

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Génie mécanique



Mémoire présenté en vue de l'obtention
du diplôme de

Magistère en Métallurgie

Option : Matériaux et Matériaux Métalliques

Thème

**ETUDE DE LA PROTECTION PAR
INHIBITEUR DES OUVRAGES DU GAZ**

Présentée par :

Amina Ghamri

Soutenue publiquement le .../.../2013

Devant le jury composé de :

Dr.Zakaria BOUMARZOUQUE	Professeur	Président	Univ de BISKRA
Dr.Abdelouahad CHALA	Professeur	Rapporteur	Univ de BISKRA
Dr. El Hachmi BEN TEMAME	MC-A	Examineur	Univ de BISKRA
Dr. Mohamed toufik BOUZIANE	MC-A	Examineur	Univ de BISKRA

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre 1 : La nature de corrosion et moyens de protection

1. Corrosion des aciers.....	6
1.1. Mécanisme électrochimique de corrosion	6
1.1.1. Réaction chimique de corrosion.....	6
1.1.2. Réaction thermodynamique de corrosion	7
1.1.3. lois de Faraday et cinétique de corrosion	9
1.2. Diagramme de Pourbaix	15
1.2.1. Diagramme Potentiel-Ph de Fer	17
1.2.2. Passivation et polarisation des aciers	18
1.3. Les types de corrosion	20
1.3.1. La corrosion uniforme	20
1.3.2. La corrosion localisée	20
1.3.2.1. La corrosion galvanique	21
1.3.2.2. La corrosion érosion	22
1.3.2.3. La corrosion Caverneuse	22
1.3.2.4. La corrosion par piquûres.....	22
1.3.2.5. La corrosion frottement.....	38
1.3.2.6. La corrosion intergranulaire	39
1.3.2.7. La corrosion sélective.....	39
1.3.2.8. La corrosion sous contraintes	39
2. Les moyens du protection.....	40
2.1. La protection cathodique.....	40
2.1.1. Critère de la protection cathodique	40
2.1.2. Influence du milieu sur le seuil du protection cathodique	40
2.1.3. Influence de la densité de corant sur la protection cathodique	41
2.1.4. Facteurs influés sur la seuil de corrosion	42
2.2. Protection par anode sacrificielle.....	43
2.2.1. Critère de la protection cathodique par anode sacrificielle.....	43
2.2.2. L'anode sacrificielle de l'acier.....	45

2.3 Protection par courant imposé	45
2.4. Protection par les inhibiteurs	46
2.4.1. Les classes d'inhibiteurs	47
2.4.2. Nature des molécules de l'inhibiteur.....	47
2.4.3. Les inhibiteurs organiques	47
2.4.4. Les inhibiteurs minéraux.....	48
2.4.5. Mécanismes d'action électrochimique.....	48
2.4.6. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique	49
2.5. Protection par revêtements.....	50
2.5.1. Revêtements métalliques.....	50
2.5.2. Mécanismes de protection par revêtements métalliques.....	50
2.5.3. Revêtements inorganiques	51
2.5.4. Revêtements organiques.....	51

Chapitre 2 : Matériaux et procédure expérimentale

1. Matériau	53
1.1. Structure métallographique	53
2. Evaluation de la corrosion	53
2.1. Milieu	53
2.2. Mesures électrochimiques	54
2.3. Test d'immersion	57
2.3.1. Déroulement d'essai	59
2.4. Examen de surface	61
2.4.1. La diffraction des rayons X	61
2.4.2. Microscopie optique	62

Chapitre 3 : Résultats et discussions

1. Etude en absence d'inhibiteur	64
1-1. Effet de la concentration du réactif	64
1- 2 Milieu HCl.....	64
1-2.1. Milieu HCl5%	64
1-2.2. Milieu HCl10%	67
1-2.3. Milieu HCl15%	70

1-2-4. L'effet de la concentration.....	73
1-3. Milieu NaCl.....	75
1-3.1. Milieu NaCl 5%.....	75
1-3.2. Milieu NaCl 10%.....	78
2. Etude en présence d'inhibiteur.....	81
2-1. Milieu HCl 5%.....	81
3. Test d'immersion de l'acier XC42.....	84
4. L'état de surface de l'acier XC42 après le test d'immersion.....	87
5. Diffraction des rayons X.....	90
Conclusion générale.....	95
Références bibliographiques.....	98

LISTE DES FIGURES

Fig. I.1 : Diagrammes E-pH pour les systèmes Fe-H ₂ O-O ₂	8
Fig. I.2 : Les étapes réactionnelles d'une réaction électrochimique.....	10
Fig. I.3 : Courbes de polarisation cathodique du fer.....	14
Fig. I.4 : Courbe de polarisation anodique de la dissolution du fer.....	15
Fig. I.5 Diagramme d'équilibre E-Ph du système Fe-C-H ₂ O	17
Fig. I.6 Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable.....	19
Fig. I.7 Variation du taux de corrosion en fonction du Ph.....	20
Fig. I.8 Corrosion localisée.....	21
Fig. I.9 Corrosion galvanique.....	21
Fig. I.10 Attaque progressive par corrosion-érosion.....	22
Fig. I.11 Représentation schématique de la piqûre de l'acier.....	23
Fig. I.12 Influence du potentiel sur la Corrosion.....	25
Fig. I.13 Lignes de courant à travers un défaut dans le film superficiel.....	27
Fig. I.14 Représentation schématique des potentiels.....	28
Fig. I.15 Film passif des aciers inoxydables.....	29
Fig. I.16. Piquration dans un matériau au carbone.....	30
Fig. I.17. Quelques types d'inclusion.....	31
Fig. I.18 principaux mécanismes de la corrosion.....	35
Fig. I.19 Courbe potentiel - densité de courant typique d'un métal passif....	36
Fig. I.20 Corrosion intergranulaire.....	39
Fig. I.21 Densité de courant et potentiel de la protection cathodique.....	41
Fig. I.22 Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles.....	44
Fig. I.23 Répartition des anodes sacrificielles le long d'une conduit.....	45
Fig. I.24 Principe de la protection cathodique à courant impose.....	46
Fig. I.24: Formation des couches barrières.....	48
Fig. I.25 Revêtement cathodique.....	50

LISTE DES FIGURES

Fig.I.26 Revêtement anodique.....	51
Fig. II.1 : structure métallographie de l'acier XC42.....	53
Fig. II.2 : Montage de la cellule du test de polarization.....	55
Fig. II.3 : Diffractomètre de rayons X.....	61
Fig. II.4. Le microscope optique.....	62
Fig. III1.Courbes de polarisation del 'acier XC42 dans HCl5%.....	65
Fig. III2.Courbes de polarisation del 'acier XC42 dans HCl10%.....	68
Fig III.3 L'état de surface de l'acier XC42 dans HCl 10 %	70
Fig. III4.Courbes de polarisation del 'acier XC42 dans HCl15%.....	71
Fig III.6.Courbes de polarisation de l'acier XC42 dans HCl pour différentes concentrations.....	73
Fig. III.7.Evolution du potentiel de corrosion en fonction de la concentration en HCl.....	74
Fig. III.8.Evolution du potentiel de piqûres en fonction de la concentration en HCl.....	74
Fig. III9.Courbes de polarisation del 'acier XC42 dans Nacl5%.....	76
Fig. III10.Courbes de polarisation del 'acier XC42 dans Nacl10%.....	79
Fig. III.11. Courbes de polarisation de l'acier XC42 dans Nacl5% et Nacl10%... .	81
Fig. III12.Courbes de polarisation del 'acier XC42 dans Hcl5%+enh.....	83
Fig.. III13. Courbes de polarisation de l'acier XC42 dans HCl 5% en présence et absence d'inhibiteur.....	84
Fig. III.14.Evolution du vitesse de corrosion de l'acier XC42 en fonction de la durée d'immersion dans le gaz.....	86
Fig. III.15.Evolution du vitesse de corrosion de l'acier XC42 en fonction de la durée d'immersion dans Hcl15%.....	86

Fig. III.16. Evolution du vitesse de corrosion de l'acier XC42 en fonction de la durée d'immersion dans Hcl15%+enhi;.....	87
Fig. III.17. L'état de surface de l'acier XC42 dans le gaz après 4 jours d'immersion.....	87
Fig. III.18. L'état de surface de l'acier XC42 dans le gaz après 9 jours d'immersion.....	88
Fig. III.19. L'état de surface de l'acier XC42 dans le gaz après 15 jours d'immersion.....	88
Fig. III.20. L'état de surface de l'acier XC42 dans le gaz après 23 jours d'immersion.....	88
Fig. III.21. L'état de surface de l'acier XC42 dans le gaz après 27 jours d'immersion.....	89
Fig. III.22. L'état de surface de l'acier XC42 dans le gaz après 50 jours d'immersion.....	89
Fig. III.23. L'état de surface de l'acier XC42 dans le gaz après 80 jours d'immersion.....	89
Fig. III.24. L'état de surface de l'acier XC42 dans une solution Nacl 10% après 10 jours d'immersion.....	90
Fig. III.25. L'état de surface de l'acier XC42 dans une solution HCl10% après 10 jours d'immersion.....	90
Fig. III.26. Diffractogrammes de l'acier XC42 avant immersion	91
Fig. III.27. Diffractogrammes de l'acier XC42 avant et après 15 jours d'immersion dans le gaz.....	91.
Fig. III.28. Diffractogrammes de l'acier XC42 avant et après 23 jours d'immersion	

dans le gaz.....	92
Fig. III.29. Diffractogrammes de l'acier XC42 avant et après	
27 jours d'immersion dans le gaz	92
Fig. III.30. Diffractogrammes de l'acier XC42 avant et après 80 jours	
d'immersion dans le gaz.....	93

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 les domaines de potentiel de différents métaux dans différents milieux.....	40
Tableau I.2 Dimensionnement des densités de courant en pratique [30].....	43.
Tableau II.1 : La composition chimique de l'acier XC42 (Wt%).....	53
Tableau II.2 : Milieux de polarisation.....	54.
Tableau II.3 : les électrodes de travail.R.....	56
Tableau II.4Pois des échantillons	58
Tableau II.5: Caractéristiques de fluide.....	59
Tableau II.6 : Temps d'immersion des échantillons.....	60
Tableau II.7 : Temps d'immersion des échantillons.....	60
Tableau III.1: Résultats de la polarisation de l'acier XC42.....	73
Tableau III.2: Résultats de la polarisation de l'acier XC42 dans Hcl5% sans et avec inhibiteur.....	83
Tableau III.1. 3 : résultats du test d'immersion pour la corrosion de l'acier XC42.....	85

Introduction générale

La durabilité des ouvrages dépend de leur comportement face aux conditions climatiques et environnementales qui existent dans les milieux où ils sont construits. Ces ouvrages sont souvent exposés à de nombreuses agressions physico-chimiques auxquelles ils doivent résister afin de remplir de façon satisfaisante pendant leur période d'utilisation, toutes les fonctions pour lesquelles ils ont été conçus. Lorsqu'ils ne peuvent résister à ces agressions, des désordres apparaissent dont le plus fréquent est la corrosion. Ces désordres sont généralement dus à des défauts de conception, à une mauvaise mise en œuvre ou à des causes accidentelles ; ils hypothèquent la durabilité, la résistance et la stabilité des ouvrages et peuvent entraîner leur dégradation, leur ruine.

Les dommages dus à la corrosion commencent par des expansions au niveau des aciers qui conduisent à la formation de fissures dans le béton et provoquent éventuellement le décollement de l'enrobage. En plus de la disparition du béton d'enrobage, des dommages structuraux peuvent survenir en raison de la perte d'adhérence des barres et de la diminution de leur diamètre effectif.

La corrosion des aciers est un processus électrochimique, qui peut être décrit d'une façon simplifiée par deux réactions électrochimiques, une réaction anodique qui est la dissolution (oxydation) de l'acier, et une réaction cathodique qui est la réduction d'une espèce dissoute (ions ou gaz).

Les réactions d'oxydation conduisent dans le cas du fer à la formation de produits expansifs avec une augmentation de volume égale au minimum à deux fois celui du métal de base à partir duquel ils se sont formés. Les variations volumiques induisent des contraintes dans le béton d'enrobage et au-delà d'un certain seuil, l'apparition de petites fissures. De plus, la corrosion de l'acier se traduit par une diminution de sa section et, en conséquence, de la capacité portante de l'ouvrage.

Le processus de corrosion des aciers du béton se déroule en deux étapes. Dans la première phase, dit d'amorçage de fissure, l'acier n'est visiblement pas détérioré. Dans la deuxième phase, correspondant à la croissance de certaines fissures, la corrosion peut aller jusqu'à la rupture du métal.

La connaissance des conditions environnantes n'est pas suffisante pour prévenir l'évolution du processus de corrosion dès la conception. Des techniques de détection et d'observation ont été mises au point pour évaluer le niveau de corrosion d'un acier dans une structure. On peut classer ces techniques en deux types : les techniques électrochimiques comme la mesure du potentiel de corrosion, la résistance de polarisation et l'impédance électrochimique, et les techniques chimiques comme l'analyse de concentration en chlorure et du front de carbonatation.

Pour faire face à la corrosion de l'acier, le retour d'expérience montre que les méthodes de réparation conventionnelles telles que le remplacement du béton endommagé ou le changement de l'acier corrodé ne constituent pas des solutions satisfaisantes. C'est pourquoi des méthodes de

maintenance sont recherchées, comme les techniques électrochimiques de réalcalinisation, d'extraction électrochimique des chlorures ou encore de protection cathodique. Ces deux dernières méthodes représentent un moyen efficace pour le traitement et la maintenance des ouvrages contaminés par les ions chlore. En plus les techniques électrochimiques sont non destructives ce qui est un avantage important pour les maîtres d'ouvrages.

D'autres techniques non électrochimiques ont été développées telles que les revêtements sur la surface du béton, les revêtements sur la surface de l'acier, les inhibiteurs de corrosion et les mortiers de réparation. Malgré la facilité relative de mise en œuvre de ces techniques, elles ont un inconvénient important, qui est de ne pas prendre en compte la nature électrochimique de la corrosion. Une réparation locale pourrait conduire à aggraver la dissolution de l'armature en créant des zones anodiques et cathodiques sur la surface de cette armature, particulièrement dans le cas où la corrosion est provoquée par les ions chlore.

Les techniques électrochimiques sont basées sur le principe électrochimique du mécanisme de la corrosion d'acier. Elles peuvent être mises en œuvre en faisant passer un courant électrique continu entre une anode placée sur la surface de béton et l'acier à protéger (cathode), l'anode et la cathode étant dans le même milieu électrolytique. Il est aussi possible d'utiliser un métal moins électropositif que l'acier comme anode sacrificielle.

La protection cathodique des matériaux métalliques consiste à éviter ou réduire leur corrosion en milieux électrolytiques en provoquant l'abaissement de leur potentiel électrochimique jusqu'à un niveau suffisant, correspondant à leur domaine d'immunité. Cet abaissement du potentiel est assuré par le couplage de l'ouvrage à protéger avec des anodes sacrificielles à base de zinc, d'aluminium ou de magnésium (protection cathodique par anode sacrificielle) ou par l'injection d'un courant électrique continu, de l'ordre de 1 à 20 mA/m² d'acier à protéger, entre l'acier (cathode) et un matériau inerte placé en surface du béton d'enrobage (protection cathodique par courant imposé).

Ce système de protection appliquée dès l'origine constitue le moyen économique et efficace de soustraire l'ouvrage de ces phénomènes, ainsi d'assurer sa pérennité et sa sécurité.

Technique considérée banale par une simplicité toute apparente, utilise le courant continu pour stopper la corrosion dès sa mise en service tant sur un ouvrage neuf qu'ancien et son application correcte a fait ses preuves depuis plus que 50 ans.

Elle est la seule technique offrant une réelle garantie à long terme :

-ajustable dans le temps en fonction de l'évolution des caractéristiques de l'ouvrage et de l'environnement.

- efficacité mesurable à tout moment par des moyens appropriés.
- renouvelable dans le temps.

L'objectif de notre travail consiste à l'étude du comportement de l'acier XC42 étudier dans la fabrication du ouvrages du gaz dans les différents milieux agressives.

L'étude se divise en trois chapitres décrivant les bases théoriques et expérimentales de notre étude.

Dans le premier chapitre on a expliqué la nature de corrosion et les différents moyens de protection.

Notre matériaux étudié et procédure expérimentale sont définis dans le deuxième chapitre, Par contre dans le troisième chapitre on a rédigé notre résultat obtenue.

Chapitre 1

**La nature de corrosion et
Moyens de protection**

1. Corrosion des aciers :

1.1 Mécanisme électrochimique de corrosion :

1.1.1 Réaction chimique de corrosion :

La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant.



par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction (I.1)



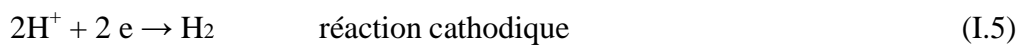
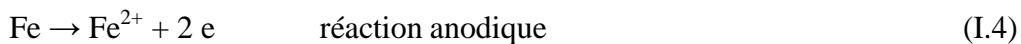
Dans cette équation les indices (s), (aq) et (g) désignent une phase solide, aqueuse ou gazeuse respectivement. En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique. On peut donc aussi écrire



L'agent oxydant est dans ce cas le proton solvaté H^+ . Les produits de réaction sont l'ion ferreux solvaté Fe^{2+} et l'hydrogène gazeux H_2 . Comme les ions chlorures ne participent pas directement à la réaction, on peut simplifier la réaction (I.2) :



Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles : la réaction partielle d'oxydation ou *réaction partielle anodique*, et la réaction partielle de réduction ou *réaction partielle cathodique*. Ainsi pour la réaction (I.3) :



La réaction (I.5) est la réaction de réduction dans un milieu acide. Dans un milieu neutre ou alcalin, la réaction de réduction ou la réaction cathodique est :



En corrosion humide, les deux principaux oxydants rencontrés en pratique sont :

Les protons solvatés.

