IV.1.2 .1. La 3D profilometre

Les valeurs de la rugosité de surface et les profils topographiques pour les substrats non revêtus et les substrats revêtus, dans l'extrait de sol et dans NaCl 30 g/l sont présentées dans les figures a et b, respectivement. L'analyse de la rugosité moyenne de la surface du substrat en laiton non revêtu montre que l'opération de sablage augmente considérablement la rugosité de la surface Figure IV.2 .

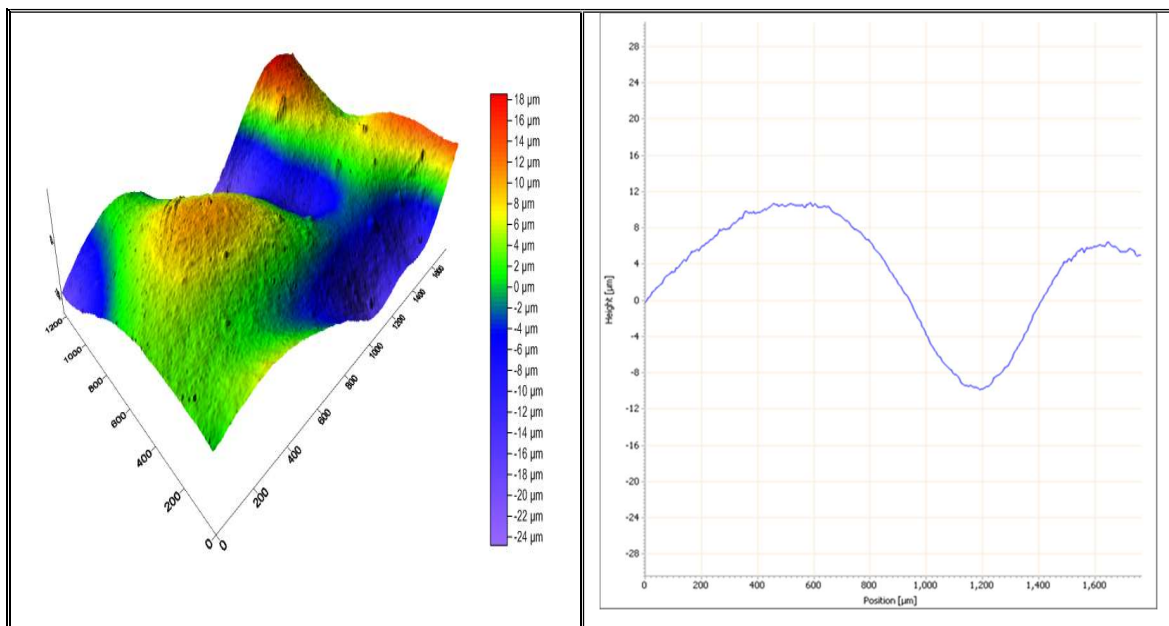
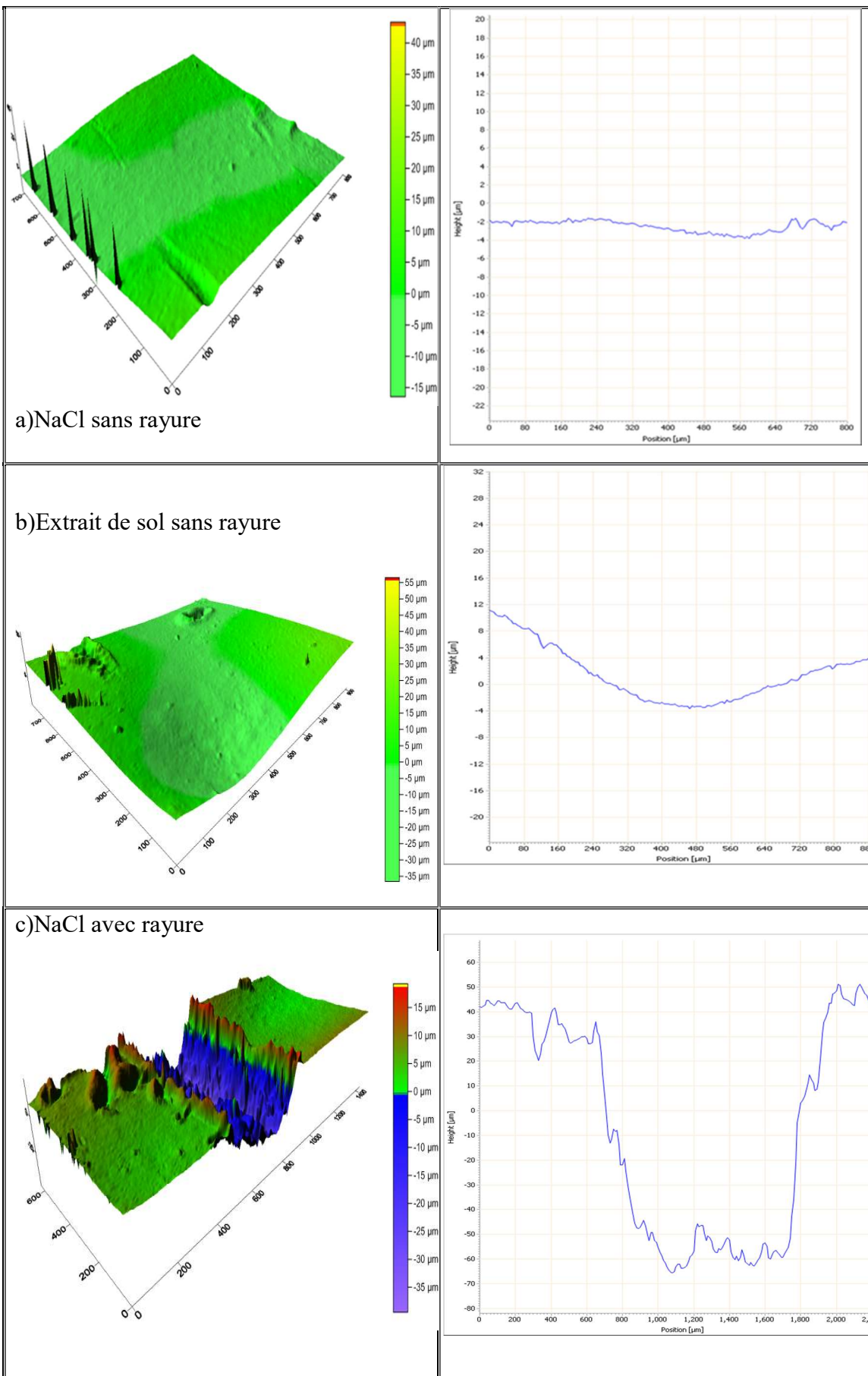


Figure IV.2 3D de la surface de C52 revêtus avants l'immersion



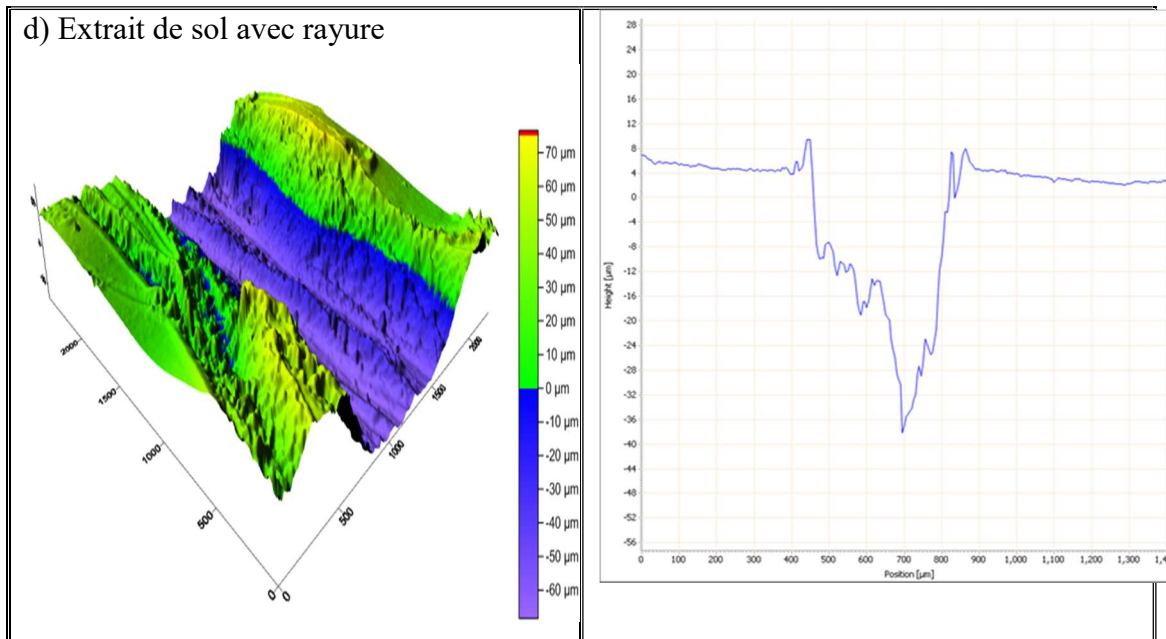


Figure IV.3 3D de la surface de C52 revêtus après l'immersion : a) NaCl sans rayure
b) Extrait de sol sans rayure ,c) NaCl avec rayure, d) Extrait de sol avec rayure

Tableau IV.2 : Paramètres impédance métriques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl 1M sans et avec nitruration à différent temps de traitement à 30°C et après 48 h d'immersion.

RMS (μm)	Après immersions		Avant immersion	
	Avec rayure	Sans rayure	Avec rayure	Sans rayure
Rms NaCl (μm)	1.29	0.14	1.22	0.16
Rms Extrait de sol (μm)	1.49	0.23	1.35	0.26
Rms Acier xc287 A (μm)	/		0.14	

Les diagrammes présentés dans la figure illustrent la variation de la rugosité de la surface

L'analyse permet de constater que la rugosité enregistrée diminue de manière significative pour les deux milieux après immersion.

la rugosité de la surface du revêtement était supérieure à celle du substrat avant immersion de l'ordre de $(1.35 \mu\text{m} \pm 0,95)$ pour l'extrait de sol et de $(1.49 \mu\text{m} \pm 1,5)$ pour NaCl30 g/l respectivement.

De plus, les résultats expérimentaux indiquent que la rugosité de surface du revêtement en est plus importante que celle du revêtement en immersion. Selon les observations en MEB, il peut être suggéré que la présence de particules peut affecter les propriétés physiques de surface des revêtements à savoir la rugosité. Où la rugosité de la surface est l'un des paramètres majeurs influant les propriétés chimiques et mécaniques du revêtement .Ceci est soutenu par une étude précédente [80].

IV.1.2.2. La microdureté :

Effet de la protection par revêtement sur l'amélioration des propriétés mécaniques de l'acier au carbone après immersion dans l'extrait de sol et NaCl 30g/l :Figure IV.4 ,

IV.5 et IV.6.

Présente la variation de la dureté en fonction de la charge de l'acier non revêtu et l'acier revêtu à différents temps d'immersion (0h, 24 h et 48 h) dans l'extrait de sol et NaCl 30g/l

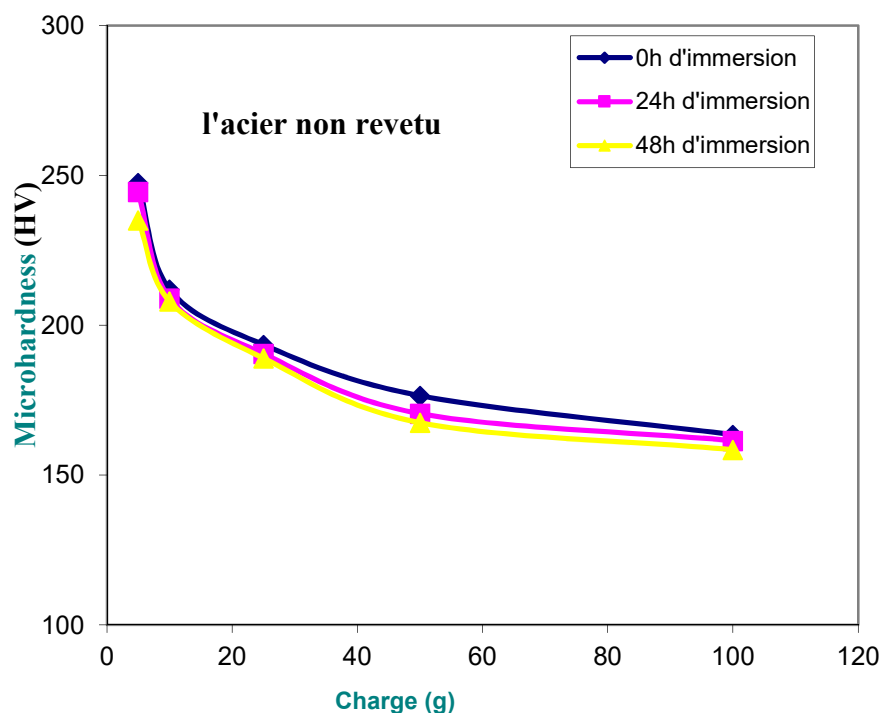


Figure IV.4 La variation de la dureté de l'acier non revêtu avant et après immersion dans NaCl à différentes charges appliquées.

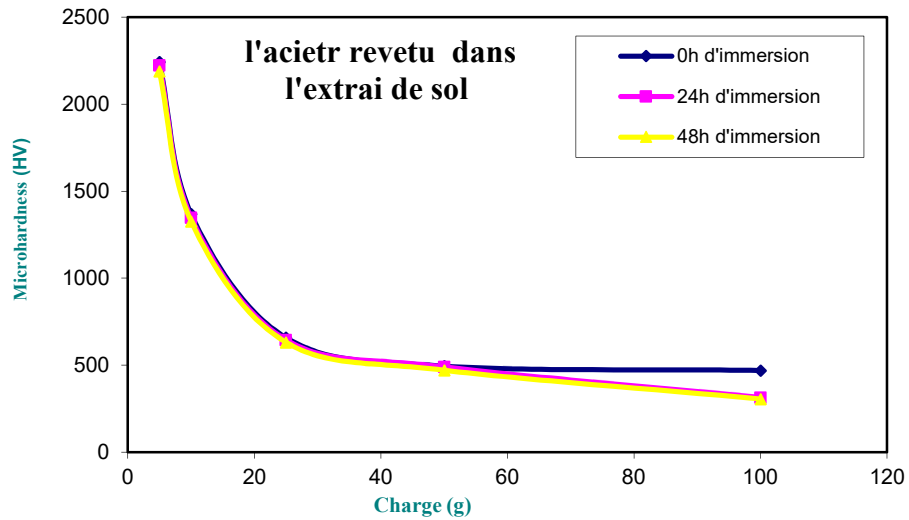


Figure IV.5 La variation de la dureté de l'acier revêtue avant et après immersion dans l'extrait de sol à différentes charges appliquées.

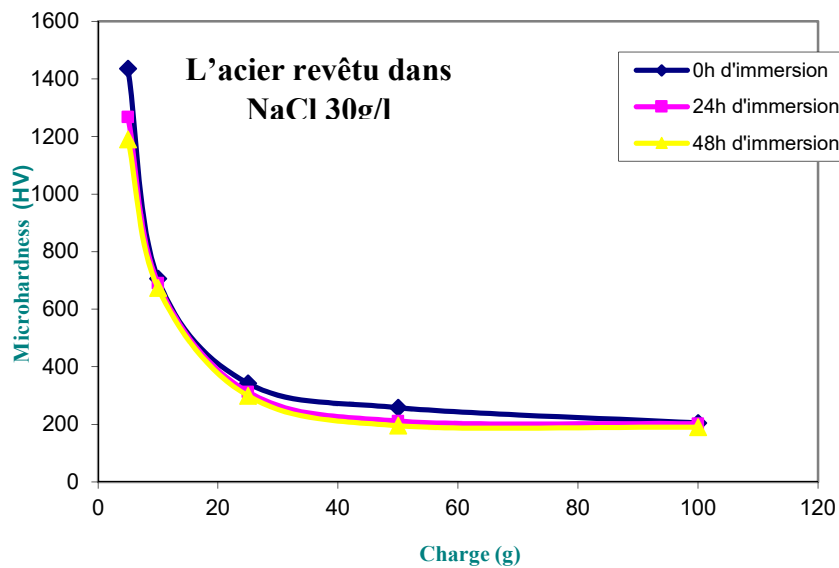


Figure IV.6 La variation de la dureté de l'acier revêtue avant et après immersion dans NaCl à différentes charges appliquées.

Nous pouvons remarquer que quelque soit le substrat étudié le profil de la dureté en fonction de la charge est identique. Néanmoins l'effet de la taille d'indentation est plus élevé pour l'échantillon traité dans l'extrait de sol, un écart important est observé entre les valeurs enregistrées avec 5g et celles obtenues avec une charge de 100g. La microdureté passe d'une valeur d'environ 2242 Hv 0,005 à 203 Hv 0,1. Après immersion dans le milieu corrosif, la microdureté diminue légèrement pour tous les échantillons.

En effet, elle Passe d'une valeur de 606 HV0.1 avant immersion à 315 HV0.1 et 306 HV0.1 respectivement après 24 h et 48 h d'immersion dans le milieu corrosif de l'échantillon dans NaCl30g/l. Ces résultats aux échantillons immergés dans l'extrait de sol. Cette dernière est responsable de l'amélioration pérenne des propriétés anticorrosion et les propriétés mécaniques de l'acier au carbone avant et après immersion dans le milieu corrosif.

En Concernant les propriétés mécaniques, les résultats montrent qu'une dureté maximale est obtenue avec les échantillons immergées dans NaCl30g et atteint une valeur de 2242 Hv0,005. Les propriétés mécaniques sont également conservées après 48h d'immersion en milieu corrosif.

IV.1.3. Etude du vieillissement des revêtements organiques par brouillard salin

L'évolution de la dégradation de la peinture sur les plaques témoins est évaluée par le taux (en %) d'endommagement de la surface revêtue pour le système de peinture.

Le tableau IV.3 montre le taux d'endommagement de la surface en fonction du nombre d'heures d'exposition au brouillard salin.