L'oxygène dissous.

Pourtant, d'autres oxydants peuvent aussi corroder les métaux, tels que :

Des cations métalliques oxydants : par exemple Fe^{3+} , et la réaction de réduction est :



Des anions oxydants : par exemple OCl^- .

Des gaz oxydants : par exemple O_3 et Cl_2 .

1.1.2. Réaction thermodynamique de corrosion :

L'équation de Nernst (I.8) s'applique à une réaction d'électrode à l'équilibre. Elle sert à calculer son potentiel réversible à partir du potentiel standard, en fonction des activités et de la température.

$$E_{rev} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (\text{I.8})$$

L'activité des ions n'est pas mesurable, en pratique, on évite ce problème par une simplification : on remplace l'activité par la concentration. En prenant la logarithme de base 10 l'équation de Nernst devient :

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{\prod c_{ox}}{\prod c_{red}} \quad (\text{I.9})$$

Où

c_{ox} la somme des espèces oxydées (réactif) et c_{red} la somme des espèces réduites (Produit) dans le cas où la réaction électrochimique est écrite dans le sens de réduction.

L'équation (I.9) c'est l'équation de Nernst la plus pratique.

Le potentiel réversible de nombreuses réactions d'électrode, notamment celles faisant intervenir des oxydes, dépend du pH. Les diagrammes *potentiel - pH*, aussi appelés *diagrammes de pourbaix*, représentent le potentiel réversible, calculé par l'équation de Nernst, en fonction des pH [1]. Pour un métal donné, on trace généralement un tel diagramme en tenant compte de différentes réactions d'électrode et réactions chimiques possibles:

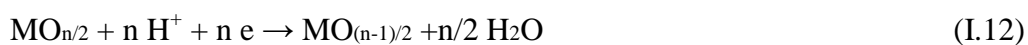
Equilibre électrochimique entre un métal et ses ions.



Equilibre électrochimique entre un métal et son oxyde.



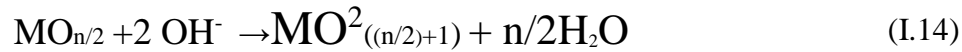
Equilibre électrochimique entre deux oxydes de degrés d'oxydation différents.



Equilibre électrochimique en milieu acide entre un oxyde et des ions dissous.



Equilibre électrochimique en milieu alcalin entre un oxyde et des ions dissous.



La figure I.1 présente le diagramme potentiel - pH du fer pour le system Fe-H₂O-O₂ avec une concentration de Fe égale à 10⁻⁵ mol.l⁻¹.

Le potentiel est porté sur l'axe des ordonnées et le pH sur l'axe des abscisses. Dans ce type de représentation, la partie gauche correspond à un milieu acide, et la partie droite à un milieu alcalin. La partie haute indique un milieu oxydant et la partie basse un milieu réducteur

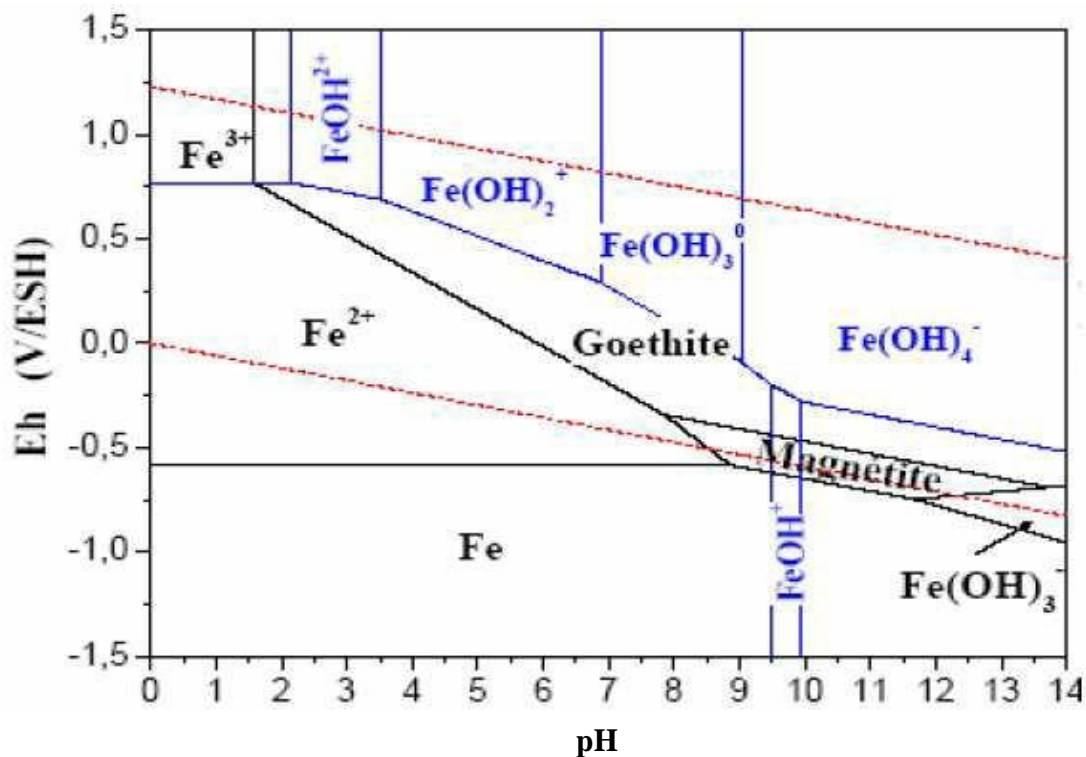


Fig. I.1 : Diagrammes E-pH pour les systèmes Fe-H₂O-O₂ avec Fe=10⁻⁵ mol.l⁻¹ [1].

1.1.3.lois de Faraday et cinétique de corrosion

Selon la loi de Faraday, lorsque n_i moles d'une substance quelconque réagissent, une charge électrique proportionnelle Q , passe à travers l'interface électrode – électrolyte :

$$Q = n F n_i \quad (I.15)$$

ici, F désigne une constante universelle, appelé la *constante de Faraday* : $F = 96485$ C/mol. Le nombre de charges n pour la réaction (I.4) de dissolution du fer est $n = 2$.

En dérivant l'équation (I.15) par rapport au temps, on obtient *la loi de Faraday* sous sa forme la plus utilisée :

$$I = nF \frac{dn_i}{dt} \quad (I.16)$$

où $dQ/dt = I$ représente l'intensité du courant électrique, en ampères, dn_i /dt représente une vitesse de réaction, en moles par secondes. La loi de faraday exprime donc que la vitesse d'une réaction d'électrode est proportionnelle à l'intensité du courant électrique à travers l'interface électrode – électrolyte.

On peut mesurer la vitesse de corrosion en :

Masse par unités de surface et de temps.

Nombre de moles par unités de surface et de temps.

Épaisseur corrodée par unité de temps.

Densité de courant.

Les différents types d'étapes qui peuvent intervenir au cours d'une réaction électrochimique sont rassemblés dans le schéma de la figure I.2.

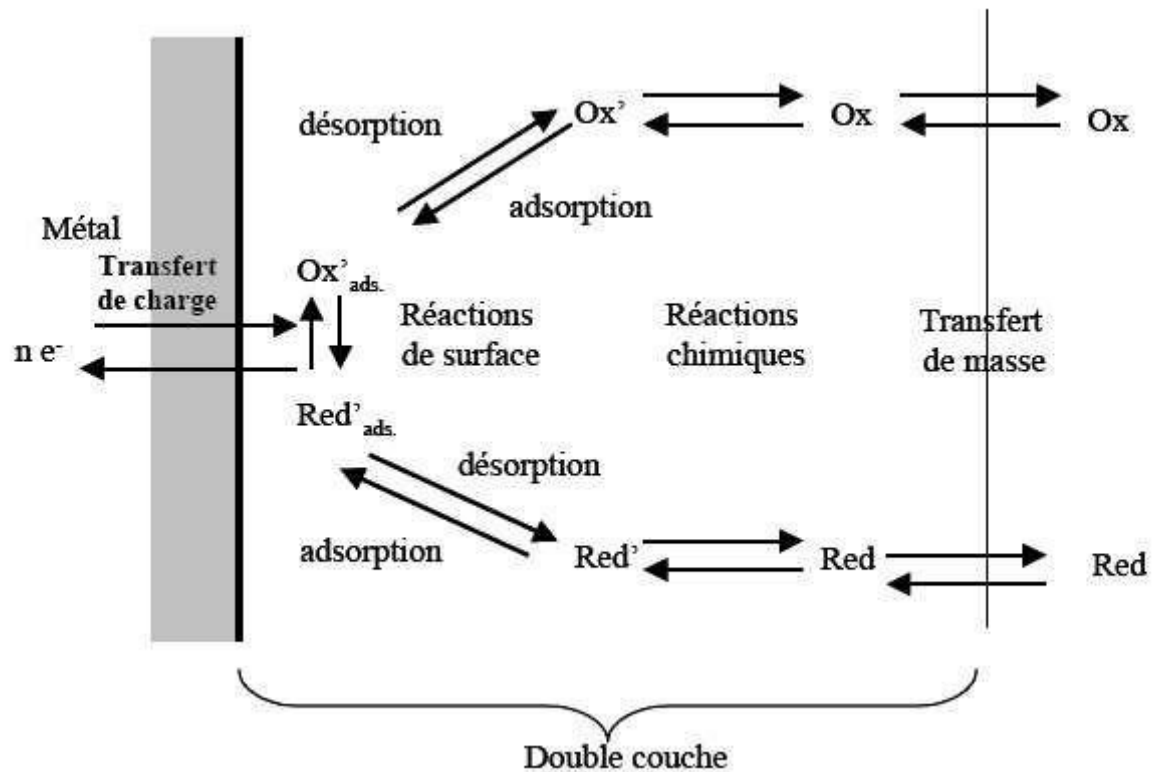


Fig. I.2 : Les étapes réactionnelles d'une réaction électrochimique [1].

La double couche est la zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis à vis du métal. C'est une zone préférentielle des ions et des molécules de solvant autour du métal. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre du nanomètre.

Les processus d'une réaction d'oxydoréduction sont [1] :

le transfert de charge.

le transfert de masse.

des réactions chimiques.

des réactions de surface telles que l'adsorption et la désorption.

On s'intéresse beaucoup plus au transfert de charge et transfert de masse.

a) Le transfert de charge :

Il se produit à la surface du métal dans la double couche où les réactions d'électrode sont limitées par la vitesse du transfert de charges. Dans cette situation, l'équation de Butler – Volmer donne une relation entre le potentiel et la densité de courant. L'équation (I.17) est la forme la plus courante de l'équation de Butler – Volmer, dans le cas d'une électrode simple.

$$i = i_0 \exp\left(\frac{n}{B_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{n}{B_c}\right) \quad (\text{I.17})$$

Cette équation s'applique aux réactions d'électrode dont la vitesse est entièrement limitée par le transfert de charges. La valeur des coefficients de Tafel B_a et B_c dépend du mécanisme des réactions d'électrode. Il n'est cependant pas nécessaire de connaître ce mécanisme pour pouvoir utiliser l'équation de Butler – Volmer. En effet, l'équation (I.17) décrit la cinétique du transfert de charges de façon globale, indépendamment du mécanisme, faisant appel à trois quantités facilement mesurables : i_0 , B_a et B_c .

Les formules (I.18) et (I.19) définissent alors les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

$$B_a = \frac{dE}{d \ln i_a} \quad (\text{I.18})$$

$$B_c = \frac{dE}{d \ln i_c} \quad (\text{I.19})$$

L'équation de Butler – Volmer applicable à une électrode mixte est ici développée à partir d'un cas concret : pour la corrosion de fer dans l'acide chlorhydrique, en absence de gradients de concentration des ions dissous entre la surface (métal / électrolyte) et le sein de l'électrolyte,

l'équation de Butler – Volmer (I.17) devie

$$i = i_{corr} \exp\left(\frac{n}{B_{a,Fe}}\right) - i_{corr} \exp\left(\frac{n}{B_{c,H}}\right) \quad (I.20)$$

Où i_{corr} c'est le courant de corrosion et η la surtension de polarisation ($E - E_{corr}$) et E_{corr} c'est le potentiel de corrosion.

b) Le transport de masse :

C'est le transport de matière entre le sein de la solution et la surface de l'électrode. Les modes de transports sont la migration, la diffusion et la convection. Fréquemment, il existe une différence de concentration des réactifs et des produits entre la surface de l'électrode et le sein de l'électrolyte. Cela provoque une surtension qui dépend, entre autres, de la vitesse de transport des réactifs vers l'électrode et des produits vers l'électrolyte. La convection désigne le mouvement macroscopique d'un fluide sous l'effet d'une force mécanique ou de la gravitation. Le fluide adjacent à une surface solide ne subit aucun mouvement de convection. Par conséquent, à la surface d'électrode, seule la diffusion contribue au flux, ce qui permet d'écrire pour une espèce ionique B, la formule (I.21) qui décrit le flux des espèces à la surface électrode /électrolyte [2].

$$N_B = -D_B \frac{C_{B,b} - C_{B,s}}{\delta} \quad (I.21)$$

où N_B désigne le flux perpendiculaire à la surface, $C_{B,b}$ représente la concentration de B à l'intérieur de la solution, $C_{B,s}$ désigne la concentration de B à la surface de l'électrode et δ exprime l'épaisseur de la couche de diffusion.

La densité de courant limite correspond à la densité de courant maximum d'une réaction. D'après (I.21), la réaction atteint une vitesse limite lorsque la concentration d'un réactif B devient nulle à l'interface (I.22) ou quand la concentration d'un *produit* B atteint la saturation, $C_{B,sat}$ à l'interface (I.23).

$$i_l = \pm nFD_B \frac{C_{B,b}}{\delta} \quad (I.22)$$

$$i_l = \pm nFD_B \frac{C_{B,sat} - C_{B,b}}{\delta} \quad (I.23)$$

En corrosion, l'équation (I.22) décrit normalement la vitesse maximum d'une réaction limitée par le transport d'un oxydant, tel l'oxygène dissous ou le proton solvaté (Fig. I.3), alors que l'expression (I.23) s'applique aux réactions partielles anodiques limitées par le transport des produits de corrosion (Fig. I.4). La preuve qu'il y a une limitation de vitesse de réaction anodique ou cathodique c'est l'apparition d'un plateau de courant.

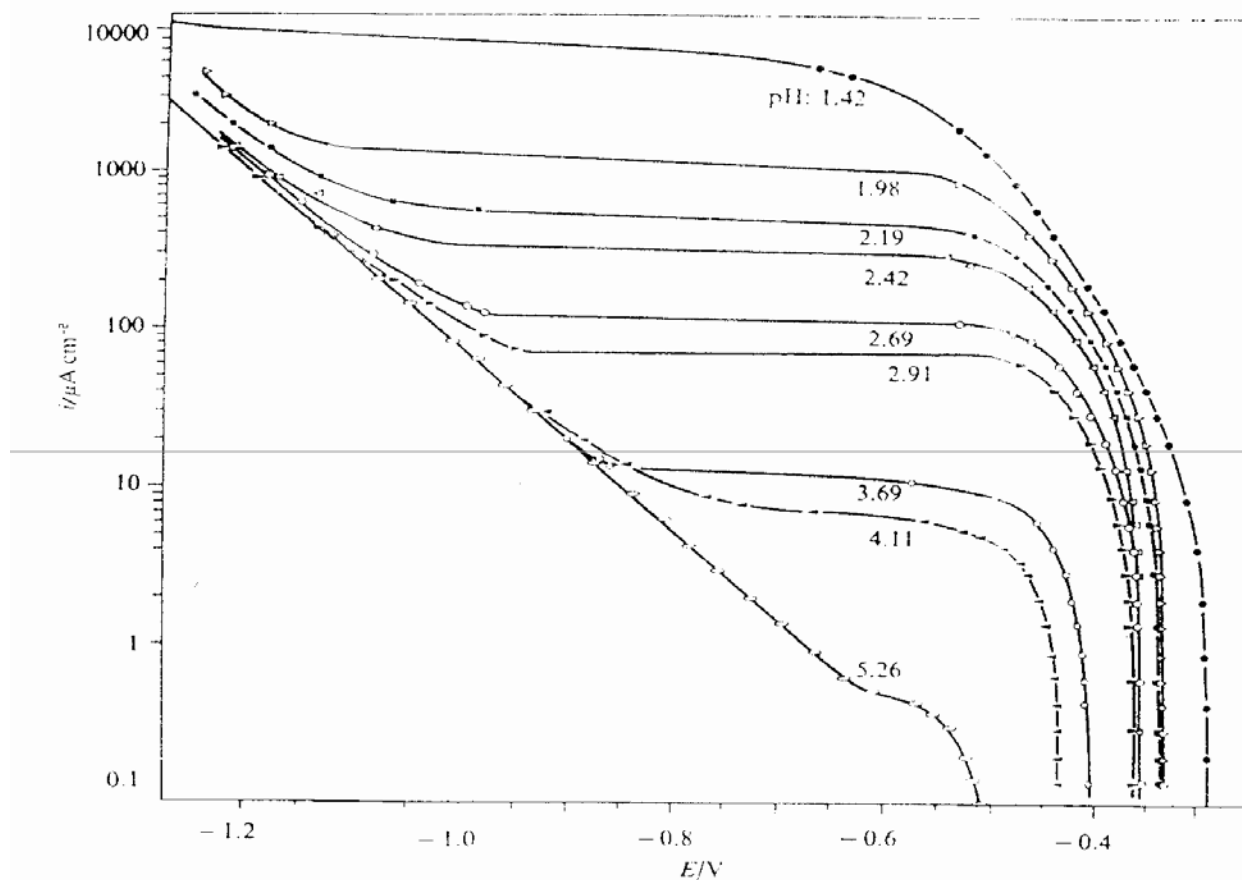


Fig. I.3 : Courbes de polarisation cathodique du fer dans des solutions désaérées 4% NaCl de différents pH [2].

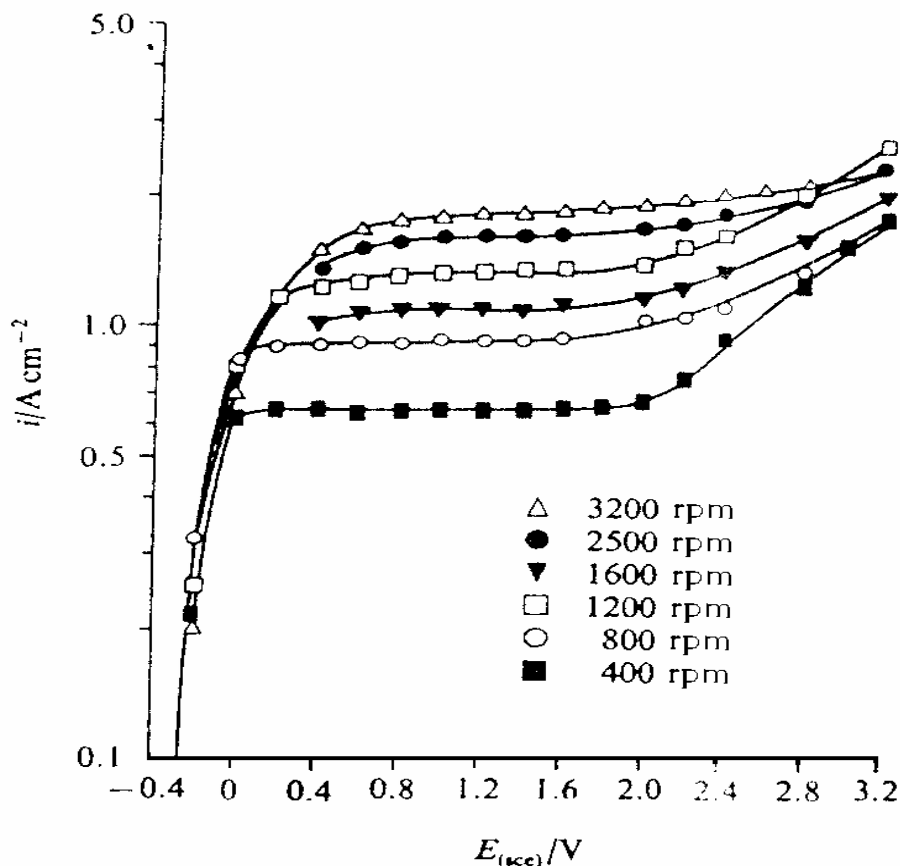


Fig. I.4 : Courbe de polarisation anodique de la dissolution du fer dans un électrolyte binaire $3M FeCl_2$ mesurées sur une électrode à disque tournant pour différentes vitesses de rotation[2].

1. 2 Diagramme de Pourbaix

Le potentiel réversible de nombreuses réactions d'électrode, notamment celles faisant intervenir des oxydes, dépend du pH. Les diagrammes **Potentiel-pH** appelés aussi les

diagrammes de Pourbaix, représentent le potentiel réversible, calculé par l'équation de Nernst en fonction du pH [3].

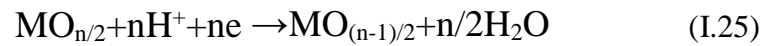
Le diagramme de Pourbaix permet de déterminer si un métal risque d'être corrodé ou non, connaissant le pH du milieu et le potentiel pris par le métal dans le milieu [4].

Pour un métal donné, on trace généralement un tel diagramme en tenant compte de différentes réactions d'électrode et réactions chimiques possibles [3]:

- équilibre électrochimique entre un métal et ses ions:



- équilibre électrochimique entre un métal et son oxyde;



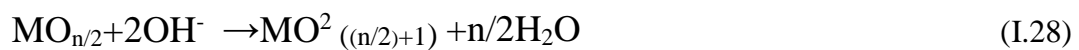
- équilibre électrochimique entre deux oxydes de degré d'oxydation différents;



- équilibre chimique en milieu acide entre un oxyde et des ions dissous;



- équilibre chimique en milieu alcalin entre un oxyde et des ions dissous;



1.2.1 Diagramme Potentiel-pH de Fer

La figure I.5 montre le diagramme potentiel-pH du Fer.

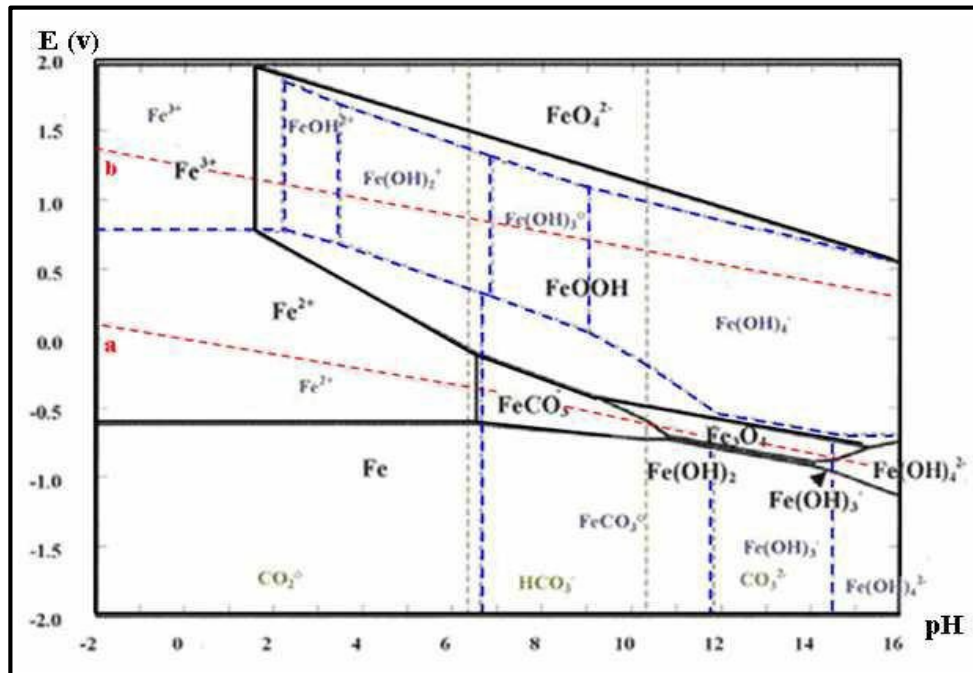


Fig.I.5 Diagramme d'équilibre E-pH du système Fe-C-H₂O pour des concentrations totales de fer dissous de 10⁻⁵ mol/L et de carbonate de 10⁻² mol/L [5].

- le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau est représenté par deux droites en pointillés rouges (a et b);
- les domaines de stabilité des corps solides sont représentés par des lignes continues (noir);
- les domaines de prédominance des espèces dissoutes sont représentés par des lignes en pointillés (bleu).

Notons cependant l'existence d'un domaine d'immunité du fer (domaine où le fer est la seule forme solide stable) dans les milieux réducteurs. Ce dernier n'est soluble qu'en milieu acide. Le domaine de prédominance de l'ion Fe^{3+} se situe dans les milieux très oxydants, alors que le domaine de prédominance de l'ion Fe^{2+} est plus étendu mais disparaît au profit de la goëthite (FeOOH) dans les milieux oxydants. Notons aussi la présence d'un domaine de prédominance de la sidérite (FeCO_3) entre $\text{pH}=6,5$ et $\text{pH}=10,5$, et dans les milieux alcalins de la magnétite (Fe_3O_4). En conditions plus réductrices et plus alcalines, apparaissent les complexes $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ [6].

Le diagramme de Pourbaix montre la façon de protéger le métal:

- on peut diminuer le potentiel (protection cathodique)
- on peut augmenter le potentiel (passivation: protection anodique)
- on peut augmenter le pH (domaine de passivité: protection basique) [7].

La thermodynamique permet de déterminer la possibilité de corrosion mais ne renseigne pas sur le point essentiel (la vitesse de corrosion).

1.2.2 Passivation et polarisation des aciers :

La passivité est l'état d'un métal qui étant anode, donc théoriquement actif vis-à-vis d'un milieu, devient passif et se comporte dans ce milieu comme un métal plus noble. Cet état passif est dû à la formation, sur la surface du métal, d'une pellicule qui diminue considérablement l'intensité du courant de corrosion. Pour que cette pellicule puisse isoler efficacement le métal, il faut qu'elle soit insoluble et non fragile [8].

La figure I.6. rassemble schématiquement les caractéristiques principales de la courbe de polarisation anodique d'un métal (ou d'un alliage) passivable.

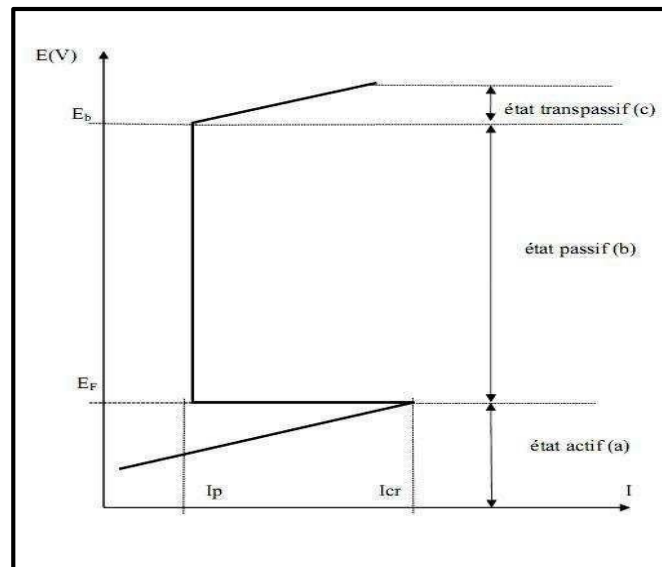


Fig.I.6 Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable [9].

- I_p : intensité passive;
- I_{cr} : intensité critique;
- E_f : tension de Flade;
- E_b : tension de rupture du film.

La courbe de polarisation d'un métal passivant comporte trois domaines de potentiel :

- domaine actif (a): le métal est à l'état actif, il subit une corrosion suivant la réaction anodique sous forme d'ion M^{n+} , l'intensité du courant croît lorsque le potentiel augmente, atteignant une valeur appelée potentiel de Flade (E_f). Pour $E=E_f$, la valeur maximale I_{cr} (courant de passivation) correspond à l'achèvement de la couche de passivation et l'intensité du courant subit une brutale variation jusqu'à I_p (courant passif) [3].
- domaine passif (b) ou $E > E_f$: le métal se couvre d'une couche protectrice, l'intensité I du courant conserve la valeur I_p dans le domaine de passivité et ne varie plus avec le potentiel;
- domaine transpassif (c): la passivité cesse à partir du potentiel E_b et l'intensité I du courant croît de nouveau par dissolution du métal à l'état transpassif. Dans certains cas, la transpassivité peut être suivie d'une repassivation [7, 3].

1.3. Les types de corrosion

1.3.1. La corrosion uniforme

Cette corrosion se caractérise par une attaque de toute la surface de l'échantillon exposée au milieu [10]. On trouve cette attaque sur les métaux exposés aux milieux acides [11]. Le phénomène se caractérise par la vitesse d'attaque, qui se mesure soit en millimètres par an, soit en milligrammes par décimètre carré et par jour [11].

Dans ce mode de corrosion on ne distingue pas, à l'échelle macroscopique, les lieux cathodiques des lieux anodiques [11]. La corrosion généralisée est la forme la plus répandue et peut être détectée longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de la structure métallique. La vitesse d'écoulement, le pH et la température du milieu ont une influence importante sur le taux de corrosion uniforme (Fig.I.7) [11].

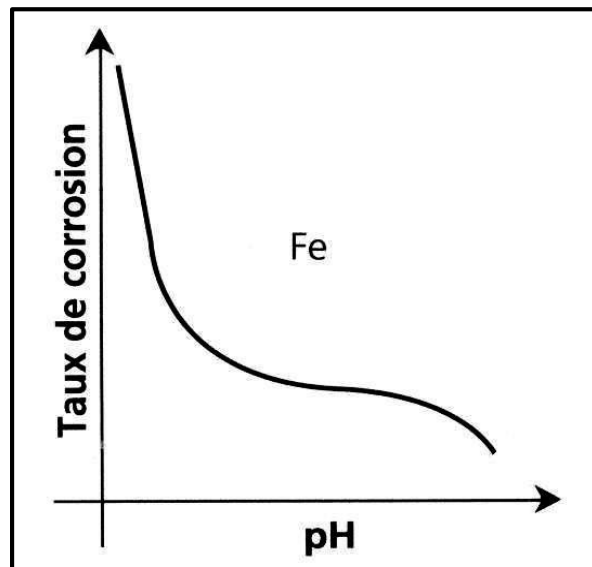


Fig.I.7 Variation du taux de corrosion en fonction du pH [11].

1.3.2. La corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique (Fig.I.8). En effet, pour une perte de poids minime, ce type de corrosion peut être catastrophique.

La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée par un choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problème que la corrosion uniforme [11].

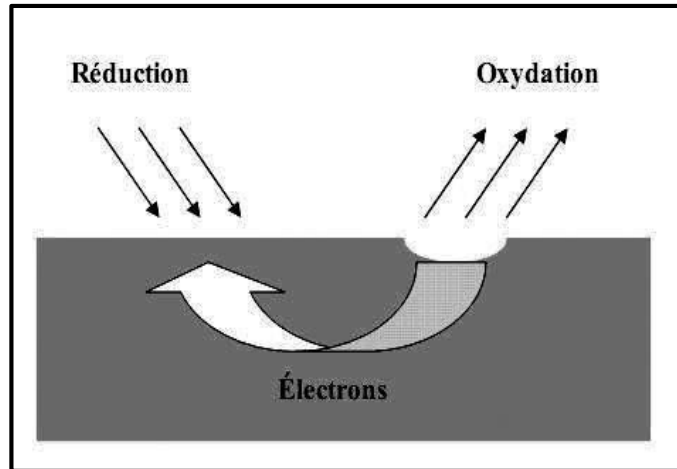


Fig.I.8 Corrosion localisée[11].

1.3.2.1. La corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie [12]. L'attaque peut être considérée comme localisée à un endroit précis, mais la forme de l'usure est généralisée (Fig.I.9) [12].

Lors d'un couplage entre deux métaux ou alliages différents, il va s'établir un courant électronique entre eux résultant du court-circuit formé. On observe généralement un accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble et diminution ou suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble [12].

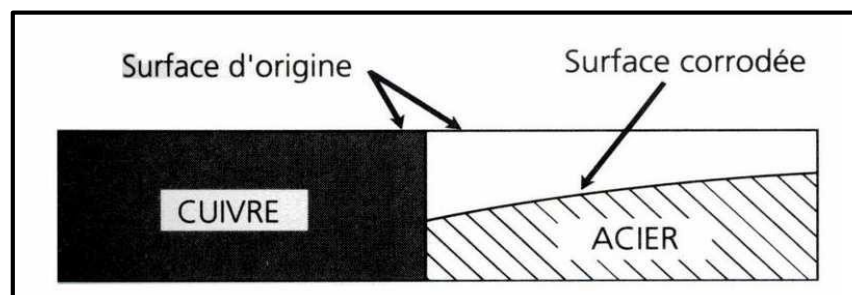


Fig.I.9 Corrosion galvanique[12].

1.3.2.2. La corrosion érosion

Est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide de fluide (Fig. I.10) [13].

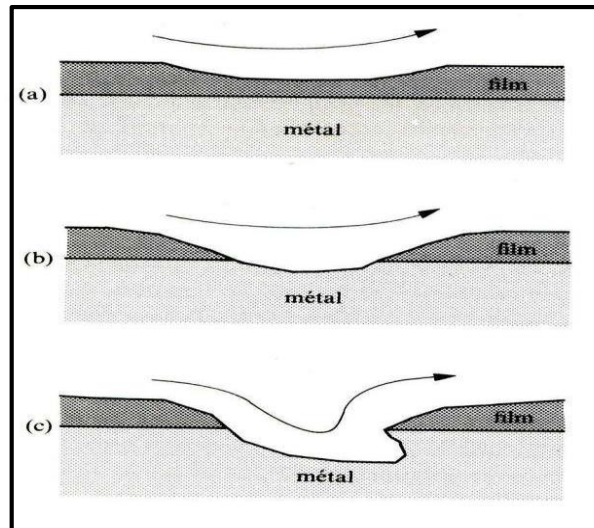


Fig.I.10 Attaque progressive par corrosion-érosion d'un métal recouvert d'un film de produits de corrosion : (a) érosion du film, (b) corrosion de la surface métallique exposée au milieu, (c) formation d'une figure d'attaque [13].