Tableau IV.3 : Exposition au brouillard salin durée de 420 h

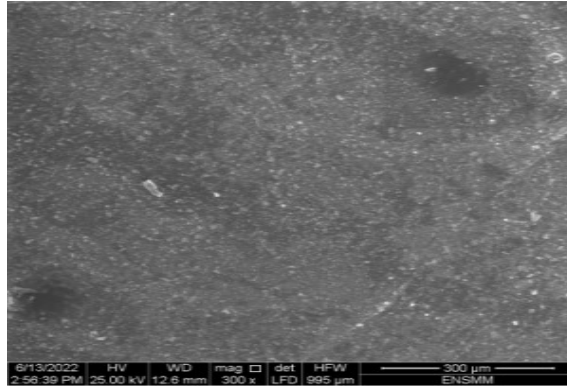
Temps (h)	Substrat	Temps (h)	Substrat
3	Intact	232	Intact
18	Intact	238	Intact
24	Intact	258	Début d'attaque
35	Intact	264	Attaque superficielle 2%
48	Intact	282	Attaque superficielle 4%
66	Intact	288	Attaque superficielle 10%

72	Intact	306	Attaque superficielle 18%
96	Intact	330	Attaque superficielle 20%
138	Intact	336	Attaque 24%
144	Intact	342	Attaque 28%
162	Intact	360	Attaque 30%
186	Intact	366	Attaque 50%
192	Intact	384	Attaque 56%
210	Intact	390	Attaque 60%
216	Intact	404	Attaque 66-75%
226	Intact	420	Attaque 80%

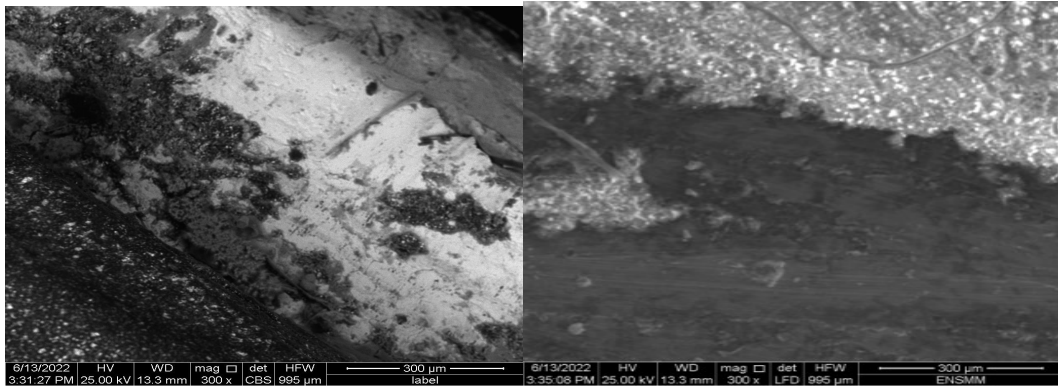
- ✚ Autour de 3 heures qui correspondent à 232h d'exposition au brouillard salin, le système de peinture reste intact (d'endommagement égale à 0%)
- ✚ Autour de 162 heures qui correspondent a 7 ans d'exposition au brouillard salin, le système de peinture reste intact (%d'endommagement après 8 ans égale a 0%)
- ✚ Après 8 ans d'exposition le système présente une attaque superficielle (présence de points de corrosion) et le taux d'endommagement de la peinture est de 10%.
- ✚ Après 336 heures, ce qui correspond à 14 ans d'exposition, la peinture subit un endommagement de 40 – 55 %.
- ✚ Après 15 ans et 3 mois d'exposition (366h), on obtient un endommagement de peinture qui dépasse 58%, une corrosion importante est remarquable après 17 ans avec un taux d'endommagement de 80 %.

IV.1.2.1.Observation de l'état de surface par le microscope optique après vieillissement prolongé

L'examen visuel de la surface métallique de l'acier revêtu après l'essai au brouillard salin après 3 heures et 336 heures, montre qu'il ya une grande dégradation de la surface, on observe des bosses manifestant une perte d'adhérence de la couche de revêtement. Aucune des bosses observés n'est ouverte pour l'échantillon, mais des fissures apparaissent sur les surfaces des échantillons peints.



a) Acier C52 avants l'immersion



b) Acier C52 dans NaCl avec rayure

c) Acier C52 extrait de sol avec rayure

Figure IV.7 *Imagerie de la surface revêtus de l'acier C52 avants et après l'immersion*

L'observation a montré aussi un produit recouvrant les cloques. Ces observations ont confirmé les résultats précédents.

- Après 3 heures, ce qui correspond à 232h d'exposition, la peinture subite un système de peinture reste intact (d'endommagement égal à 0%)
- Après 15 ans et 3 mois d'exposition (366h), on obtient un endommagement de peinture qui dépasse 58%, une corrosion importante est remarquable après 17 ans avec un taux d'endommagement de 80 %.

Les méthodes de vieillissement accéléré sont des outils souvent indispensables pour des essais de laboratoire [10]. Cette propriété à été vérifiée en comparant des échantillons d'acier protégés par revêtement vieilli au brouillard salin avec les échantillons soumis à une immersion prolongée dans les extraits de sols étudiée.

IV.2. Etude électrochimique

IV.2.1. Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion

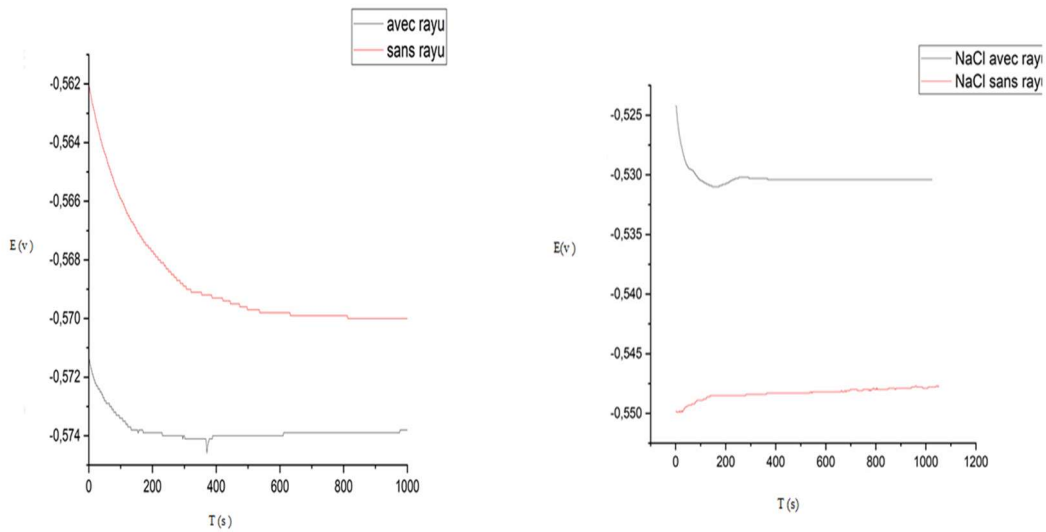
le suivi du potentiel d'abandon avec le temps d'immersion, de l'acier revêtu dans un milieu corrosif, nous renseigne sur le comportement de la surface métallique vis-à-vis de la corrosion (dissolution ou passivation). Il permet de déterminer les conditions d'exploitation de l'acier en fonction de sa composition (addition d'éléments d'alliage) ou des caractéristiques du réactif (concentration). Nous citons l'exemple du fer dans les solutions d'acide nitrique.

La mesure du potentiel du fer, en fonction de la teneur croissante en acide nitrique, montre trois comportements différents du métal

- Entre 0 et 20 % de HNO_3 , le potentiel est anodique, le fer subit une dissolution continue.
- Entre 20% et 60% de HNO_3 , le potentiel varie brutalement en fonction du temps pour une concentration donnée, le fer subit une passivation périodique.
- Au-delà de 60% de HNO_3 , le potentiel est cathodique, le fer subit une passivité stable par formation d'une couche d'oxyde insoluble.

Nous avons suivi l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion de l'acier revêtu dans les extraits de sols étudiés en fonction du temps (30 min).

Mesures du potentiel d'abandon en fonction du temps est représenté sur Figure IV.8



a) Extrait de sol 48h

b) NaCl 30 g/l 48h

Figure IV.8 Potentiel d'abandon avec le temps d'immersion (a) extrait de sol 48h et (b) NaCl 30 g/l 48h

➤ Discussion

L'allure des courbes (Figure IV.8) montre une diminution du potentiel d'abandon avec le temps d'immersion de l'acier revêtu dans les milieux d'études (extrait de sol et NaCl 30 g/l) traduisant ainsi une dégradation continue de la surface métallique. Nous expliquons l'évolution négative du potentiel par une attaque brusque de l'acier du métal à travers le revêtement. Pour l'extrait sol nous observons une stabilité avec des fluctuations qui traduit les valeurs stables et nobles du potentiel suite à une protection permanente de l'acier.

Le potentiel des substrats dans les électrolytes sont de l'ordre de -570 mV pour l'extrait de sol et de -530 V pour la solution NaCl 30g/l sans défauts artificiel à la surface du revêtement.

A travers les valeurs des potentiels et les courbes tracées, nous pouvons dire que le potentiel d'abandon initial pour l'extrait de sol est plus électronégatif que ceux obtenue dans NaCl électrolytes traduisant ainsi une activation de la surface (revêtement /métal). Cet état de fait peut être expliqué par la réaction entre le milieu agressif et le système (revêtement /métal).

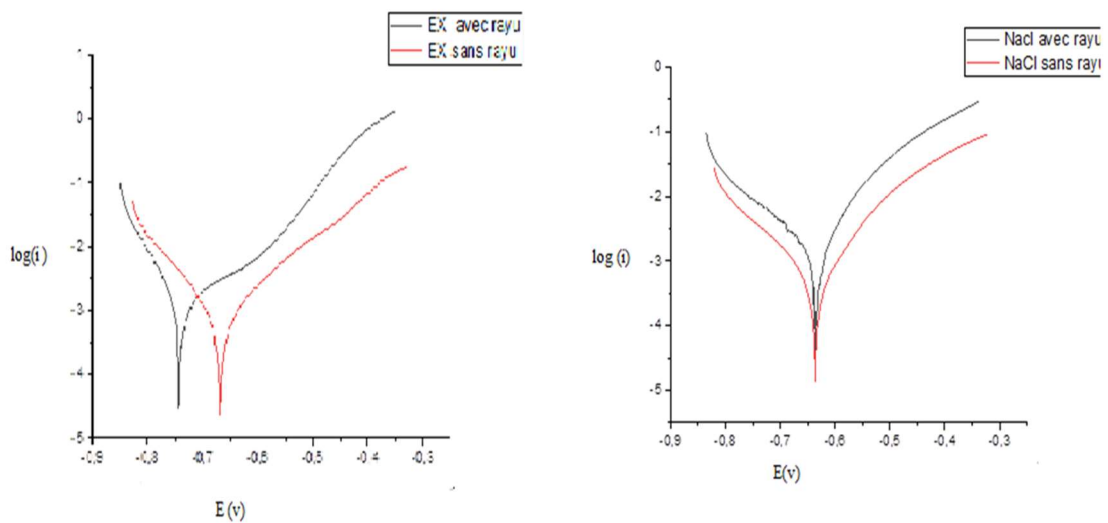
La stabilité du potentiel est liée à l'existence d'un équilibre dynamique entre les deux réactions d'oxydo réduction.