1.3.2.3. La corrosion Caverneuse

Est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective de métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène [14].

1.3.2.4. La corrosion par piqûres

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. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, bromures, hypochlorites. Les iodures et les fluorures sont beaucoup moins actifs. La présence de sulfures et d' H_2S exacerbe les problèmes de corrosion par piqûres en abaissant systématiquement les critères de résistance. La présence d'un cation oxydant (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , ...) permet la formation des piqûres même en absence d'oxygène. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par piqûres, mais d'autres métaux comme le fer

passif, le chrome, le cobalt, l'aluminium, le cuivre... et leurs alliages y sont aussi sensibles. La corrosion par piqûres produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux qui sont protégés par un film d'oxyde mince [15].

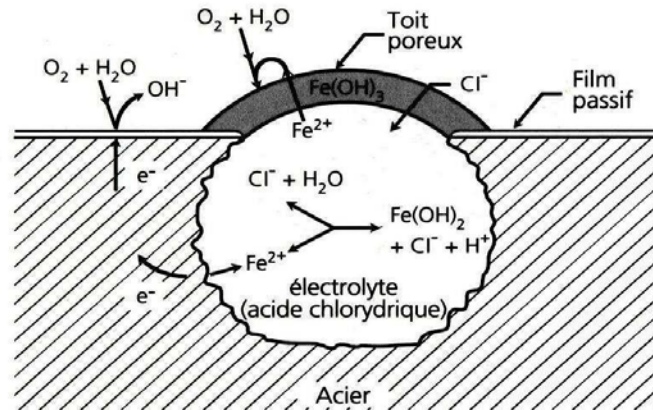


Fig.I.11 Représentation schématique de la piqûre de l'acier [15].

Pour un acier donné et pour un milieu corrosif de composition globale constante, les piqûres apparaissent lorsque la différence de potentiel entre le métal et la solution corrosive dépasse une valeur critique E_p communément appelée "potentiel de piqûre". En laboratoire, cette grandeur est déterminée en augmentant progressivement le potentiel métal-solution (à l'aide d'un potentiostat) et en mesurant le potentiel E_p correspondant à une augmentation brusque du courant anodique (apparition d'une piqûre).

Les sites de piqûres, cependant, ont généralement microscopiques (ou moins) des hétérogénéités de la couche passive sur la surface (par exemple les inclusions de soufre dans l'acier). Les piqûres peuvent venir dans un certain nombre de géométries. Un exemple de plus cavité hémisphérique est montré dans cette photo. Un mécanisme distinct ne peut être invoqué pour décrire les piqûres sur tous les alliages et dans tous les environnements. En fait, un désaccord persiste sur le mécanisme exact qui provoque des fosses d'initier et de propager. Mais, certaines caractéristiques sont communes à la plupart des types de piqûres.

La plupart des communes piqûres

sont associées à halogénure et contenant des ions halogénure tel que chlorure, bromure, et les hypochlorites.

Une grande cathode vs relation faible surface anode tend à exister. Une grande partie de la surface qui n'est pas attaquée peut agir comme la cathode et seulement une petite région qui est attaquée peut agir en tant que l'anode.

Concentrations ioniques dans la fosse et dans le liquide en vrac sont différents. Les

concentrations ioniques sont beaucoup plus grande dans la région fosse.

Les réactions d'hydrolyse impliquant le métal contenant des cations dans la fosse cause de l'acidité d'augmenter, à savoir le pH à diminuer sensiblement.

Parfois, les produits de réaction d'hydrolyse peuvent créer un effet auto catalytique dans laquelle leur présence accélère la propagation des stands.

L'initiation peut se produire à des discontinuités dans l'une ou l'autre de la couche passive dans la surface de l'alliage ou entre le métal de base et les inclusions.

Les surfaces exposées à des conditions stagnantes (absence ou diminution des mouvements fluides) sont souvent observées à dresser plus facilement que les mêmes surfaces exposées à des mouvements fluides

1. Temps d'amorçage des piqûres.

Certains auteurs préfèrent aborder l'étude de la corrosion par piqûres par la mesure des temps d'amorçage des piqûres. Ainsi, Engell et Stolica [16]. utilisèrent une méthode très simple pour l'étude de la corrosion par piqûres du fer. Leur technique fut d'ailleurs reprise par d'autres auteurs pour l'étude des aciers inoxydables et des alliages d'aluminium. La méthode consiste en un maintien potentiostatique préalable d'une électrode du métal étudié dans le domaine passif afin de développer un film protecteur, suivi d'une injection dans la solution d'une concentration connue en anion agressif. On caractérise alors le temps d'amorçage des piqûres, c'est-à-dire le temps nécessaire pour qu'une augmentation brutale du courant anodique se produise. [16].

Une variante de cette méthode peut aussi être utilisée. Elle consiste à prépolariser l'électrode dans le milieu contenant déjà les ions agressifs à un potentiel suffisamment faible pour que la piqûration ne puisse pas se manifester mais qu'un film passif puisse se former. Le potentiel est ensuite brutalement porté à une valeur plus élevée dans le domaine où des piqûres peuvent se former. Le temps d'amorçage correspond alors à l'intervalle de temps entre le changement de potentiel et l'augmentation du courant résultant de l'apparition de la première piqûre sur l'échantillon.

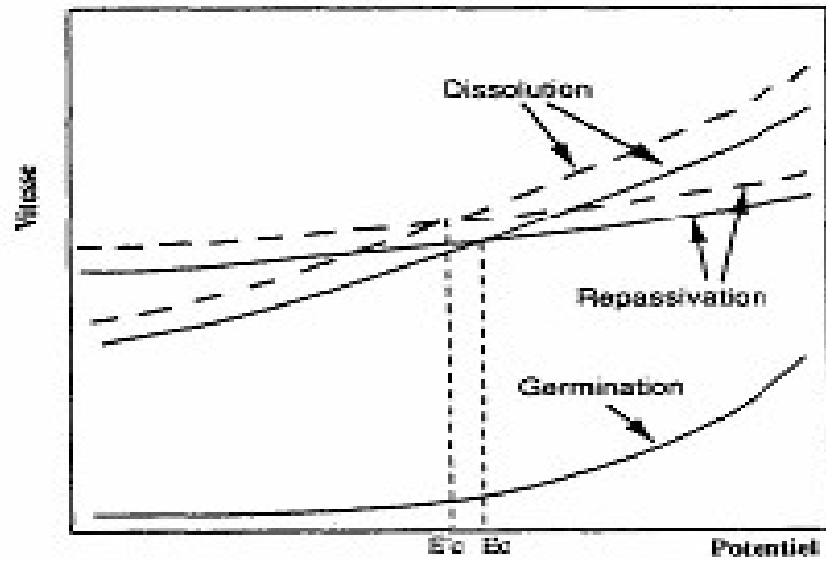


Fig.I.12 Influence du potentiel sur les différents processus intervenant dans la Corrosion par piqûres. Les courbes en pointillés sont relatives au milieu régnant dans les piqûres [16].

Lors du tracé de la courbe retour, on devrait observer la repassivation des piqûres au potentiel E_c mais, par suite de l'évolution de la solution à l'intérieur des piqûres (acidification), les courbes représentant la dissolution et la repassivation sont déplacées (courbes en pointillés de la figure I.12) définissant un nouveau potentiel critique E'_c correspondant au potentiel E_p . L'évolution de la solution dans les piqûres pouvant varier suivant le degré de développement des piqûres, des variations de ce potentiel E'_c peuvent donc être observées.

L'hystérésis observée sur les courbes de polarisation potentiocinétique peut donc avoir deux composantes : l'une (E_p-E_c) due à l'existence du temps d'amorçage et l'autre ($E_c-E'_c$) due à l'évolution du milieu corrosif dans les piqûres. Selon les systèmes métal-milieu, ces deux composantes pourront être présentes ou bien une seule, voire aucune.

Remarquons enfin que selon ce modèle, dans le cas d'essais potentiocinétiques, le temps d'amorçage des piqûres ne tend pas vers l'infini lorsque le potentiel appliqué se rapproche de E_{rp} mais vers une valeur finie puisque la vitesse de germination des piqûres n'est pas nulle à ce potentiel. [16].

2. Influence du matériau.

Comme pour toute forme de corrosion localisée, la corrosion par piqûres se caractérise par un rapport très faible des surfaces attaquées et non attaquées. La formation de ces piqûres se produit notamment lorsqu'on est en présence d'un film protecteur se plaçant à l'interface métal-milieu, et qui se rompt localement. Cette rupture peut avoir des causes diverses (métallurgiques, physico-chimiques, mécaniques, électriques ...), mais conduit toujours à concentrer les lignes de courant sur une petite surface (Fig. I.13), donc à obtenir des vitesses locales de dissolution très élevées. Les propriétés de ces films conditionnent donc largement l'apparition de piqûres. C'est pourquoi nous commencerons cette partie par la description des différents types de films susceptibles d'être rencontrés selon les matériaux considérés ou les traitements utilisés. Nous verrons ensuite l'influence de la structure du matériau sur le comportement de ces films, puis nous mettrons en évidence les différents sites possibles, favorables au déclenchement de ces piqûres [17].

F

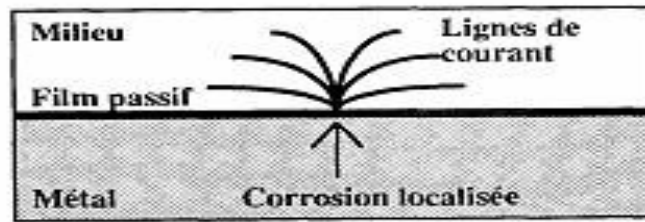


Fig.I.13 Lignes de courant à travers un défaut dans le film superficiel [17].

2.1. Rôle d'un film superficiel protecteur.

Les films protecteurs peuvent se former spontanément (cas de l'auto passivation) ou être créés intentionnellement par un traitement superficiel (anodisation, revêtement, peinture ...). Mais tous les films ne sont pas protecteurs, comme par exemple la rouille du fer ; quelques-uns sont même capables d'accélérer certaines formes de corrosion, en particulier Cu_2O ou les films métaboliques de certaines bactéries, appelés biofilms, dans ces derniers cas, ces mauvaises propriétés sont liées à des problèmes de composition, d'homogénéité, d'adhérence ou de porosité du film obtenu. Suivant la nature des couples matériau-milieu ou des traitements de surface, on peut distinguer trois types de films : les oxydes cristallisés et les films passifs amorphes qui se forment tous deux spontanément, et les films de revêtement, beaucoup plus épais. Avant de détailler ces trois catégories, nous examinerons cidessous leur caractérisation [17].

2.1.1. Adhérence et porosité.

Ces deux grandeurs sont utilisées pour tous les types de films, et surtout pour ceux obtenus par revêtements ou traitements de surface. Ils peuvent aussi être étudiés dans les cas de films minces d'oxydes ou de films passifs amorphes, par l'usage de techniques électrochimiques, en particulier les diagrammes d'impédance. Cette technique a mis en évidence, par exemple, l'existence de microporosités qui apparaissent dans le film passif des aciers inoxydables en présence d'ions chlorures dans le milieu. Elle est très efficace pour caractériser aussi l'étanchéité des films de peinture. Les défauts qui peuvent être ainsi étudiés sont ceux qui augmentent les risques de corrosion sous dépôts, problèmes qui seront abordés plus loin. [17].

2.1.2. Conductivité.

La corrosion étant un processus de nature électrochimique, elle peut être freinée par un ralentissement des transferts soit de matière, soit de charges électriques. Un film situé à l'interface matériau- milieu sera d'autant plus protecteur vis-à-vis de la corrosion qu'il se

comportera comme un isolant électrique. En fait, les films d'oxyde ou les films passifs obtenus sont des semi-conducteurs de type p ou n, dont la conductivité va conditionner la tenue à la corrosion de l'alliage. Les films présents à l'interface doivent absorber la différence de potentiel existant entre le métal et le milieu, ce qui provoque à l'intérieur de ceux-ci l'apparition d'un champ électrique d'autant plus fort que le film est plus mince (Fig. I.14). Ce champ favorise des migrations de charges. Des relations ont pu être établies entre la sensibilité à la piqûre et les coefficients de transfert de charge. En effet, ces transferts sont simultanément compensés par des diffusions ioniques sous le champ électrique présent dans le film; ces déplacements sont à l'origine de la corrosion par piqûres, par suite d'une coalescence de lacunes [18].

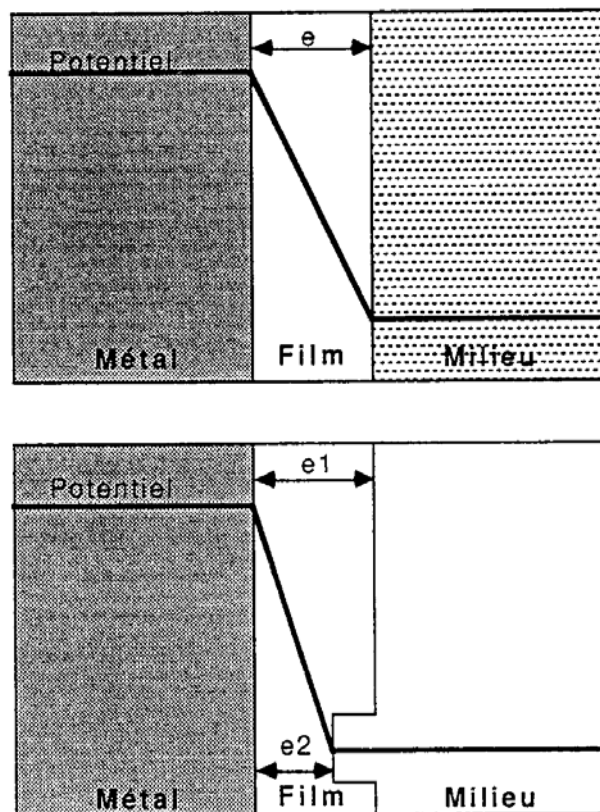


Fig.I.14 Représentation schématique des potentiels autour d'un film superficiel.
Influence d'un défaut dans le film [18].

3. Films passifs.

Nous appellerons films passifs des couches très fines, dont l'épaisseur correspond à celle de quelques mailles du réseau métallique, mais qui, contrairement aux oxydes, possèdent une structure très désordonnée, assimilable à une structure amorphe. Ces films contiennent des espèces métalliques provenant de l'alliage, des ions oxydes et hydroxyles, parfois des molécules d'eau liée». La structure est proche de celle d'un oxyde du côté du métal et d'un hydroxyde du côté du milieu. Il n'est pas toujours nécessaire de plonger le matériau en solution aqueuse pour l'obtention de ces films : l'humidité ambiante est souvent suffisante. L'équilibre de ces couches est dynamique et une modification du milieu peut modifier fortement le comportement du film [19].

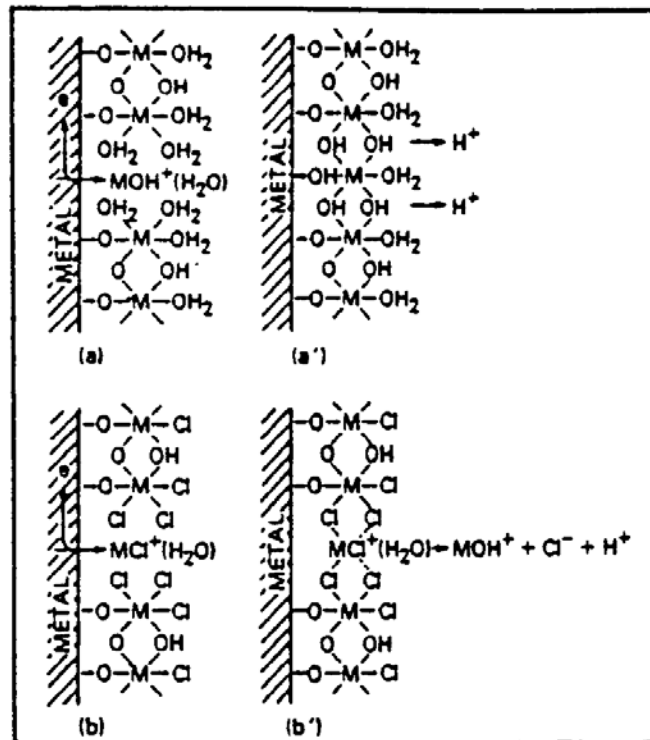


Fig.I.15 Film passif des aciers inoxydables selon Okamoto et Shibata a,
a' : sans chlorure et b, b' : avec chlorure[19].

Les revêtements peuvent provoquer aussi des corrosions très localisées s'ils présentent des micro défauts ou des porosités. Un revêtement anodique par rapport au substrat sera attaqué plus facilement (galvanisation des acier), mais les produits de corrosion formés, s'ils sont peu solubles, auront alors tendance à colmater les pores. Un revêtement

cathodique sera plus difficilement dégradé (nickelage des aciers), mais un défaut de celui-ci conduira à une attaque directe du substrat

4. Sites d'amorçage des piqûres.

4.1. Défauts cristallins, hétérogénéités, ségrégations.

Le rôle des défauts cristallins dans l'amorçage des piqûres est très diversifié selon le type de défaut considéré. Par exemple, la présence de dislocations n'est à mentionner que dans le cas de monocristaux, tandis que le rôle des défauts ponctuels est primordial pour la formation, la croissance et la rupture du film passif : en effet, l'existence de lacunes est un facteur favorisant la diffusion et leur coalescence peut être le premier stade de la germination de piqûres [20]. Cet aspect sera développé De même, le rôle des joints de grain est très diversement apprécié : il peut être considéré simplement comme un court-circuit de diffusion qui accélère les échanges, mais ce type de défaut est surtout important lorsqu'il est le siège de ségrégations, et dans ce cas, c'est l'influence du traitement thermique qu'il convient de considérer. Tout type de ségrégation, qu'il soit d'origine purement chimique ou lié à un traitement thermique ou thermomécanique (précipités), est susceptible de provoquer une sensibilité locale à la corrosion conduisant à la formation de piqûres. C'est alors la zone la plus anodique qui est la plus sensible. Ce phénomène, déjà mentionné, se rencontre souvent pour les alliages d'aluminium. est surtout possible de rencontrer des piqûres à l'interface entre les différentes phases en présence (Ti_3Al_2 dans les alliages de titane, Mg_2Al_3 ou Mg_2Si dans les alliages légers)

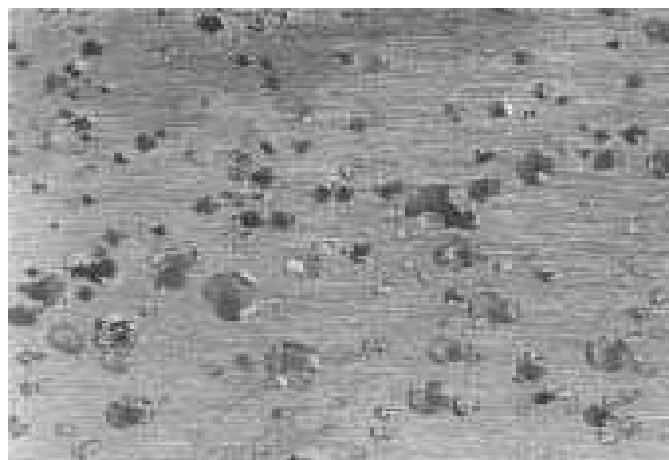


Fig.I.16. Piquuration dans un matériau au carbone [20].

4.2. Inclusions non métalliques.

L'amorçage de piqûres sur des inclusions non métalliques se rencontre essentiellement sur les aciers, surtout les nuances inoxydables qui sont autopassivables dans un grand nombre de milieux. La propreté inclusionnaire des aciers produits industriellement conditionne largement leur résistance à la corrosion par piqûres. Deux autres paramètres régissent la réactivité du matériau vis-à-vis de ce type de dégradation : le rapport des coefficients de dilatation de la matrice et des inclusions d'une part, et la stabilité thermodynamique de ces inclusions, d'autre part [21].

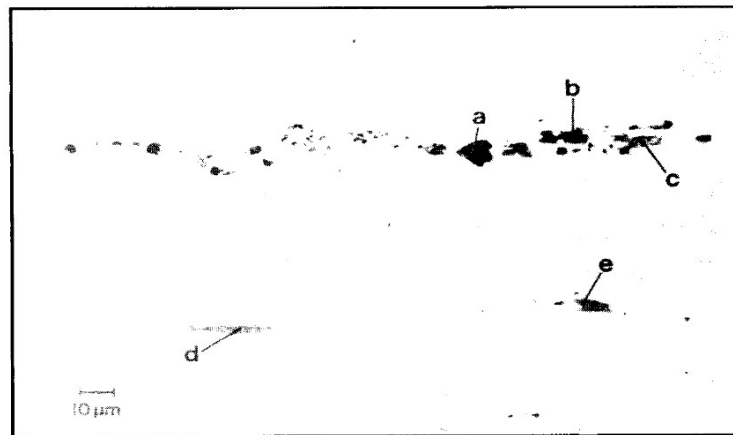


Fig.I.17. Quelques types d'inclusion dans un acier au carbone (0,4%C)

Si un type d'inclusion possède un coefficient de dilatation inférieur à celui du métal, le refroidissement à l'élaboration mettra l'alliage environnant sous contrainte de compression, par exemple pour SiO_2 , et la probabilité d'obtenir des piqûres est faible ; mais dans le cas inverse, par exemple pour MnS , le refroidissement provoque un retrait de l'inclusion (Fig. I.17) qui peut favoriser l'amorçage de piqûres à l'interface.

La stabilité thermodynamique conditionne la solubilité ou non de l'inclusion dans le *milieu, ainsi que le caractère anodique ou cathodique de celle-ci par rapport à l'alliage. Si l'inclusion est anodique et soluble, elle passera dans le milieu en amorçant une piqûre ; si elle est cathodique, elle peut provoquer une dissolution locale de l'alliage environnant, se déchausser et générer un dégât similaire [22].

Les sulfures sont considérés comme étant les inclusions les plus nocives. La plupart des sulfures sont en effet peu solubles dans le métal de base et ont tendance à précipiter au cours de l'élaboration. Les sulfures de manganèse sont les plus courants. A la surface des aciers inoxydables, ils sont localement dépassivants, avec formation d'un

dépôt de chlorures aux dépens du film passif, et ils possèdent, de plus, une grande solubilité dans l'eau. Cette dissolution est susceptible de démarrer à un potentiel inférieur à celui de rupture du film passif "propre" et se manifeste par des oscillations sur les courbes de polarisation (dissolution puis repassivation), avant d'atteindre le potentiel de germination de piqûre. On peut contrarier le phénomène en utilisant dans l'alliage des éléments plus avides de soufre que le manganèse qui forment des sulfures moins voire peu solubles : c'est le cas du sulfure de titane TiS_2 par exemple. On a ainsi pu constater que la présence de titane dans l'alliage provoquait une élévation des potentiels de piqûre des aciers inoxydables en milieu de chlorures à des pH neutres. Le niobium, le tantale, le zirconium peuvent jouer des rôles similaires dans des milieux parfois plus acides.

Les oxydes sont généralement moins solubles que les sulfures, mais possèdent souvent un potentiel cathodique qui conduit à favoriser la dissolution de leur voisinage. Ce sont le plus souvent des oxydes d'aluminium ou de magnésium, ces deux éléments étant ajoutés au cours de l'élaboration comme anti-oxydant. Une des formes les plus nocives d'inclusion non métallique est constituée d'un mélange. [22].

5. Influence du milieu.

Tout phénomène de corrosion met en jeu l'interface entre le matériau et le milieu dans lequel il est plongé. Ce dernier est à prendre en considération au même titre que le matériau. Nous allons examiner ci-dessous les paramètres importants du milieu qui vont conditionner la corrosion du couple existant. Puis nous détaillerons les conditions locales liées à l'existence d'un milieu confiné dans et autour des piqûres[23].

5.1. Paramètres d'influence.

a. Nature du milieu.

La composition et l'acidité du milieu sont des paramètres qui conditionnent tous les suivants. La nature électrolytique ou non de celui-ci est fondamentale. L'eau étant le principal milieu, nous n'aborderons dans ce cadre que les solutions de nature aqueuse. Les ions de ce solvant polaire sont l'hydronium H_3O^+ et l'hydroxyle OH^- , ayant une incidence directe sur l'acidité, mais qui peuvent en tant que tels intervenir dans les processus de corrosion. Ainsi, comme nous l'avons déjà mentionné OH^- est un des constituants des films passifs des aciers, du titane ou du zirconium, et peut donc être considéré comme passivant, tandis que les ions hydronium, en neutralisant les précédents, seront plutôt dépassivants. Une diminution du pH tend à favoriser une dissolution du film passif, qui se produit en dessous d'un seuil : le pH de dépassivation. [23].

La présence d'oxygène dissous affecte aussi les potentiels de germination de piqûres par un anoblissement de ceux-ci. Mais d'autres espèces sont susceptibles de déstabiliser localement les films passifs. Les ions halogénures - le plus répandu et un des plus nocifs étant l'ion chlorure - auront tendance à se substituer aux ions hydroxydes, en créant des défauts de passivité en des sites particuliers du film qui deviennent ainsi actifs. On peut considérer alors que le film est plus mince à l'endroit de ces sites, que le champ électrique y est donc plus élevé, et qu'il peut être localement rompu par électrostriction : la corrosion par piqûres est en route. Le potentiel de rupture du film passif diminue avec une augmentation de la teneur en chlorure. Pour la plupart des aciers inoxydables, la pente b correspond à 120 mV par décade, mais des réponses similaires ont pu être observées sur des alliages d'aluminium, de titane ou de zirconium [23].

b. Température.

Les potentiels de rupture des films passifs sont abaissés par une augmentation de la température ; cela a été observé aussi bien sur les aciers inoxydables que sur les alliages de nickel ou de titane. Une température critique a pu être définie correspondant pour un couple matériau-milieu donné, à une brusque chute du potentiel de piqûre. Ce paramètre est alors utilisé pour caractériser dans certains cas la résistance à l'amorçage des piqûres. Mais la température a aussi un effet sur la propagation des piqûres, comme l'ont montré des mesures dimensionnelles effectuées sur des aciers inoxydables. Les temps d'amorçage sont eux aussi affectés : ils diminuent quand la température croît, et il est possible de déterminer l'énergie d'activation correspondante.

Une augmentation de la température tend à la fois à accélérer les processus élémentaires d'adsorption et de désorption aux différentes interfaces, mais aussi à augmenter les vitesses de diffusion des différentes espèces chimiques (ou lacunes ionique) dans les films passifs. Les interprétations sont donc complexes et parfois hasardeuses. Il n'en reste pas moins que ce paramètre possède une forte influence sur la tenue à la corrosion par piqûres [24].

c. Bactéries.

Les bactéries sont susceptibles d'intervenir dans les mécanismes de la corrosion par piqûres. [24].

6. Mécanismes de la corrosion par piqûres.

6.1. Introduction.

La corrosion par piqûres est un processus complexe se produisant en plusieurs étapes sur les surfaces métalliques passivées. Il est nécessaire d'étudier le mécanisme de chacune des étapes de formation d'une piqûre afin de comprendre le processus dans sa totalité. Pour une discussion détaillée du mécanisme, on distingue habituellement

Les étapes suivantes :

- i. rupture de la passivité
- ii. croissance initiale des piqûres
- iii. développement des piqûres repassivation

Le mécanisme dépend aussi bien du métal ou de la composition de l'alliage que de l'électrolyte et des caractéristiques de l'environnement. Les inclusions métalliques ou non métalliques jouent souvent un rôle décisif dans l'amorçage d'une piqûre. Dans la plupart des cas, la présence d'anions agressifs est une condition nécessaire à la rupture de la passivité et à la croissance d'une piqûre stable. L'effet de ces anions est expliqué, dans la discussion, par leur tendance à former des complexes avec les ions métalliques. Cet exposé concerne surtout le comportement de quelques métaux purs tels que le fer et le nickel dans des solutions électrolytiques simples. Nous nous intéresserons surtout à quelques concepts de base bien que, dans les applications techniques des différents matériaux, le mécanisme de la corrosion par piqûres puisse être rendu plus compliqué par l'intervention de divers facteurs. Nous décrirons les aspects mécanistiques principaux plutôt que les effets particuliers de ces facteurs. [25].

6.2. Rupture de la passivité.

Trois mécanismes principaux sont avancés par la plupart des auteurs pour expliquer les processus conduisant à la rupture de la passivité ; ce sont les mécanismes de pénétration, de rupture du film et d'adsorption. Les figures I.18a à I.18c illustrent ces différents mécanismes.

Le mécanisme de pénétration, proposé par Hoar et coll. [25], met en jeu le transfert d'anions à travers le film d'oxyde jusqu'à la surface du métal où débute leur action spécifique.

Le mécanisme de rupture du film, avancé par Vetter et Strehblow et Sato et coll. [25], nécessite des ruptures dans le film qui permettent l'accès direct des anions à la surface métallique non protégée. Le mécanisme d'adsorption de Kolotyркиn et Hoar et coll. [25] débute avec l'adsorption des anions agressifs sur la surface de l'oxyde, ce qui augmente catalytiquement le transfert des cations métalliques de l'oxyde vers l'électrolyte. Ceci conduit

à l'amincissement du film passif, éventuellement à sa disparition finale totale, et au démarrage d'une intense dissolution locale. Une stricte différenciation de ces mécanismes ne peut pas toujours être faite.

Ainsi, la pénétration des anions à travers des défauts du film passif n'est pas nécessairement très différente de l'apparition de fissures dans le film, permettant un accès facile des anions agressifs directement sur la surface du métal. Les mécanismes de pénétration et de rupture du film peuvent donc avoir un démarrage similaire

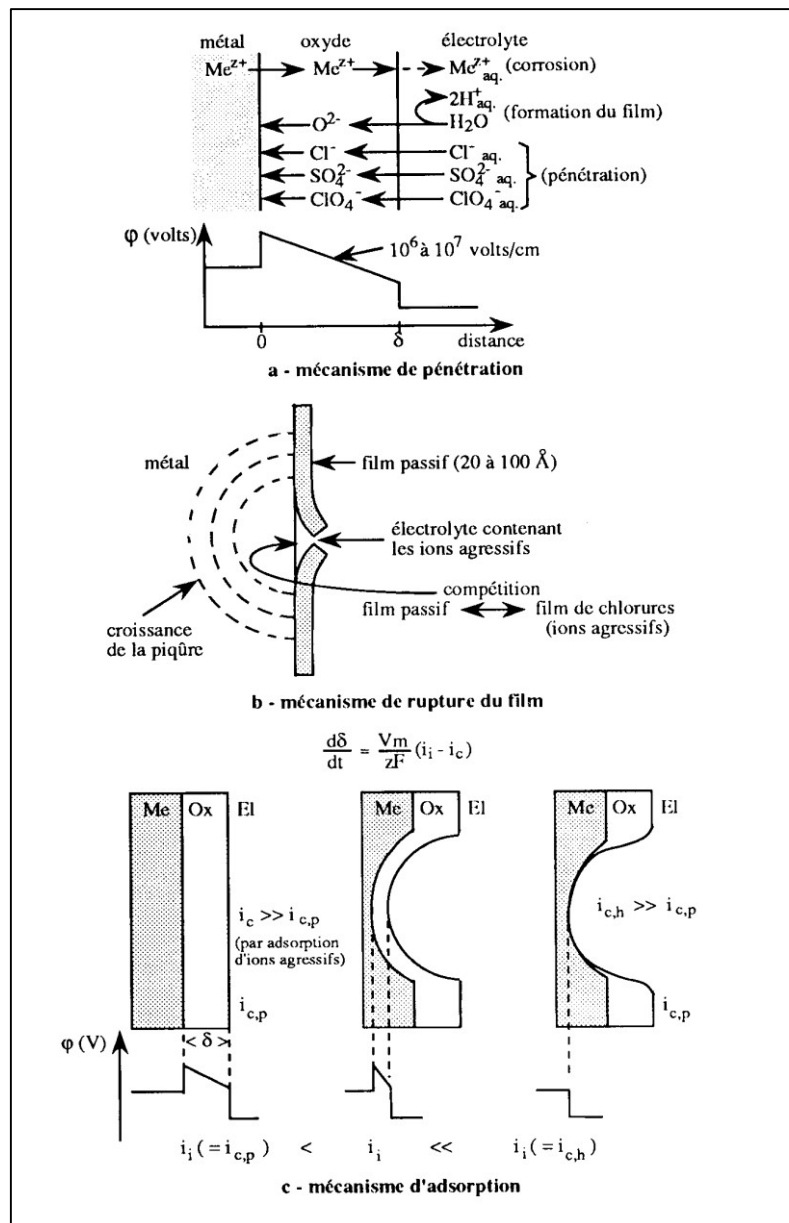


Fig.I.18 Représentations schématiques des principaux mécanismes de la corrosion par piqûres [25].

6.3. Croissance des piqûres.

Pour la croissance des piqûres, différents stades doivent être distingués, en relation étroite avec le problème de la stabilité de la corrosion localisée. Une piqûre passera par ces différents stades qui possèdent, chacun, leurs propres conditions caractéristiques de stabilité. Dès qu'une piqûre a germé, sa densité de courant locale dépend du potentiel appliqué. Pour des potentiels très positifs dans le domaine passif, des densités de courant de dissolution extrêmement élevées, de plusieurs dizaines d'A/cm² jusqu'à plus de 100 A/cm² ont été déduites de la vitesse de croissance des piqûres en utilisant la loi de Faraday et en tenant compte de la taille et de la forme des piqûres. Des densités de courant du même ordre de grandeur ont été mesurées directement sur de petites électrodes, de diamètre inférieur à 1 mm, lorsque toute la surface de l'électrode est dans un état actif, sans film d'oxyde, et que la passivation est empêchée par une forte teneur en chlorure (>1M).