Dans le cas d'une rayure a la surface de revêtement dans les deux milieux , nous assistons à des fluctuations du potentiel en fonction du temps d'immersion que nous attribuons a la formation des produits de corrosion instable , peu adhérent et poreux .

IV.2.1.1. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation i - E permettent d'obtenir un grand nombre d'information sur la densité des courants anodiques et cathodiques.

Les valeurs de densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (b_c et b_a) et l'efficacité d'inhibition $E(\%)$ pour différents extraits de sols sont reportées dans le tableau IV.4 et représente par la figure IV.10



a) *Extraite de sol*

b) *NaCl 30g/l après 48h d'immersion*

Figure IV.9 *Courbe de polarisation (Tafel) de l'acier revêtu dans les solutions (a) extraite de sol, (b) NaCl 30g/l après 48h d'immersion*

Tableau IV.4 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier revêtu de l'acier revêtu dans les solutions (a) extraite de sol, (b) NaCl 30g/l après 48h d'immersion.

Acier revetus	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(mA)$	$\beta_a(mV)$	$\beta_c(mV)$	$V_{corr}(\frac{mm}{ans})$
Extrait de sol avec rayure	-744	0.543	145	38.8	0.007
Extrait de sol sans rayure	-669	0.781	148.8	87.1	0.01
NaCl avec rayure	-636	1.925	133.6	114	0.024
NaCl sans rayure	-636	0.619	128.1	111	0.008

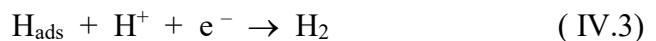
Dans le domaine cathodique, une diminution du courant cathodique. Néanmoins, la diminution du courant n'est pas proportionnelle au temps d'immersion. La réaction cathodique est la réduction du cation hydrogène. On admet que cette réaction nécessite deux étapes successives. La première est la réaction de décharge (ou réaction de Volmer):



Les opinions diffèrent sur la seconde étape qui pourrait être soit purement chimique:



Soit électrochimique:



Dans notre cas, les courbes cathodiques se présentent sous forme de droites de Tafel indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.

Dans le domaine anodique, une augmentation plus importante du courant partiel anodique que dans le domaine cathodique (figure IV. 9), surtout pour l'échantillon dans l'extrait de sol avec rayure. L'effet de la conductivité électrolytique peut être considéré comme paramètre prédominance anodique.

Pour les deux échantillons dans (extrait de sol et NaCl 30g/l) sans rayure on observe qu'il n'y a pratiquement plus d'effet sur les courbes anodiques et les courants partiels anodiques diminuent rapidement dans la deuxième région des potentiels élevés de polarisation. Ce phénomène peut être expliqué par la l'agressivité faible de ces solutions. Dans ce cas, la vitesse de dissolution est plus faible.

D'après les résultats obtenus dans le tableau IV.4, nous pouvons conclure que :

Cette technique électrochimique stationnaire reste toutefois insuffisante pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

IV.2.2. Résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion

Les mesures de la vitesse de corrosion au moyen de la technique de la résistance de polarisation consistent à tracer les courbes « intensité – potentiel » de l'acier revêtu dans le milieu d'étude en effectuant un balayage en potentiel de $\pm 10\text{mV /ECS}$ au voisinage du potentiel d'équilibre avec une vitesse de balayage de 100 mV/min , et le suivi du courant de corrosion. Les résultats obtenus sont représentés par la figure (IV.10) et regroupés dans le tableau.IV.4, l'évolution globale des courbes semble similaire pour l'ensemble d'échantillons.

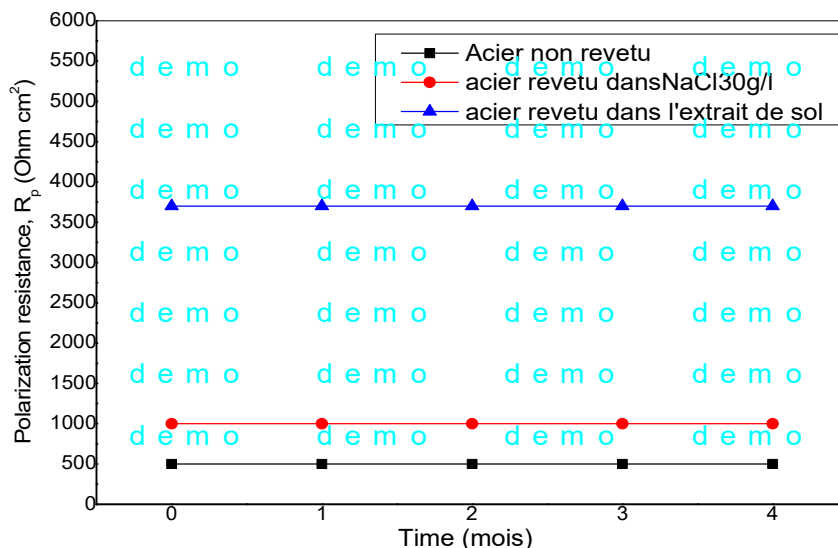


Figure IV.10 Résistance du polarisation en fonction du temps d'immersion.

Tableau IV.5 : Résistance de polarisation, courant de corrosion et le potentiel de corrosion pour les échantillons revêtus dans les extraits de sol

Paramètres	acier	Acier revêtu dans l'extrait de sol	Acier revêtu dans NaCl 30 g/l
Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	900	3200	1500
E (mV)	-527	-405	-458
I (mA /cm ²)	0.47	0.12	0.37

En effet, pour l'échantillon revêtu dans NaCl 30 g/l la résistance de polarisation présente une valeur très élevée que celle dans l'extrait de sol et une faible densité du courant, cela est dû à la couche stable et adhérent a la surface de l'acier. Pour l'extrait de sol la valeur de la Rp diminue pour les grandes valeurs du courant en fonction du temps, cela est dû à l'infiltration a travers le revêtement de la solution électrolytique et à la dégradation au fur et a mesure que le temps d'immersion augmente (03 mois).

Ces valeurs sont cohérentes et traduisent d'une manière générale l'effet du temps d'immersion (3 mois) sur la dégradation du pouvoir protecteur du système en fonction d'immersion.

IV.2.3.Chargement Cathodique (courbes de polarisation potentiostatique)

La méthode des courbes de polarisation en régime potentiostatique (chargement cathodique) consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps pour une valeur de potentiel imposé constant. Les essais sont effectués aux conditions suivantes :
Potentiel imposé

$E = -1200 \text{ mV/ECS}$ pour une durée d'immersion de 1 heures. L'allure des courbes obtenues est illustrée par la figure (IV.11).

Les allures des courbes obtenues successivement pour le système en fonction du temps d'immersion montre une évolution notable de la densité du courant des zones cathodiques vers les zones anodiques en fonction du temps d'immersion. Cette évolution remarquable du système pourrait être liée à l'infiltration de la solution suite à

la dégradation de la peinture dans l'extrait de sol de sol. L'évolution faible du courant pour les premier temps d'immersion reflète la bonne adhérence de la peinture par rapport au subjectile.

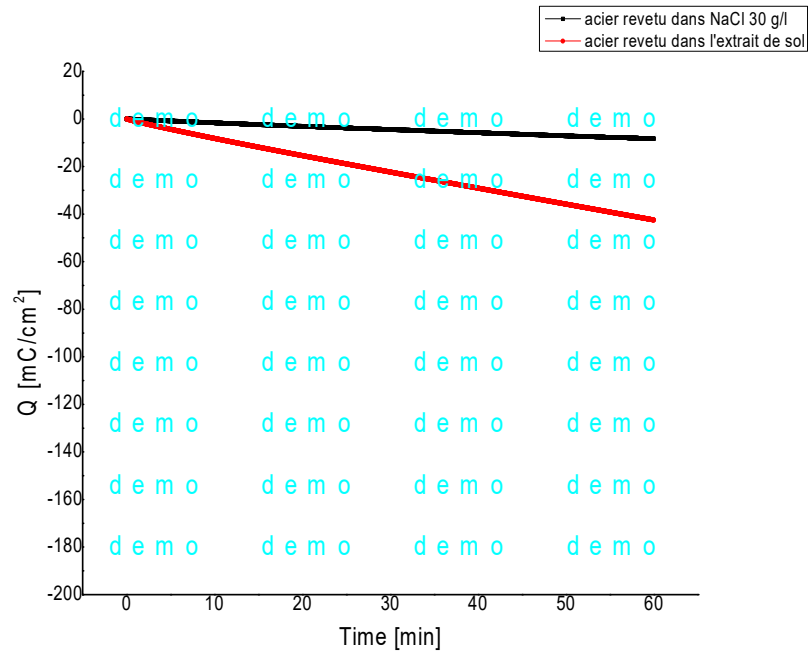


Figure IV.11 Courbe de polarisation potentiostatique (Chargement Cathodique) de l'acier revêtu pendant 1 h dans (a) l'extrait de sol (b) NaCl30 g/l

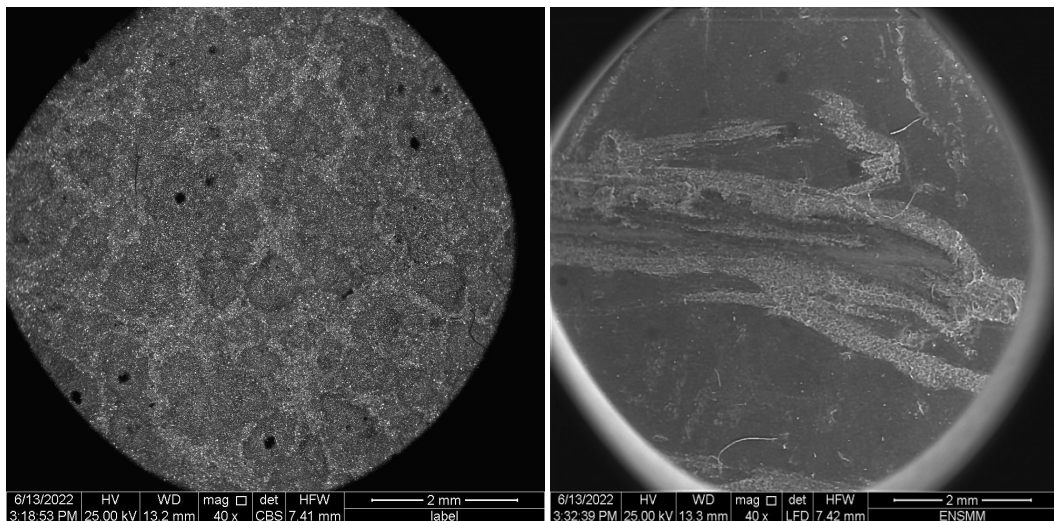
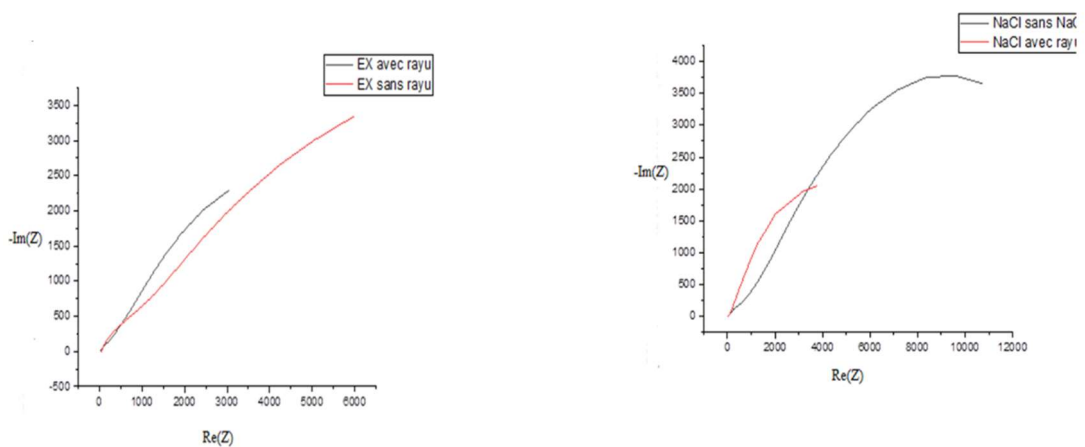


Figure IV.12 a) Extrait de sol sans rayure. b) Extrait de sol avec rayure

IV.2.4. Diagramme d'impédance électrochimique

La figure IV.14 représente les diagrammes de Nyquist des aciers revêtus et immergés dans les extraits de sol. L'évolution avec le temps des spectres d'impédance montre qu'ils sont fortement dispersés à basse fréquence. Ceci est dû au fait que les courants sont très faibles. Le revêtement reste fortement protecteur avec un module d'impédance en basse fréquence supérieur à $12 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et aucune détérioration des films n'est observable à l'œil nu. Des indications supplémentaires sont obtenues à partir des diagrammes d'impédance. Les diagrammes de Nyquist de l'acier revêtu dans les extraits de sol sont présentés dans la figure



a) *Extrait de sol avec et sans rayure*

b) *NaCl avec et sans rayure*

Figure IV.13 *diagramme d'impédance a) Extrait de sol , b) NaCl avec et sans rayure*

L'analyse des résultats obtenus nous permet de faire les remarques suivantes :

- les valeurs de R_{tc} deviennent plus importantes pour l'extrait de sol et atteint une valeur maximale de $96.48 \mu \text{cm}^2$. Cette augmentation est associée à la couche protectrice dans le milieu corrosif permettant d'accroître les propriétés anticorrosion de l'acier revêtu. Ces résultats corroborent ceux obtenus précédemment.

Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus par les méthodes stationnaires. Ce qui indique que le type d'extrait de sol permet d'obtenir un état de surface homogène et uniforme

IV.3. Partie théorique

IV.3.1. Étude théorique

IV.3.1.1. Calculs de chimie quantique

Les structures de l'ORGS et de l'amas de Fe₁₈ ont été optimisées à l'aide de la fonctionnelle DFT-B3LYB et de l'ensemble de base TZVP du paquet Turbomole .Le Conductor-like Screening Model for Real Solutions (COSMO-RS) a été calculé à l'aide du programme COSMOTerm . Les méthodes de chimie quantique sont très utiles pour élucider la relation entre la structure électronique et la réactivité. Ainsi, les calculs de chimie quantique ont été largement utilisés dans les études d'inhibition de la corrosion. Les descripteurs de la réactivité chimique tels que l'électronégativité, la douceur, le potentiel chimique, la dureté chimique et l'écart énergétique HOMO-LUMO ont été calculés.

À partir des états fondamentaux d'ionisation (I) et d'affinité électronique (A), il peut déduire les équations de dureté (η) et de potentiel chimique (μ) ou d'électronégativité (χ), respectivement [81].

$$\chi = -\mu = \frac{I+A}{2} \quad (\text{IV.4})$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (\text{IV.5})$$

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (\text{IV.6})$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (\text{IV.7})$$

E_{HOMO} et E_{LUMO} représentent l'énergie des orbitales HOMO et LUMO, respectivement. Les valeurs d'électronégativité et de dureté déterminent l'indice d'électrophilie (ω) d'un ion, d'un atome ou d'une molécule.

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (\text{IV.8})$$

Le pourcentage d'électrons transportés de la molécule ORGS à la surface de l'échantillon CS est calculé comme suit: $\Delta N_{\text{max}} = -\frac{\mu}{\eta}$ (IV.9)

➤ Mélanges de polymères

La miscibilité du polymère a été étudiée à l'aide du module Mélanges du Matériel Studio. La thermodynamique de différents matériaux peut être estimée directement à

partir de leurs structures chimiques. Tout ce qui est nécessaire pour exécuter la simulation du mélange est un champ de force et les structures des molécules.

La définition thermodynamique de la miscibilité dans les mélanges de différents matériaux peut être donnée. Il est possible de suivre la théorie de Flory et Huggins, qui est basée sur le calcul de l'énergie libre de mélange, qui définit l'état d'un mélange. Elle décrit les composés comme étant soit solubles, soit insolubles :

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\phi_A}{n_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{n_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \quad (\text{IV.10})$$

n_A et n_B sont les nombres de moles des deux composants et leurs fractions volumiques ϕ_A et ϕ_B correspondantes. Les deux premiers termes donnent l'entropie combinatoire du mélange, toujours négative[38]. Le paramètre de Flory Huggins (χ) est défini

comme suit.

$$\chi = \frac{E_{\text{mix}}}{RT} \quad (\text{IV.11})$$

L'énergie de mélange, E_{mix} , est calculée en divisant l'énergie libre du mélange par la somme des énergies des composants purs (base (b) et écran (s)).

$$E_{\text{mix}} = 1/2 Z (E_{\text{bs}} + E_{\text{sb}} - E_{\text{bb}} - E_{\text{ss}}) \quad (\text{IV.12})$$

E_{bb} , E_{ss} , E_{sb} , E_{bs} : Energies de liaison de deux molécules b et a, où b désigne la "base" et s l'"écran". Z désigne le numéro de coordonnées [82].