Ces densités de courant élevées conduisent à une accumulation de produits de corrosion ainsi que de chlorures. Comme cela a été mentionné auparavant pour le mécanisme d'adsorption, les halogénures produisent catalytiquement une augmentation de la dissolution de l'oxyde. Toute tentative de repassivation par formation d'oxyde à la surface nue d'une piqûre échouera en présence de ces hautes teneurs en anions agressifs [26].

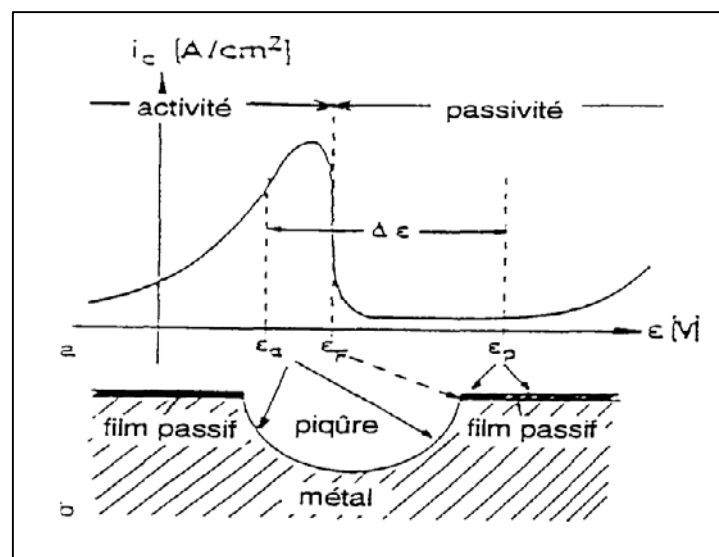


Fig.I.19. (a) Courbe potentiel - densité de courant typique d'un métal passif - (b) potentiels E , à l'intérieur et % à l'extérieur d'une piqûre hémisphérique selon une théorie fréquemment utilisée pour les petites piqûres[26].

6.4. Repassivation des piqûres.

La cinétique de repassivation des petites piqûres, dans leur tout premier stade de développement, semble être reliée au transport hors de la piqûre des anions agressifs tels que les chlorures accumulés localement pendant l'intense processus de dissolution. Si ce transport est l'étape limitante de la vitesse, on peut s'attendre à ce que la durée de repassivation croisse avec la profondeur des piqûres. Si on utilise simplement la relation de Nernst-Einstein pour le temps de transport t_r hors d'une piqûre de rayon r , et si ce rayon r dépend de la densité de courant locale $i_{c,p}$ et de l'âge de la piqûre t_p , on obtient alors pour le temps de repassivation [27].

7. Facteurs stabilisant la croissance des piqûres.

Ces facteurs dépendent du stade de développement des piqûres. Les chutes ohmiques ne peuvent pas servir d'explication pour les petites piqûres de dimensions de l'ordre du μm . Les chutes ohmiques sont inférieures à 50 mV pour les solutions fortement acides bien conductrices comme H_2SO_4 0,5M et pour un rayon de piqûre de 1 μm . [28].

Ceci est beaucoup trop faible pour déplacer le potentiel de sa valeur fixée potentiostatiquement au dessous du potentiel de Flade sur plus de 1V (Fig.II.8). Cependant, pour des piqûres dans un stade avancé avec un rayon de quelques mm, la chute ohmique peut être suffisamment élevée pour satisfaire cette condition. Les densités de courant locales extrêmement élevées sont une preuve supplémentaire de l'absence de chutes ohmiques élevées. Le potentiel local à la surface des piqûres est voisin du potentiel appliqué, de manière à permettre ces courants de dissolution élevés.

Les variations du pH ne peuvent pas non plus expliquer la stabilité des piqûres pour des métaux tels que le fer, le nickel, les aciers, etc ... qui sont aussi passifs dans des solutions fortement acides. Pour ces systèmes, la passivité est un phénomène cinétique en désaccord avec les diagrammes de Pourbaix. Il y a cependant des métaux.

comme par exemple l'aluminium et le cuivre, avec des potentiels de passivation en parfait accord avec leurs diagrammes de Pourbaix, formant des couches d'oxyde passivantes qui se dissolvent rapidement dans les milieux fortement acides. Pour ces systèmes, une déstabilisation locale de la passivité peut se produire par acidification, avec donc piqûration dans des solutions neutres ou faiblement acides. L'effet du pH sur le potentiel de Flade avec une pente de $-0,059\text{V/pH}$ ne peut pas constituer un facteur stabilisant. La variation nécessaire pour obtenir des conditions d'activité à la surface de la piqûre est beaucoup trop importante pour être possible. La nécessité d'anions agressifs et

leur influence sur la cinétique de repassivation montre que leur accumulation stabilise la corrosion par piqûres dans son tout premier stade. La dissolution autocatalysée de la couche passive par ces anions empêche toute repassivation dès qu'une piqûre a été formée. On doit remarquer que le chrome pur est l'un des rares métaux qui ne subisse pas de piqûration par les chlorures. Les sels de Cr se dissolvent très lentement dans l'eau, en accord avec l'observation précédente. Le transfert rapide d'ions complexés vers l'électrolyte est une condition nécessaire pour l'attaque du film passif, ce qui est une bonne explication de la résistance à la corrosion par piqûres de ce

1.3.2.5. La corrosion frottement

Lorsque deux surfaces métalliques sont en contact et qu'elles se déplacent l'une par rapport à l'autre, leurs surfaces peuvent se détériorer rapidement et devenir impropres aux mouvements ultérieurs.

Pour que la corrosion par frottement puisse apparaître, il faut simultanément:

- l'existence d'une pression de contact entre les deux métaux;
- la présence de vibrations;
- l'existence d'un glissement entre les deux surfaces;
- la présence d'oxygène.

Il semble que le phénomène soit dû à l'arrachement et à l'oxydation des particules métalliques sous l'effet du frottement et de l'élévation de température qui en résulte. Les conséquences sont: l'augmentation des jeux, le grippage, l'apparition de défauts pouvant provoquer des ruptures de fatigue [8].

1.3.2.6. La corrosion intergranulaire

Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques (la charge à la rupture et l'allongement décroissent sensiblement). La corrosion intergranulaire (Fig. I.20) est due à la présence d'impuretés dans le joint et l'enrichissement ou l'épuisement local de l'un des constituants dans la zone proche du joint.

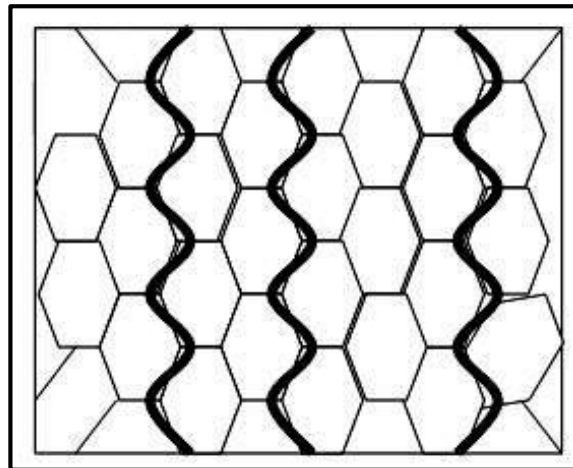


Fig.I.20 *Corrosion intergranulaire*

1.3.2.7. La corrosion sélective

Est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

1.3.2.8. La corrosion sous contraintes

Les actions simultanées de contraintes et d'un milieu corrosif produisent des fissurations dans un métal. Les fissures sont intergranulaires ou transgranulaires et se présentent souvent sous forme ramifiée.

Les contraintes ont diverses origines: thermique, écrouissage résiduel, soudage, charge appliquée, produits de corrosion (action de coin). Le minimum de contrainte nécessaire dépend de la température, de la composition de l'alliage et de l'environnement. Ce sont les contraintes de tension qui sont les plus dangereuses.

La vitesse de fissuration est constante au démarrage du phénomène, mais elle s'accélère très rapidement par suite de la diminution de la section[15].

2. Les moyens de protection:

2.1. La protection cathodique

2.1.1. Critère de la protection cathodique :

La Protection Cathodique d'un ouvrage métallique en contact avec un électrolyte consiste à placer cet ouvrage à un potentiel électrique négatif tel que la corrosion devienne thermodynamiquement impossible. Comme valeur de potentiel, au dessous duquel l'acier ne peut se corroder dans un milieu ayant un pH compris entre 4 et 9, on admet le critère de -850mV, mesuré par rapport à l'électrode impolarisable au sulfate de cuivre en solution saturée. Le principe de la Protection Cathodique trouve son application dans la pile élémentaire ou l'une des électrodes (anode) est toujours corrodée alors que l'autre ne l'est pas

2.1.2 Influence du milieu sur le seuil de protection cathodique :

Le seuil de protection cathodique dépend du milieu au contact duquel l'équipement est en contact. Il est toutefois difficile de définir théoriquement le seuil de protection cathodique d'un métal dans un milieu donné (impossibilité de tracer avec précision la courbe individuelle de polarisation anodique, calcul thermodynamique basé sur l'hypothèse d'équilibre de la teneur en cation métallique avec le métal dans le milieu corrosif). Les critères pratiques sont donc basés sur l'expérience pour contrôler la corrosion d'une surface métallique en transformant cette surface en la cathode d'une cellule électrochimique.

Le tableau I.1 donne les domaines de potentiel généralement recommandés, pour différents métaux dans différents milieu [15].

METAL	Domaines de protection préconisés	
	Dans les sols (électrode Cu/Cu-SO ₄)	En eau de mer (électrode Ag/Ag-Cl)
Acier et carbone:		
1) Environnement aérobie	< -0,85 V	< -0,80 V
2) Environnement anaérobie	< -0,95 V	< -0,90 V
Alliages cuivreux	< -0,50 V à -0,65 V	< -0,45 V à -0,60 V
Aluminium	Entre -0,95 V et -1,20 V	Entre -0,90 V et -1,15 V
Plomb	Entre -0,60 V et -1,50 V	Entre -0,55 V et -1,45 V

Tableau I.1 les domaines de potentiel de différents métaux dans différents milieux

2.1.3. Influence de la densité de corant sur la protection cathodique :

La dissolution du métal se fait dans un processus anodique. On a vu théoriquement que si le potentiel d'un objet qui se corrode est amené jusqu'au potentiel de la protection cathodique, alors la dissolution s'interrompt puisque thermodynamiquement la réaction devient impossible. Il en résulte une perte de poids nulle. Pour atteindre le potentiel correspondant au seuil de la protection cathodique, la surface entière de l'objet doit être parcourue par un courant s'exprimant en densité de courant (A/m^2). Cette situation est décrite à (FigI.21). [15].

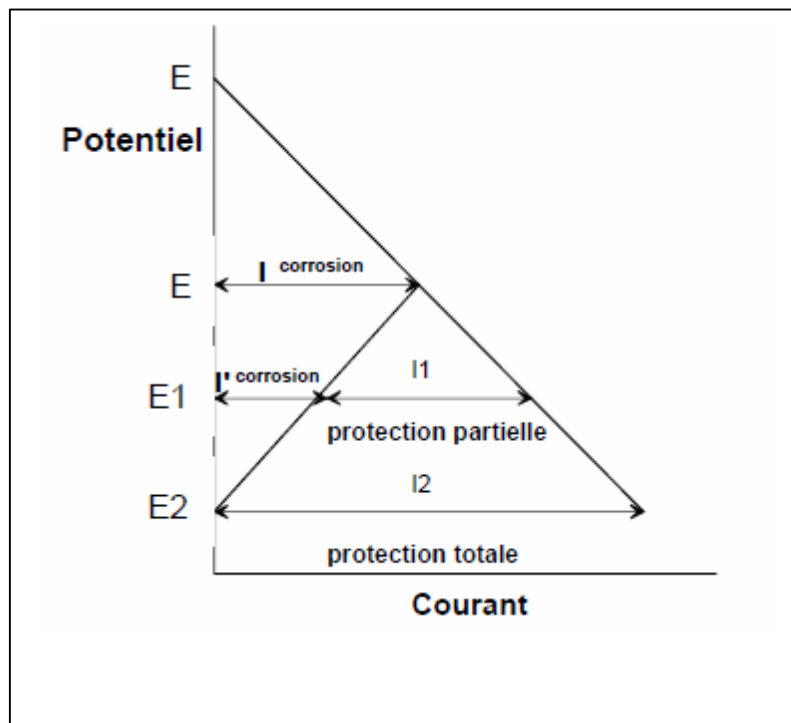


Fig.I.21 Densité de courant et potentiel de la protection cathodique. [29].

Dans les conditions de corrosion libre, la structure métallique a un potentiel de corrosion mixte E et se corrode à une vitesse proportionnelle à $I_{\text{corrosion}}$. Si l'on applique la polarisation cathodique afin que le potentiel de la structure diminue jusqu'à E_1 par le courant I_1 appliqué extérieurement, alors l'objet est partiellement protégé, puisque la vitesse de corrosion a diminué et vaut $I'_{\text{corrosion}}$. Si l'on augmente le courant extérieur jusqu'à I_2 pour que

le potentiel descend à E_2 correspondant au potentiel réversible de la réaction anodique, alors la dissolution anodique sera stoppée. L'objet est alors sous protection cathodique. [29].

umm

2.1.4. Facteurs influant sur le seuil de corrosion

La densité de courant nécessaire à l'obtention du seuil de protection est fonction du matériau à protéger (nature de l'équipement, présence d'un revêtement...) et des paramètres physico-chimiques de l'électrolyte au contact de celui-ci (présence de Ca^{2+} et Mg^{2+} , corrosivité du milieu...). Il faut également considérer le facteur temps (présence de dépôts pouvant se réduire, dégradation des revêtements...). [29].

Ainsi, pour les aciers non alliés ou faiblement alliés, la densité de courant peut varier sensiblement au cours du temps dans les milieux qui contiennent en Ca^{2+} et Mg^{2+} (typiquement dans l'eau) : il se forme des dépôts calco-magnésiens (sorte de dépôt calcaire offrant une protection supplémentaire) par suite de l'alcalinisation du milieu à proximité de la surface. Dans ces conditions, le courant de polarisation requis pour une protection totale I_2 diminue, puisque sa fonction principale n'est plus que de réparer les fissures du dépôt protecteur. Même si une telle interaction n'a pas lieu, l'augmentation de l'alcalinité qui résulte de la protection cathodique fournit une protection supplémentaire, puisque le fer n'a pas tendance à se corroder en présence modérée d'alcalins. Pendant que la surface du métal se recouvre d'un film protecteur, la valeur du courant de polarisation baisse. Cependant, le dépôt formé peut également se dégrader (par exemple en cas de nettoyage de la surface ou de tempête sur les ouvrages offshore) et la densité de courant doit alors être augmentée. De ce fait, on distingue souvent la densité de courant initiale (nécessaire à la polarisation jusqu'au seuil de protection), de la densité de courant de repolarisation en cas de dégradation du pouvoir protecteur du dépôt calcaire. Lorsque la protection cathodique est appliquée en conjonction avec un revêtement, les calculs du besoin en courant doivent prendre un coefficient de dégradation qui varie généralement au cours du temps. Pour les canalisations enterrées ou immergées, la mesure de la dégradation s'effectue sous forme d'une diminution de la résistance d'isolement qui dépend aussi de la résistivité du sol et de la corrosivité du milieu électrolytique environnant. L'ordre de grandeur des valeurs prises dans les calculs de dimensionnement des systèmes de protection cathodique en fonction des milieux électrolytiques au contact de l'acier est donné dans le tableau 5. Des valeurs plus détaillées en fonction des conditions d'environnement et de service sont fournies dans les normes et les

référentiels professionnels. [30].

Milieu électrolytique	Densité de courant
Sols :	
a) sol sec	10 mA/m ²
b) sol humide agressif	jusqu'à 30 mA/m ²
Acier enrobé de béton :	0,1 mA/m ² (prévention)
a) béton de bonne qualité	1 mA/m ²
b) béton dégradé	10 mA/m ² (curatif)
Eaux douces :	
a) eau froide en mouvement	150 mA/m ²
b) eau chaude aérée	50 mA/m ²
Eau de mer	60 à 220 mA/m ²
Fonds marins	25 mA/m ² (initial) 20 mA/m ² (maintien)

Tableau I.2 Dimensionnement des densités de courant en pratique [30].

2.2. Protection par anode sacrificielle

2.2.1. Critère de la protection cathodique par anode sacrificielle :

La protection cathodique par anodes sacrificielles a pour but de mettre à profit l'effet du couple galvanique (pile) créé par l'association, dans un même électrolyte, de deux métaux différents :

le métal à protéger et un métal moins noble qui constitue l'anode. Dans ce type de protection, l'anode se consomme par dissolution en portant la surface du métal à protéger au-delà de son potentiel d'immunité.

Pour que la protection existe, il faut :

- que la pile débite, donc que l'anode soit reliée électriquement au métal,
- que la surface à protéger et l'anode soient plongées toutes dans le même milieu électrolytique,

▪ que l'installation soit adaptée à la surface à protéger (dimensions, nombre, répartition des anodes). La protection par anodes sacrificielles n'a pas une durée indéfinie. [31].

Elle s'arrête avec la disparition du matériau sacrificiel ou par blocage électrochimique. L'évaluation de sa durée de vie est estimée par calcul du dimensionnement des anodes et par retour d'expérience, généralement une quinzaine d'années.