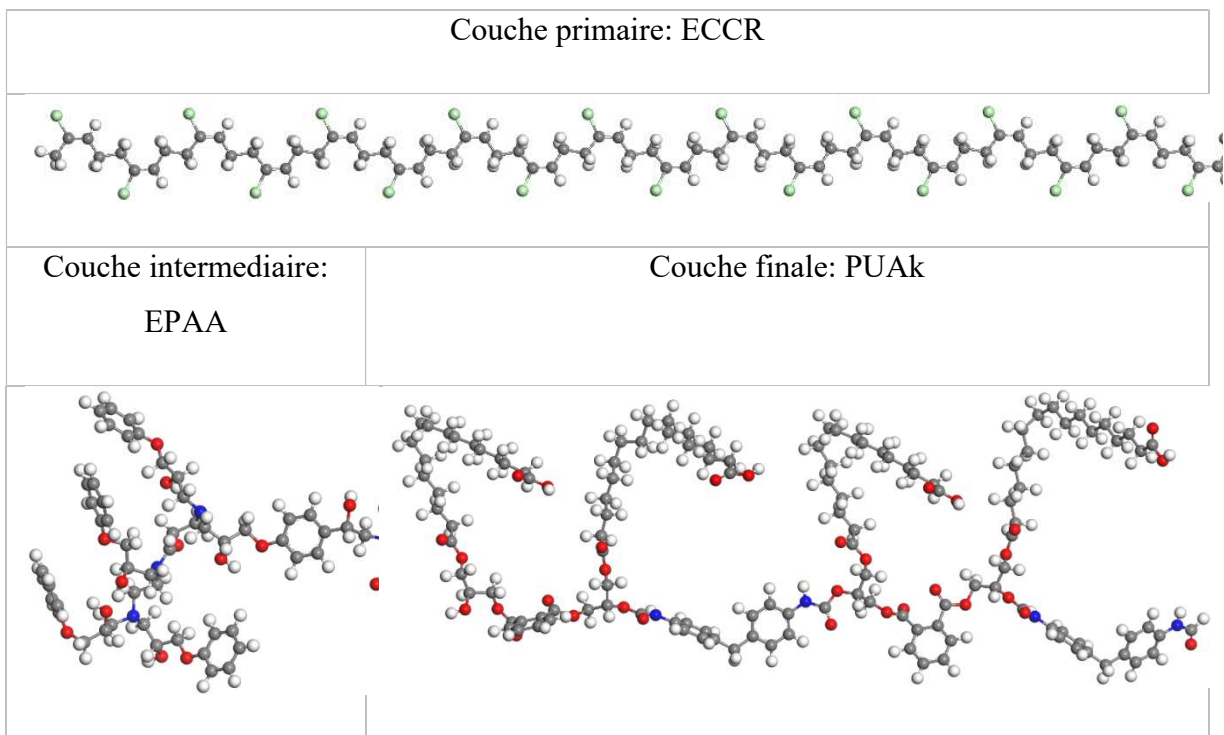


Figure IV.14 *Graphiques 3D*

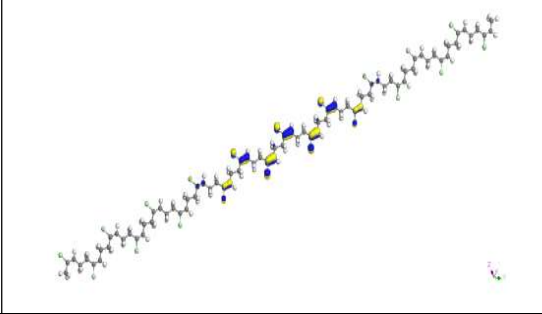
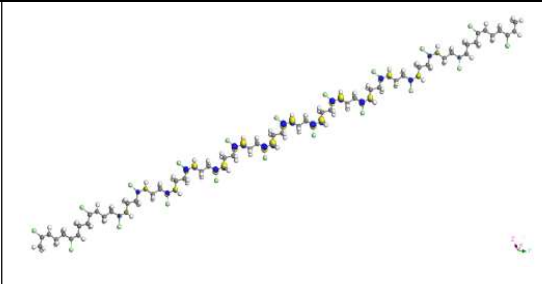
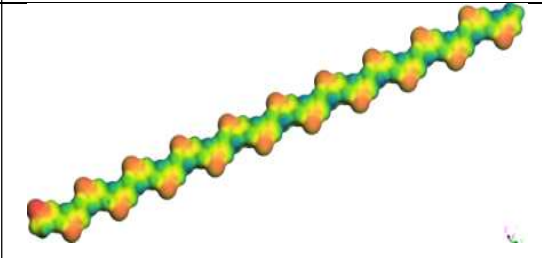
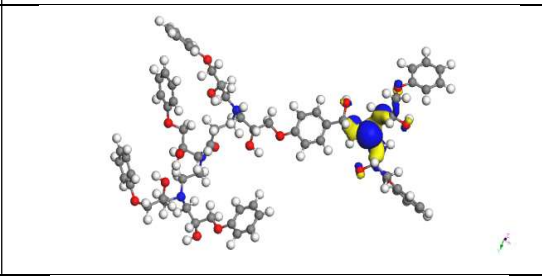
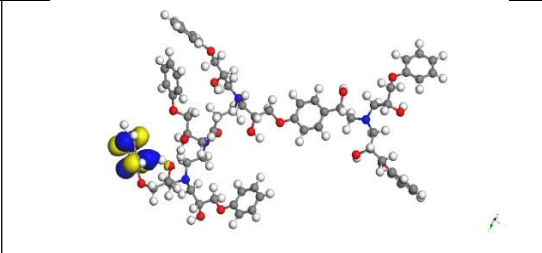
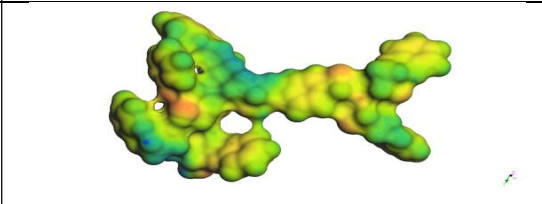
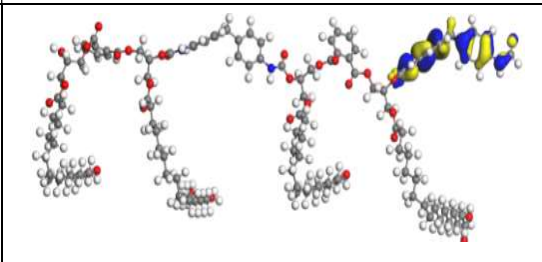
IV.3.1.2. Étude DFT

L'indice d'électrophilie (ω) est similaire à la dureté chimique et au potentiel en termes de réactivité globale. Cet indice de réactivité indique la présence d'une charge supplémentaire (ΔN). Si les électrophiles peuvent prendre des électrons dans leur environnement, leur énergie doit baisser. Le potentiel chimique électronique de la molécule détermine la direction du transfert de charge. Par conséquent, ses potentiels électrique et chimique doivent être négatifs. Entre deux molécules, les réactions chimiques incluent souvent des nucléophiles dont l'indice d'électrophilie est plus faible. Dans le système étudié, l'EPAA fonctionne comme un nucléophile dans les couches de contact ECCR/EPAA et comme un nucléophile dans les couches de contact EPAA/PUAk. Le PUAk est un nucléophile, tandis que l'ECCR est un électrophile. L'ECT (transfert de charge électrophile) est défini comme suit [83] :

$$ECT = \left(-\frac{\mu}{\eta}\right)_A - \left(-\frac{\mu}{\eta}\right)_B \quad (\text{IV.13})$$

$ECT > 0$. charge ow de B à A ; et pour $ECT < 0$. charge ow de A à B. Les valeurs ECT calculées (tableau 6) confirment que les flux d'électrons vont de l'ECCR à l'EPAA ($ECT < 0$) et de l'EPAA à PUAk ($ECT < 0$).

Lorsque ces orbitales sont entrelacées, la théorie des orbitales moléculaires frontières (FMO) affirme que la vitesse de la réaction peut être prédite avec précision. Une espèce électrophile attaquerait là où la densité de l'HOMO est plus grande. De même, il y aurait une plus grande concentration de LUMO dans une région où une espèce nucléophile attaquerait. L'écart énergétique orbital frontal nous renseigne sur la réactivité chimique et la stabilité cinétique d'une molécule. Par rapport à d'autres molécules, la capacité de polarisation des molécules à faible écart orbital est plus remarquable. Certains qualifient ce composé de "mou" en raison de sa faible stabilité cinétique et de son taux de réaction chimique élevé. L'orbitale HOMO sert principalement de donneur d'électrons. L'orbitale LUMO est le principal accepteur d'électrons. Les orbitales de frontière et le graphique sigma sont fournis dans la Figure 9. Une plus grande stabilité a été trouvée pour l'ECCR que pour le PUAk, qui était plus réactif.

ECCR	HOMO	
	LUMO	
	Sigma chart	
EPAA	HOMO	
	LUMO	
	Sigma chart	
PU/Ak	HOMO	

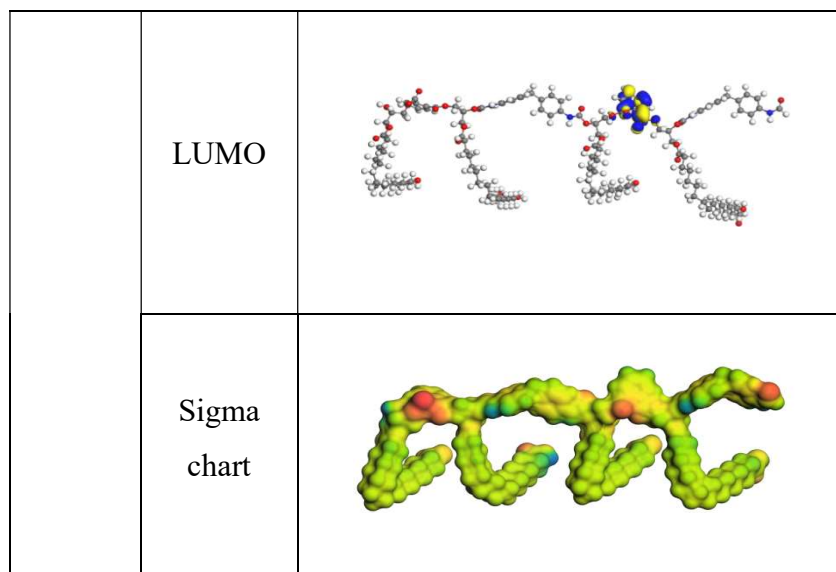
Figure IV.15 Graphiques 3D de HOMO, LUMO et σ -chart.

Tableau IV.6 : Descripteurs de réactivité globale.

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	GAP (ev)	χ	η	ω	ΔN_{\max}	ECT
ECCR	-5.423	-1.242	4.181	3.332	2.091	2.656	1.594	-0.874
EPAA	-4.648	-1.967	2.681	3.308	1.340	4.081	2.468	-0.573
PUAk	-5.189	-2.621	2.568	3.905	1.284	5.938	3.041	

IV.3.1.3. Étude des mélanges

Le mélange des systèmes en interaction, à savoir ECCR, EPAA et PUAk, est résumé dans le tableau 6. Les résultats révèlent que l'EPAA (deuxième couche) et la PUAk (troisième couche) ont une énergie de mélange plus faible (6,16 kcal mol⁻¹ à 298,15K avec $\chi=10,39$) que l'ECCR (première couche) et l'EPAA (deuxième couche) (80,79 kcal mol⁻¹ à 298,15K avec $\chi=136,43$). La mesure de Florry-Huggins indique que le mélange de l'EPAA et de la PUAkt est plus simple que le mélange de l'ECCR et de l'EPAA. Le nombre de coordination estimé suggère que les distributions des deux polymères aux

deux interfaces (première/seconde ; seconde/troisième) sont équivalentes. Le système avec huit molécules d'EPAA autour de PUAk a un nombre Z plus élevé. Ceci permet de déduire que l'EPAA opère comme une couche de séparation.

La distribution de l'énergie de mélange est illustrée à la figure 17. Les graphiques pondérés de Boltzmann générés démontrent sans équivoque que l'ensemble du système est compatible avec les graphes superposés. [84].

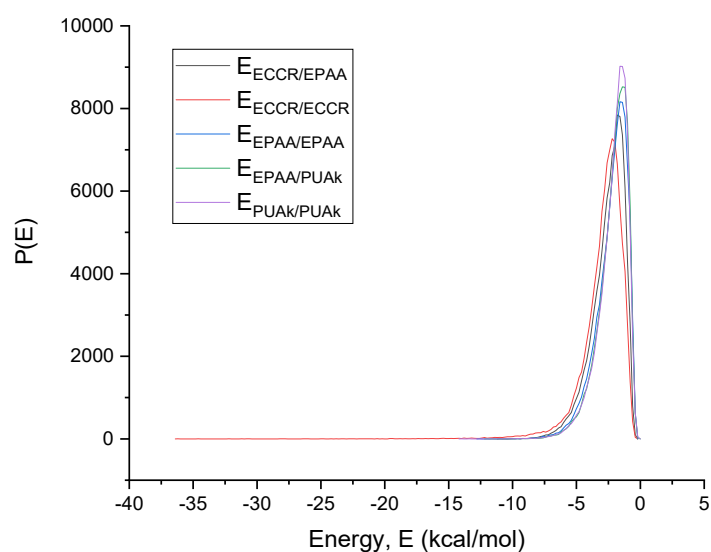


Figure IV.16 Graphique de distribution de l'énergie du mélange.

Tableau IV.7 : Mélange des systèmes en interaction : Les énergies sont en $kcal\ mol^{-1}$.

Base	Écran	χ (298 K)	E_{mix} (298 K)				
			Z_{bb}	Z_{bs}	Z_{sb}	Z_{ss}	
ECCR	EPAA	136.43	80.79	5.36	5.90	4.70	5.59
ECCR	PUAk	90.14	53.38	5.36	5.08	5.88	5.49
EPAA	PUAk	10.39	6.16	5.59	4.15	7.23	5.49

Conclusion générale

L'objectif principal de notre recherche est d'étudier le comportement électrochimique vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone revêtu dans deux milieux de nature d'agressivité différent a partir de solution d'extrait de sol normalement aérés et non agités et NaCl 30 g/l par les méthodes électrochimiques stationnaires et transitoire et calcul théorique (méthode de simulation).

A l'aide de ces techniques nous pouvons confirmer le rôle important des états stationnaires.

Le comportement électrochimique de l'acier revêtu est identique dans les milieux d'études:

Les courbes E-t, I-E, Rp sont même ordre de grandeurs.

- A travers les valeurs des potentiels et les courbes tracées, nous pouvons dire que le potentiel d'abandon initial pour l'extrait de sol est plus électronégatif que ceux obtenue dans NaCl 30 g/l traduisant ainsi une activation de la surface (revêtement /métal). Cet état de fait peut être explique par la réaction entre le milieu agressif et le système (revêtement /métal).
- Les densités de courant de corrosion relevées sur les courbes de polarisation.

$E=f(\log i)$, avec l'extrapolation des droites de Tafel indiquent une corrosion accélérée dans les L' extraits de sol avec rayure les facteurs déterminant l'agressivité du milieu sont :

- La conductivité qui est liée a la composition chimique de l'électrolyte.
- La nature de sol.
- Les allures des courbes obtenues successivement pour le système en fonction du temps d'immersion montre une évolution notable de la densité du courant des zones cathodiques vers les zones anodiques en fonction du temps d'immersion. Cette évolution remarquable du système pourrait être liée à l'infiltration de la solution suite à la dégradation de la peinture dans l'extrait de sol avec rayère. L'évolution faible du courant pour les premier temps d'immersion reflète la bonne adhérence de la peinture par rapport au subjectile dans le NaCl 30 g/l.

L'analyse des résultats obtenus nous permet de faire les remarques suivantes:

➤ les valeurs de R_{tc} deviennent plus importantes pour l'extrait de sol et atteint une valeur maximale de $96.48 \mu \text{ cm}^2$. Cette augmentation est associée à la couche protectrice dans le milieu corrosif permettant d'accroître les propriétés anticorrosion de l'acier revêtu.

➤ Les essais au brouillard salin montrent :

✚ Autour de 162 heures qui correspondent à 7 ans d'exposition au brouillard salin, le système de peinture reste intact (%d'endommagement après 8 ans égale à 0%).

✚ Après 15 ans et 3 mois d'exposition (366h), on obtient un endommagement de peinture qui dépasse 58%, une corrosion importante est remarquable après 17 ans avec un taux d'endommagement de 80 %.

➤ les résultats expérimentaux indiquent que la rugosité de surface du revêtement est plus importante que celle du revêtement en immersion.

➤ Les observations en MEB, montrent que la présence de particules peut affecter les propriétés physiques de surface des revêtements à savoir la rugosité. Où la rugosité de la surface est l'un des paramètres majeurs influant les propriétés chimiques et mécaniques du revêtement

➤ L'étude théorique montre que le mélange des systèmes en interaction, à savoir primaire, intermédiaire et final révèlent que la couche finale et la deuxième couche ont une énergie de mélange plus faible ($6,16 \text{ kcal mol}^{-1}$ à $298,15\text{K}$ avec $\chi=10,39$) que la première couche deuxième couche ($80,79 \text{ kcal mol}^{-1}$ à $298,15\text{K}$ avec $\chi=136,43$).

➤ La mesure de Florry-Huggins indique que le mélange de l'EPAA et de la PUAkt est plus simple que le mélange de l'ECCR. Le nombre de coordination estimé suggère que les distributions des deux polymères aux deux interfaces (première/seconde ; seconde/troisième) sont équivalente.

Perspectives

Vu l'intérêt scientifique et industrielle de notre travail, il serait intéressant de poursuivre cette étude dans différentes conditions telles que des temps d'immersion

très longs,. En plus, d'autres techniques plus performantes peuvent être utilisées pour l'étude et la caractérisation de nos mélanges a savoir l'impédance locale, la XPS et le Raman in-situ qui permettent de déterminer les mécanismes de formation, d'adsorption et de croissance des film d'oxydes à différentes étapes de leur formation et de voir le côté tribologique des surfaces.

Références

- [1] D. Landolt, Corrosion and Surface Chemistry of Metals, CRC Press, Italy, 2007.
- [2] G. Reinhard, P. Simon, U. Rammelt, Application of corrosion inhibitors in waterborne coatings, Prog. Org. Coat. 20 (1992) 383–392.
- [3] F. Perrin, T. Phan, D. Nguyen, Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in phosphonic acid amphiphile aqueous micellar solutions for waterborne corrosion protection coatings, J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 53 (2015) 1606–1616.
- [4] R. Baskar, D. Kesavan, M. Gopiraman, K. Subramanian, Corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M hydrochloric acid medium by new photo-cross-linkable polymers, Prog. Org. Coat. 77 (2014) 836–84.
- [5] M^{elle}MEFTAH Yasmine, Utilisation de l'extrait d'Aloe Vera comme Inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone X70 dans le milieu chlorhydrique à différentes concentration .2016-2017.
- [6] P. A. Schweitzer; «Fundamentals of corrosion mechanisms, causes, and preventative methods »by Taylor and Francis Group, LLC. (2010).
- [7] P. S. Audisio, Le LIVRE MULTIMEDIA de la CORROSION, Lyon: Laboratoire 4 MATEIS- Corrois de l'INSA de Lyon.
- [8] Mr. Kharbiche douadi, Mr. Kemer younes «Etude des causes de la corrosion des bacs de stockage de pétrole» , 2019/2020.
- [9] M. Schumakel, Sea Water Corrosion Handbook, Noyes Data Corporation, Pack Ridge, News Jersey (1979).
- [10] [20]-F.L. Laque, Marine Corrosion, Causes and Prevention, John Wiley and Sons, New York (1975).
- [11] A.H. Tuthill, Guidelines for the use of Copper alloys in Seawater, NiDI Publication 12003(1988).
- [12] A.H. Tuthill, Guidelines for the use of Copper alloys in Seawater, Materials performances, September 1987.
- [13] P.D. Goodman, Effect of chlorination on materials for seawater cooling systems: a review of chemical reactions. Br. Corros. J., Vol.22, n°1 5 Année.

[14] C. Manfredi, S. Simison, S.R. DE Sanchez, Selection of Copper base alloys for use in polluted Sea Water, Corrosion Nace, Vol.43, n°8, August 1987.

[15] Characklis W.G.; Marshall K.C.; McFeters G.A. "the Microbial Cell", Bio films; Characklis W.G. and Marshall K.C.; Ed.; John Wiley.

[16] AUDISIO et MAZILLE, la corrosion des métaux.

[17] H. BOULEMCHE, Mémoire de Magister, Etude de l'efficacité du revêtement de machine du secteur humide de la Tannerie de Jijel, Univ. Skikda (2006).

[18] S. Payan, Thèse Doctorat, «Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module », Université de Bordeaux (2001).