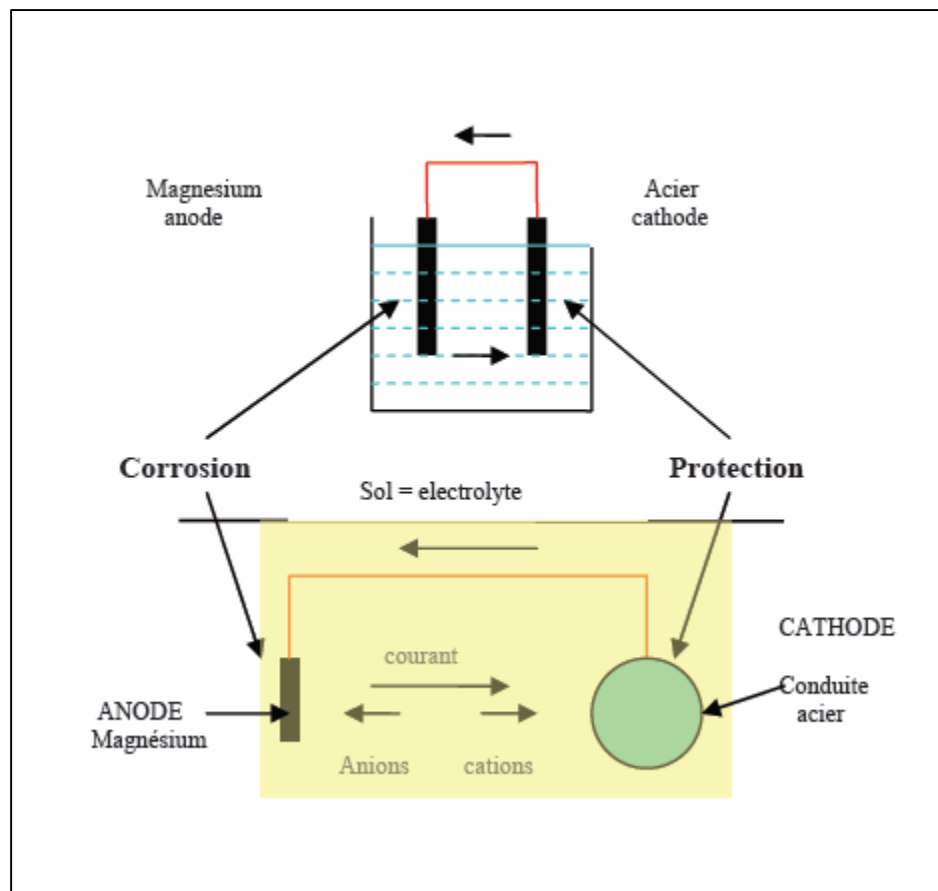


Fig.I.22 Principe de la protection cathodique par anodes sacrificielles [32].

2.2.2 L'anode sacrificielle de l'acier :

Il existe plusieurs types d'anodes dont les caractéristiques et les applications sont différentes. Dans le cas de la protection de l'acier, les anodes utilisées sont à base de zinc, d'aluminium ou de magnésium. Des études et l'expérience ont permis de déterminer, pour chacun des métaux les seuils d'impureté admissibles ainsi que les éléments d'alliage complémentaires nécessaires pour obtenir les meilleures performances. De nombreux alliages spécifiques pour la protection cathodique existent aujourd'hui sur le marché. [32].

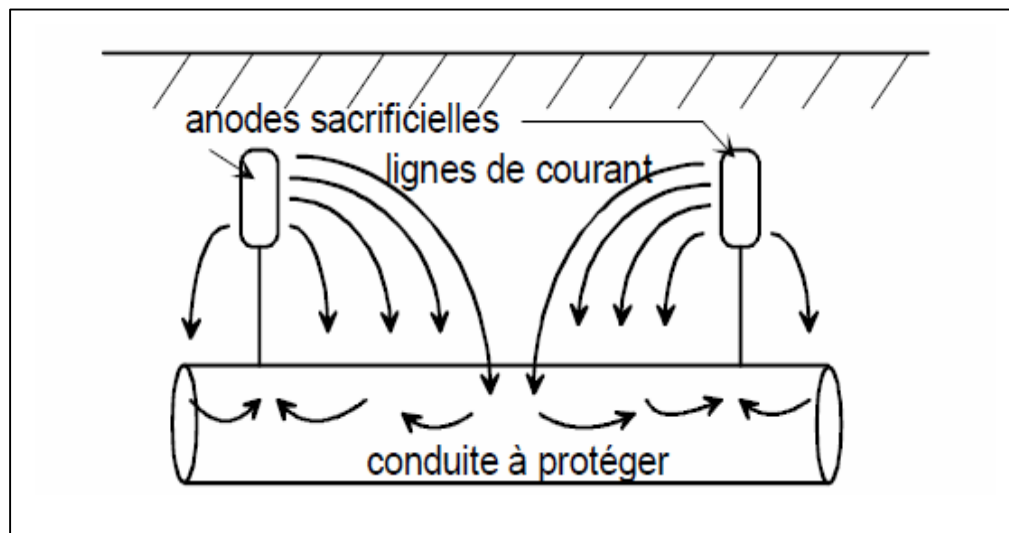


Fig.I.23 Répartition des anodes sacrificielles [32].

2.3 Protection par courant imposé

La protection par courant imposé (ou de soutirage) utilise une source d'énergie électrique en courant continu qui débite dans un circuit comprenant :

Un déversoir (ou masse anodique), L'électrolyte (sol ou eau), La structure à protéger. Le pôle positif de la source est relié au déversoir alors que le pôle négatif est relié à la structure à protéger. [33].

Le courant venant du déversoir traverse l'électrolyte, puis entre dans la structure créant ainsi un abaissement de potentiel recherché correspondant à l'immunité du métal. Par exemple, pour de l'acier dans un sol type, la différence de potentiel (ddp) entre l'électrode de référence au sulfate de cuivre saturé est inférieur à $-0,850$ V en tous points de la structure. En

général, la valeur limite inférieure que l'on cherche à atteindre est d'environ -1 V. [33].

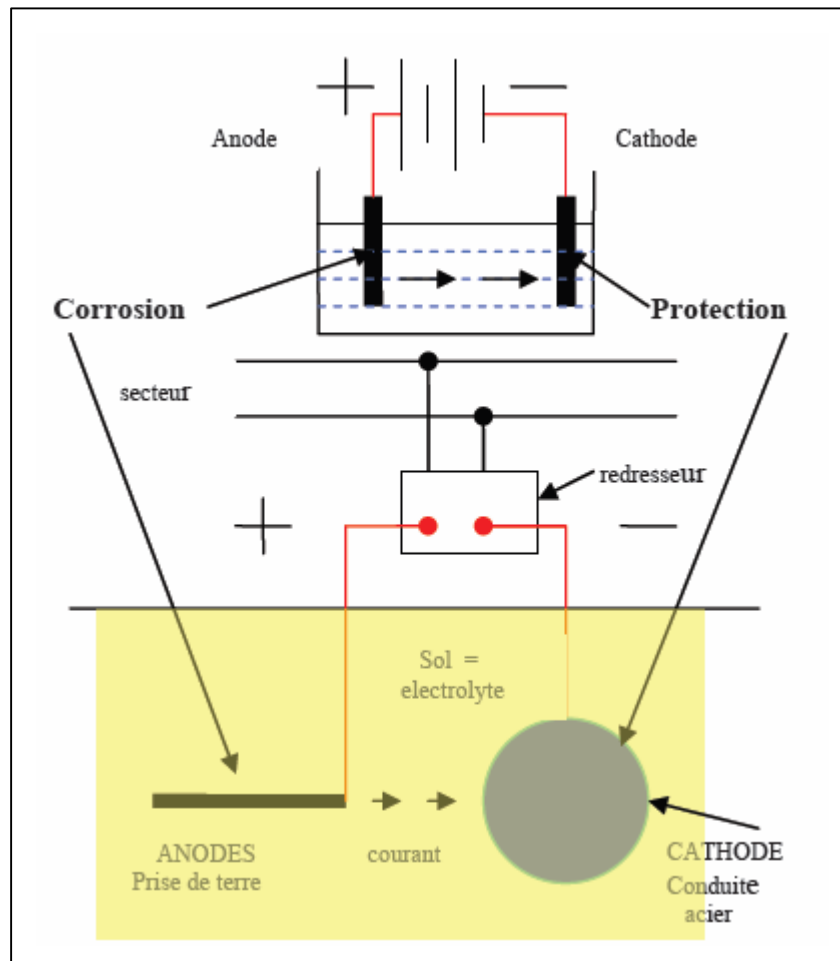


Fig.I.24 Principe de la protection cathodique à courant imposé [33].

2.4. Protection par les inhibiteurs

Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante :

Un

* inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration »

Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage nettoyage,...) ou, encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,... [34].

2.4.1. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- ▶ La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux)
- ▶ Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- ▶ Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

2.4.2. Nature des molécules de l'inhibiteur

2.4.3. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en terme d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [FIA-02]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- ▶ Le radical amine (-NH₂),
- ▶ Le radical mercapto (-SH),
- ▶ Le radical hydroxyle (-OH),
- ▶ Le radical carboxyle (-COOH). [34].

2.4.4. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, ... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. [34].

2.4.5. Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voir les deux figures 1.24. [34].

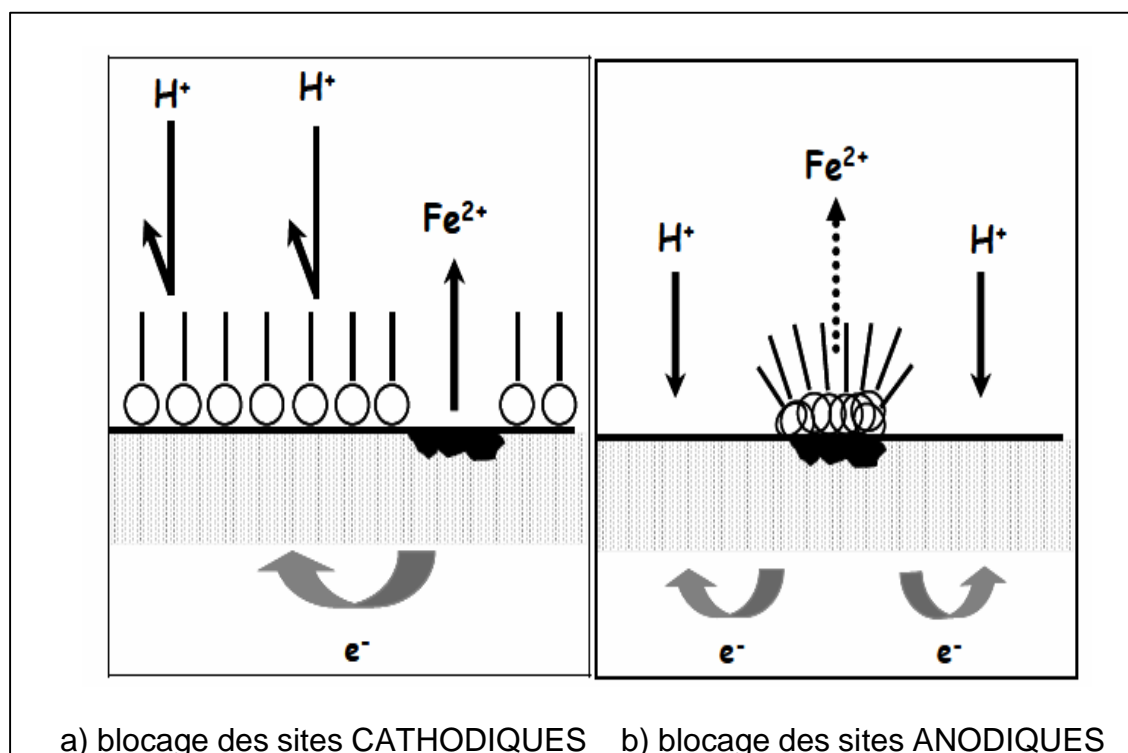


Fig.I.24: Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne. [35].

2.4.6. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués :

la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- ▶ Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes,
- ▶ Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- ▶ Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible. [35].

2.5. Protection par revêtements

2.5.1. Revêtements métalliques

Les métaux sont recouverts d'autres métaux de différentes manières. Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Outre leur effet anti-corrosion, remplissent souvent une fonction décorative. On les utilise aussi comme protection contre l'usure.

Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques. Voici les plus importantes :

- l'électrodéposition,
- la déposition chimique,
- l'immersion dans du métal liquide,
- la déposition par phase gazeuse (PVD, CVD),
- la déposition par projection au pistolet [36].

2.5.2. Mécanismes de protection par revêtements métalliques

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

- revêtements nobles ou cathodiques ;
- revêtements moins nobles anodiques ou sacrificiels.

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 (Fig.I.25). 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 [36].

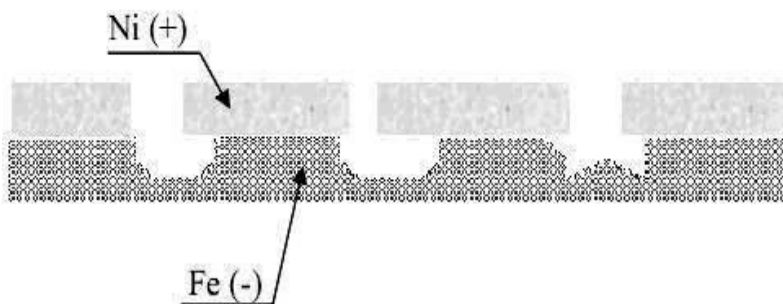


Fig.I.25 Revêtement cathodique (cas du nickel sur fer) [36].

Chapitre 2

Matériaux et procédure expérimentale

1. Matériau :

Dans le cadre de cette étude nous avons préparé des échantillons d'acier XC42 à partir d'un cylindre découpé d'un pipeline.

La composition chimique de cet acier est présentée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : La composition chimique de l'acier XC42 (Wt%)

%	C	Si	Mn	p	S	C
Acier XC42	0.06	0.21	1.61	0.010	0.011	

1.1. Structure métallographique:

La structure métallographie montre que notre acier a une structure ferrito-perlitique (Fig. III.1).

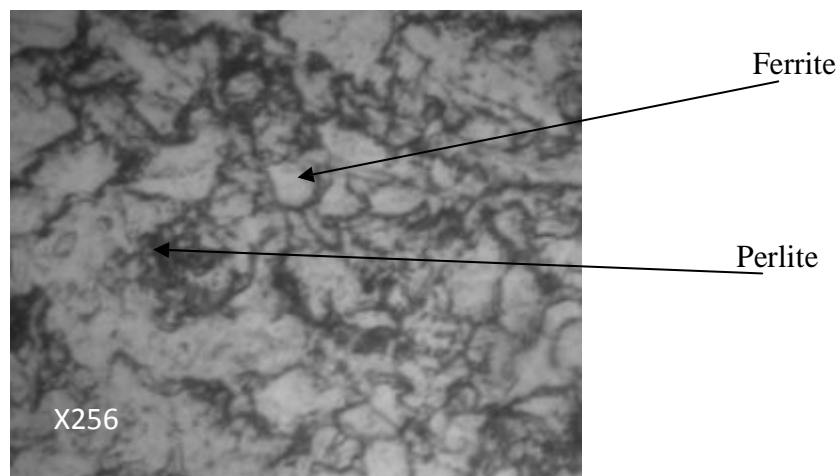


Fig. II.1 : structure métallographie de l'acier XC42

2. Evaluation de la corrosion:

2.1. Milieu :

La finalité industrielle de l'étude a orienté le choix de l'électrolyte vers des solutions aqueuses ayant une différence soit en pH, soit en nature chimique. Pour cela, on a préparé 6 milieux différents présentés dans le tableau II.2 :

Tableau II.2 : Milieux de polarisation.

Désignation	Composition	Ph
M1	300ml HCL 5%	1.86
M2	300ml HCL 10%	1.54
M3	300ml HCL 15%	1.17
M4	300ml NaCl 5%	Neutre
M5	300ml NaCl 10%	Neutre
M6	300ml HCL15% +0.1ml inhibiteur	1.86

2.2. Mesures électrochimiques :

La réactivité des matériaux étudiés est déterminée par le tracé des courbes de polarisation courant-potentiel qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydo-réduction du processus de corrosion.

L'application de la polarisation non stationnaire (non agitation) et la mesure de la réponse en courant nécessitent un appareillage comprenant trois électrodes reliées à un potentiostat : une électrode de travail (matériau étudié), une électrode de référence (au calomel saturé) et une contre-électrode inerte chimiquement (en platine). Un potentiel est imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et la réponse en courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode, le potentiostat équipé par un microordinateur pour tracer les courbes de polarisation à l'aide d'un logiciel.

Pour obtenir des courbes $i = f(E)$ dans des conditions identiques pour tous les matériaux, une cellule spécialement conçue pour les mesures électrochimiques est utilisée (Fig. II.2).

Les électrodes de travail utilisées sont constituées par des morceaux circulaires de diamètre 1.5cm, chaque morceau prend sa place dans une porte échantillon où la section polaire de l'électrode de travail est 1cm^2 . Les électrodes de travail sont polies aux papiers abrasifs 120, 180, 340 et 600. On a préparé 7 électrodes de travail pour le test de polarisation sont : M1 – M6. Les échantillons ainsi préparés avant chaque essai, sont introduits dans la cellule.