J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot ; «Métallurgie générale », Masson, 329 (1969) 436.

[19] F. Khoukhi, Mémoire de magister ; « Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz) », Université M'Hamed Bougara-Boumerdes(2008). corrosion ».

O. Dob, Mémoire de magister ; « Formation d'une solution aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne », Université de Skikda (2008).

[20] O. Dob, Mémoire de magister ; « Formation d'une solution aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne », Université de Skikda (2008).

[21] M.Pourbaix, Corrosion Science, 14 (1974) 25-82. Pergamon Press.

E. HamnerNorman, «Scope and importance of inhibitor technology».

In:EtByC.C.Nathan, Houston, NACE" Corrosion Inhibitors (1973)28-41.

[22] E. HamnerNorman, «Scope and importance of inhibitor technology».

In:EtByC.C.Nathan, Houston, NACE" Corrosion Inhibitors (1973)28-41.

[23] R.K.S. Raman, Characterisation of 'rolled-in', 'fragmented' and 'red' scale formation during secondary processing of steels, Engineering Failure Analysis 13 (2006) 1044–1050.

[24] E. Zitrou, J. Nikolaou, P.E. Tsakiridis, G.D. Papadimitriou, Atmospheric corrosion of steel reinforcing bars produced by various manufacturing processes, Construction and Building Materials 21 (2007) 1161–1169.

- [25] Y. Zhao, Y. Wu, W. Jin, Distribution of millscale on corroded steel bars and penetration of steel corrosion products in concrete, *Corrosion Science* 66 (2013) 160–168.
- [26] Y. Zhao, J. Yu, Y. Wu, W. Jin, Critical thickness of rust layer at inner and out surface cracking of concrete cover in reinforced concrete structures, *Corrosion Science* 59 (2012) 316–323.
- [27] 13. Métallographie, Schuman, édition Veb Deutscher Verlag Leipzig, 1975.
- [28] 14. Métallurgie, élaboration des métaux, C.Chaussin et G.Hilly, édition Dunod Paris, 1972.
- [29] 15. Métallographie et traitements thermiques des métaux, I.Lakhtine, édition Mir Moscou, 1978.
- [30] Jean jacque Lamoureux . *Precis de corrosion*
- [31] *Technique de L'ingenieur*
- [32] J . Bosich , *prevention contre la corrosion* (1972)
- [33] Dr.AKE, *Cours de Stockage Distribution des Hydrocarbures*, Côte d'Ivoire, 2014.
- [34] D. 94, «Guide d'inspection et de maintenance des réservoirs aériens cylindriques verticaux,» Octobre 2011.
- [35] Ailematic, «Protection cathodique contre la corrosion des métaux,» Frontignan, France, 2020.
- [36] OLYMPUS, Solutions industrielles, *Inspection. Mesure. Imagerie. Analyse.*
- [37] J. Perdijon, « Le Contrôle non destructif par ultrasons,» Hermès, Paris, 1993.
- [38] M. Froment, «CORROSION INTERGRANULAIRE.SUR LE,» *Journal de Physique Colloques*, p. 36 (C4), 1975.
- [39] «Les différentes formes de corrosion aqueuse,» chez *Matériaux Métalliques.*
- [40] S. Bensaada. *Cours de corrosion ; Livre en ligne.*
- [41] J. C. Scully, *Corrosion Protection, principes fondamentaux*, Masson, 125 (1995) 121- 123.
- [42] A. Zaabar, *Thèse de Doctorat. «Electrodéposition, par voltampérométrie et cémentation, des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie*

(Urticadioica L.). Application de l'extrait à la corrosion», Université de Bejaia (2014).

[43] W.Funke, Blistering of paint films and filiform corrosion, progress in organic coatings, volume9, issue1, 1981, pages29-46.

[44] BS3900 : Partie F10 : 1985, détermination de la résistance au décollement cathodique des couches en milieu marin.

[45] H.Leidheiser, surface characteristics of cold –rolled steel as day affect paint performance, corrosion, volume 37, issie 1, 1981, pages 28-38.

[46] Modellbau fier giesserei, édition Veb Fachbuchverlag Leipzig, 1972.

[47] FONTANA et GREENE, Corrosion engineering.

[48] J .E . Castle, J .F. Watts, Interface chemistry of stovet organic coatings, Ind. Eng .Chem. P rod. Res .Dev . 24, 1985, pages 361-369.

[49] DABOSI. I. DESLOUIS.C., DUPRAT.M., KEDDAM. M. (corrosion inhibition study of carbon steel in neutral chloride solution by impédance techniques) .j. Electrochem.SOC. , 130, 4, (1983).P761.

[50]. J. BERNARD, A.MICHEL, J.PHILIBERT, J.TALBOT.(Metallurgie generale), 2 edition Masson ,1984 ,Paris,pp 409-412.

[51] Matériaux et Corrosion, édition Masson Paris, 1989.

[52] Corrosion et chimie de surface des métaux, DiterLandolt, édition presses polytechniques etuniversitaires romandes.

[53] Corrosion et protection, H.Uhlig, édition Dunod Paris, 1970.

[54] Korrosionundkorrosionsschutz, Collectif d'auteurs, édition VebDeutcherVerlag Leipzig, 1973.

[55] J. Benard, A. Michel, "Métallurgie Générale", Ed. Masson, Paris, (1991).

[56] B. Levich, L. Landau, ActaPhys.chim. U.R.S.S, 17 (1942) 42.

[58] M.Y. El Sayed, A.M. Abdel-Gaber, H.T. Rahal, Safranin—A potential corrosion inhibitor for mild steel in acidic media: A combined experimental and theoretical approach, J Fail. Anal. Preven. 19 (2019) 1174–1180.

[58] C.Chen, etal, Achievinghighperformancecorrosionandwearresistantepoxy coatingsviaincorporationofnoncovalentfunctionalizedgraphene, CarbonN.Y. 114(April)(2017)356–366.

[59] D.Xu,E.Zhou,Y,Zhao,H,Li,Z ,Liu,D,Zhang.C.Yong.H,Lin,X ,Li,K ,Yong.j. Mater, Sci, Technol.34 (2018) 1325-1336.

- [60] [2] O. Olivares, N.V. Likhanova, B. Gómez, J. Navarrete, M.E. Llanos-Serrano, E. Arce, J.M. Hallen, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 2894.
- [61] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corros. Sci.*, 4 (2005) 2915.
- [62] D. Landolt, Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, (1993) 553. ISBN 2-88074-245-5.
- [63] Z.B. Stoynov, B.M. Grafov, B.S. Savova-Stoynova, V.V. Elkin, *Electrochemical*.
- [64] F.B. Growcock, R.J. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 2310.
- [65] J.R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.*, 223 (1987) 25.
- [66] D.A. Lopez, S.N. Simison, S.R. de Sanchez, *Electrochim. Acta.*, 48 (7) (2003) 845.
- [67] U. Rammelt, G. Reinhard, *Corros. Sci.*, 27 (4) (1987) 373.
- [68] K. Es-salah, M. Keddou, K. Rahmouni, A. Shrihi, H. Takenouti, *Electrochim. Acta.*, 49(2004) 2771.
- [69] H. Ghorbel, *Elaboration et caractérisation de revêtements composites (Apatite-Alumine) sur métal par projection thermique*, Thèse, Université de Technologie de Belfort Montbéliard, 2016.
- [70] Selon la norme ISO.
- [71] Selon la norme ISO.
- [72] Selon la norme ISO.
- [73] J.R. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.*, 223 (1987) 25.
- [74] Z. Stoynov, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1493.
- [75] A.A. Hermas, M.S. Morad, M.H. Wahdan, *J. Appl. Electrochem.*, 34 (1) (2004) 95.
- [76] A.A. Hermas, M.S. Morad, M.H. Wahdan, *J. Appl. Electrochem.*, 34 (1) (2004) 95.
- [78] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade, H. Takenouti. *Surf. Technol.*, 4(3) (1976) 237.

ملخص

الهدف الرئيسي لبحثنا هو دراسة السلوك الكهروكيميائي مقابل تآكل الفولاذ الكربوني المطلي في بيئتين ذات طبيعة مختلفة من العدوانية من محلول من مستخلص التربة المهواة بشكل طبيعي وغير المهيج و كلوريد الصوديوم 30 جم / لتر ثابت والطرق الكهروكيميائية العابرة والحساب النظري (طريقة المحاكاة).

لقد درسنا تدهور وتقدم الطلاء العضوي ، وقارننا النتائج التي تم الحصول عليها من قيم كثافة تيار التآكل و / أو مقاومة نقل الشحنة التي تم الحصول عليها مع النتائج التي تم الحصول عليها بطريقة **DFT** النظرية.

Résumé

L'objectif principal de notre recherche est d'étudier le comportement électrochimique vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone revêtu dans deux milieux de nature d'agressivité différent a partir de solution d'extrait de sol normalement aérés et non agités et NaCl 30 g/l par les méthodes électrochimiques stationnaires et transitoire et calcul théorique (méthode de simulation).

Nous avons étudié la dégradation et vieillissement d'un revêtement organique, et comparer les résultats obtenus des valeurs de la densité du courant de corrosion et/ou de la résistance de transfert de charge obtenus avec celles des résultats obtenu par la méthode théorique DFT.

Abstract

The main objective of our research is to study the electrochemical behavior vis-à-vis the corrosion of a coated carbon steel in two environments of different nature of aggressiveness from a solution of normally aerated soil extract and unagitated and NaCl 30 g/l by stationary and transient electrochemical methods and theoretical calculation (simulation method).

We studied the degradation and aging of an organic coating, and compared the results obtained from the values of the corrosion current density and/or the charge transfer resistance obtained with those of the results obtained by the theoretical DFT method.