Les branches anodiques et cathodiques des courbes de polarisation sont tracées en mode potentiostatique, après stabilisation au potentiel de corrosion.



- 1 électrode de référence, 2 électrode inerte, 3 électrode de travail
4 cellule électrochimique, 5 potentiostat

Fig. II.2 : Montage de la cellule du test de polarisation.

Le tableau II.2 présente le milieu et la vitesse de balayage du potentiostat pendant le test de polarisation de chaque échantillon.

Tableau II3 : les électrodes de travail.

Electrodes de travail	Milieu	Vitesse de balayage (mv/min)	Température (C°)
Ech1	M1	20	26
Ech2	M2	20	26
Ech3	M3	20	26
Ech4	M4	20	26
Ech5	M5	20	26
Ech6	M6	20	26

La mesure de I_{corr} a permis de déterminer la vitesse de corrosion de l'acier, il est très important de signaler que cette mesure a été effectuée en utilisant la mesure de la résistance de polarisation R_p . La résistance de polarisation est définie comme étant la pente de la courbe $E = f(i)$ au potentiel de corrosion :

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{E_{\text{éq}}} \quad R_p \text{ en } \Omega \text{cm}^{-2} \quad (\text{II.1}).$$

Lorsque la corrosion est uniforme et si les deux réactions anodique et cathodique sont sous le contrôle du transfert électronique ou du transfert de masse pour la réaction cathodique, R_p est convertie en courant de corrosion I_{corr} par application de la relation de Stern et Geary [38]

$$i = \frac{B_a B_k}{3.302(B_a + B_k)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{II.2}).$$

Les mesures devant rester non destructives pour le film inhibiteur, il était impossible de vérifier l'applicabilité des relations de Stern et Geary et de déterminer expérimentalement les pentes β_a et β_k . La constante B ne pouvant se déterminer expérimentalement, elle a été choisie à 20 mV. Pour β_k variant de 120 mV à l'infini et β_a de 40 mV à 60 mV, B se situe entre 13 et 26 mV. Une approximation à 20 mV n'entraîne donc pas d'erreur d'appréciation importante de la vitesse de corrosion [39].

Connaissant les vitesses de corrosion, le taux d'inhibition a été déterminé comme suit :

$$\tau = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot 100 \quad (\text{II.3})$$

V_1 : Vitesse de corrosion sans inhibiteur.

V_2 : Vitesse de corrosion avec inhibiteur.

Il est très important de signaler aussi que nous avons adopté trois critères pour évaluer la corrosion :

Y La vitesse de corrosion **Icorr**.

Y Le potentiel de corrosion **Ecorr**.

Y La résistance à la corrosion par piqûre ΔE [33], l'équation mathématique peut être exprimée par II.4 :

$$\Delta E = E_{pit} - E_{corr} \quad (\text{II.4})$$

E_{pit} c'est le potentiel de piqûre

2.3. Test d'immersion :

Le test d'immersion a pour but d'étudier l'influence d'inhibiteur de corrosion sur notre acier XC42. Il permet d'estimer la vitesse de corrosion en :

Masse par unités de surface et de temps $g/dm^2 \cdot j$.

Nos échantillons ont les mêmes dimensions (diamètre). On a préparé 13 échantillons polis aux papiers abrasifs 120, 180, 320, 600, 800, 1200 et on a couvert chaque échantillon par le vernis sauf la surface polie. Nos échantillons sont distingués en trois séries: A, B et C.

Les mesures de poids des échantillons sont résumées dans le Tableau II.4.

Tableau II.4
Poids des échantillons

Echantillons	Poids (g)
A₁	11.923
A₂	8.0507
A₃	10.7980
A₄	11.6865
A₅	10.8372
A₆	10.1312
A₇	9.4071
B₁	9.4027
B₂	10.5896
B₃	11.5935
C₁	10.8954
C₂	8.4911
C₃	9.6634

2.3.1. Déroulement des essais :

Trois séries d'échantillons (A,B et C) sont préparées. La série A contient sept échantillons, le milieu d'immersion de la série A et un fluide (gaz combustible), la série B est une solution HCl 15%, et celui de la série C est une solution HCl 15% avec inhibiteur.

Les temps d'immersion des échantillons sont:

Série A: le milieu d'immersion est un gaz combustible contient les éléments présents

dans le tableau II.5.

Tableau II.5: *Caracteristiques de fluide*

Composition	Eté(Mol%)	Hiver(Mol%)
N ₂	3.05	2.60
CO ₂	3.88	4.12
C ₁	50.26	52.00
C ₂	18.02	18.20
C ₃	13.27	13.06
IC ₄	1.75	1.70
C ₄	5.05	4.74
IC ₅	1.15	1.08
C ₅	1.85	0.53
C ₆	1.21	1.18
C ₇	0.51	0.79
C ₈	—	—
μFH ₂ O	Saturée	Saturée

Température:41~52°C

Pression:2~2.5 bar G (Nor),6 bar G (Max)

Les temps d'immersion des échantillons sont présentés dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : Temps d'immersion des échantillons

Temps d'immersion En jours	T₁= 4	T₂= 9	T₃ 15	T₄= 23	T₅= 27	T₆= 50	T₅= 80
Séries							
Séries A	A₁	15 A₂	A₃	A₄	A₅	A₆	A₇

Série B et C: Deux séries d'échantillons (A et C) sont préparées. Chaque série contient trois échantillons, le milieu d'immersion de la série A est une solution HCl 15% 5(ph=1.17) et celui de la série C est une solution HCl 15% (ph=1.17) avec inhibiteur

Les temps d'immersion des échantillons sont présentés dans le tableau II.7.

Tableau II.7 : Temps d'immersion des échantillons

Temps d'immersion	T₁ = 120 heures	T₂ = 240 heures	T₂ = 360 heures
Séries			
Série B	B₁	B₂	B₃
Série C	C₁	C₂	C₃

Après chaque temps d'immersion, on enlève le verni qui recouvre les échantillons, puis on procède à un polissage à l'alumine pendant 10 secondes pour éliminer les produits de corrosion, et on mesure le nouveau poids des échantillons.

2.4. Examen de surface :

2.4.1. La diffraction des rayons X :

L'analyse par la technique de diffraction des rayons X a été réalisée avec un appareil Bruker Analytical X-ray Systems du Laboratoire des RX à l'université de Biskra. Il a été utilisé pour caractériser les produits de corrosion (Fig. II.3).



Fig. II.3 : Diffractomètre de rayons X

2.4.2. Microscopie optique :

Les observations de la structure métallographique à l'état de réception et les piqûres qui apparaissent après les tests de polarisation ou immersion ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique équipé d'un appareil photo numérique (Fig. II.4).



Fig. II.4. Le microscope optique

Chapitre 3

Résultats et discussions

Introduction

Dans cette étude, des tests électrochimiques et des mesures de perte de masse ont été effectués pour étudier le comportement à la corrosion de l'acier XC42 et caractériser l'efficacité d'un inhibiteur employé pour la protection des pipeline et canalisations.

1-Etude en absence d'inhibiteur:

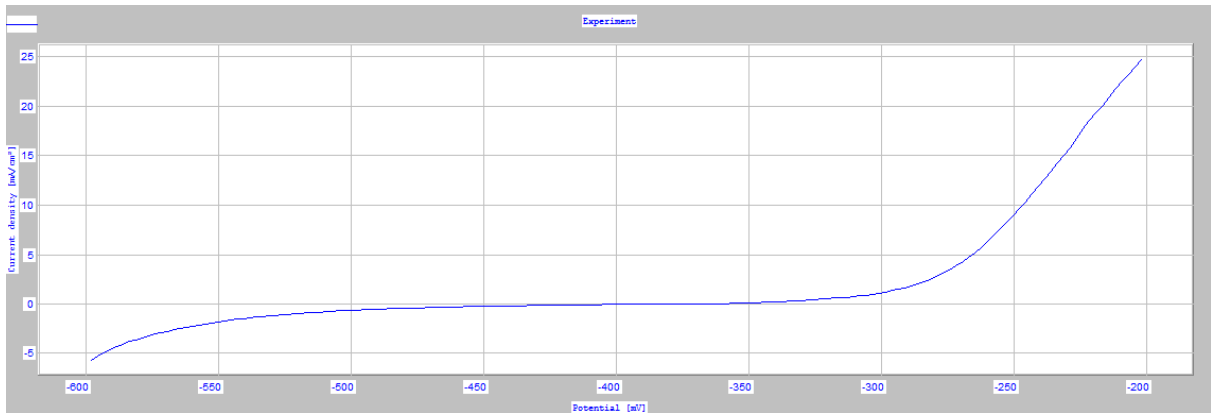
1-1. Effet de la concentration du réactif:

En milieu aqueux, la résistance à la corrosion des aciers au carbone dépend du pH. Aux pH les plus bas, il y a réduction des protons et la corrosion est d'autant plus marquée que le milieu est acide. En milieu neutre, le transport de l'oxygène contrôle la cinétique de corrosion qui alors ne varie pas en fonction du PH.

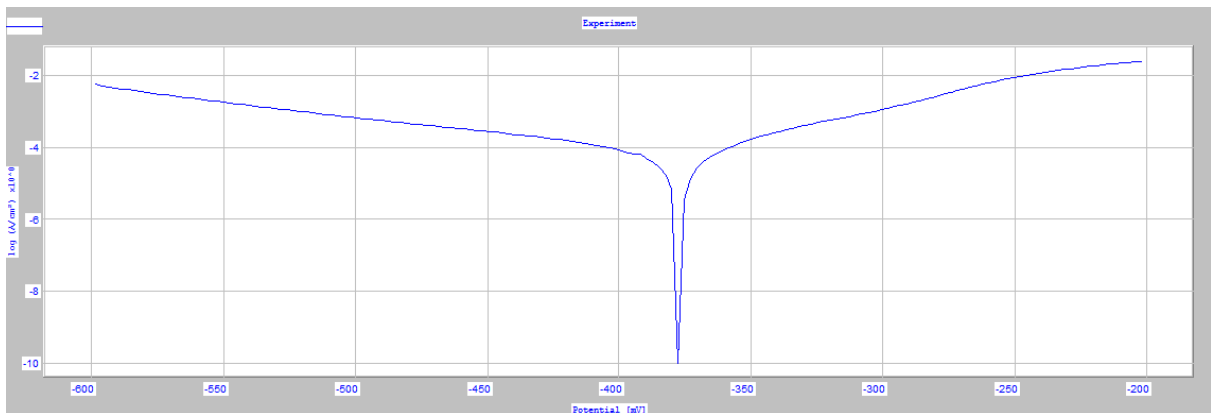
1- 2Milieu HCl

1-2.1. Milieu HCl5%:

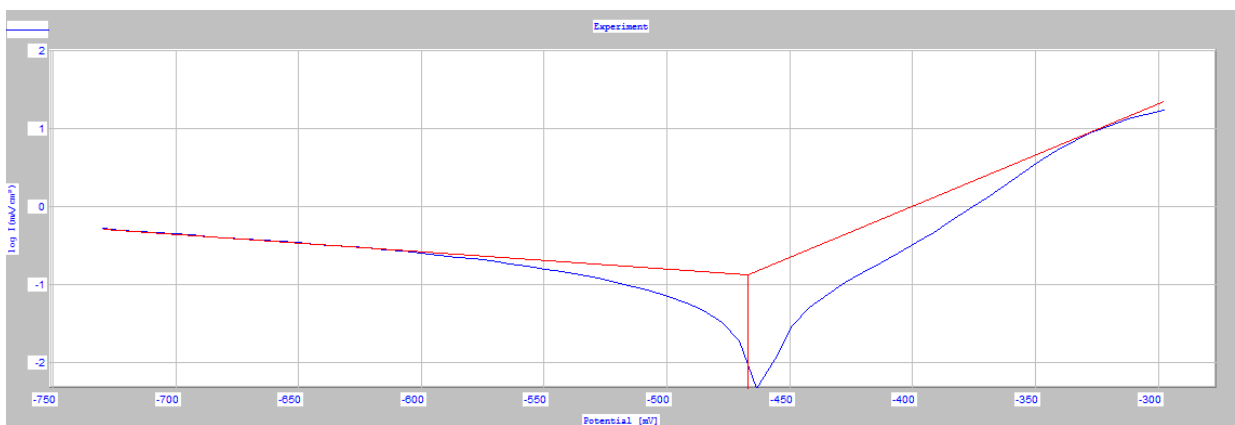
Echantillon	$E_{\text{corr}} (i=0)$ (mV)	R_p (Ω/cm^2)	I_{corr} (mA/cm ²)	Ba (mV)	Bc (mV)	E_{corr} (mm/an)
E ₁	-381.3	1050	0.0207	100.7	-92.8	0.2421



(a)



(b)



(c)

Fig. III.1. Courbes de polarisation de l'acier XC42 dans HCl 5% (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique, (c) extrapolation des droites de Tafel

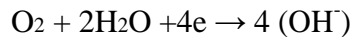
La courbe de polarisation anodique de l'acier XC42 comporte donc deux domaines de potentiel :

- Le domaine actif : situé entre $E_{\text{corr}} = -381.3\text{mV}$ et $E_b = -299.3\text{mV}$, dans ce domaine il y a une dissolution active de l'acier XC42 selon l'équation :

$$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$$

Les électrons libérés par la dissolution active sont repris par les protons du milieu pour former des molécules de gaz hydrogène selon la réaction : $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$

Le milieu est aéré, donc il contient une petite quantité d'oxygène dissous qui contribue dans la réduction des électrons libérés par la dissolution active selon l'équation :



En présence des ions Cl^- , il se forme le chlorure ferreux FeCl_2 sous forme ionique selon l'équation : $\text{Fe} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2$

Les ions Cl^- ne participent pas directement à la réaction donc on peut simplifier la réaction précédentes : $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$

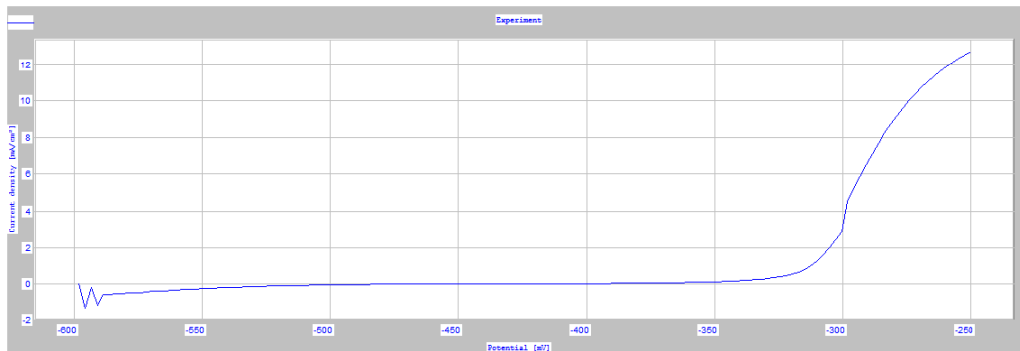
La dissolution active de l'acier XC42 selon l'équation $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ impliquent un transfert de charges à l'interface métal-électrolyte. Des cations Fe^{2+} solubles, hydratés, se forment et passent dans la solution. La cinétique de la réaction obéit généralement à l'équation de Butler-Volmer. La densité de courant partiel anodique augmente de façon monotone avec le potentiel.

Le domaine actif dans l'acide chlorhydrique est petit (de -381.3 à -299.3mV). Le type de corrosion est une corrosion uniforme avec une vitesse $I_{\text{corr}} = 0.0207\text{MA/cm}$

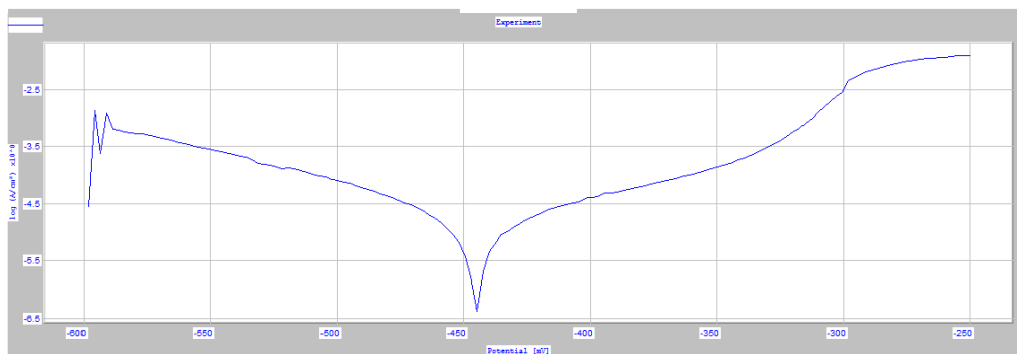
- Le domaine transpassif : après $E_b = -299.3\text{mV}$ il arrive le domaine transpassif, l'état de surface de l'acier XC42 dans le domaine transpassif n'est pas unique et il y a des fluctuations du courant aux potentiels élevés (*Fig.II 1.a*) car des amorces de piqûres se forment par la dissolution transpassive, alors la corrosion dans ce domaine est une corrosion par piqûres, on observe bien que le domaine transpassif commence à un potentiel bas que -299.3mV ce qui augmente le risque de la corrosion par piqûre.
- Le domaine passif : à partir des résultats ci-dessus le courant n'a pas été

stabilise ni aux bas potentiels ni aux potentiels eleves, c'est une preuve qu'il n' y a pas une passivite efficace.

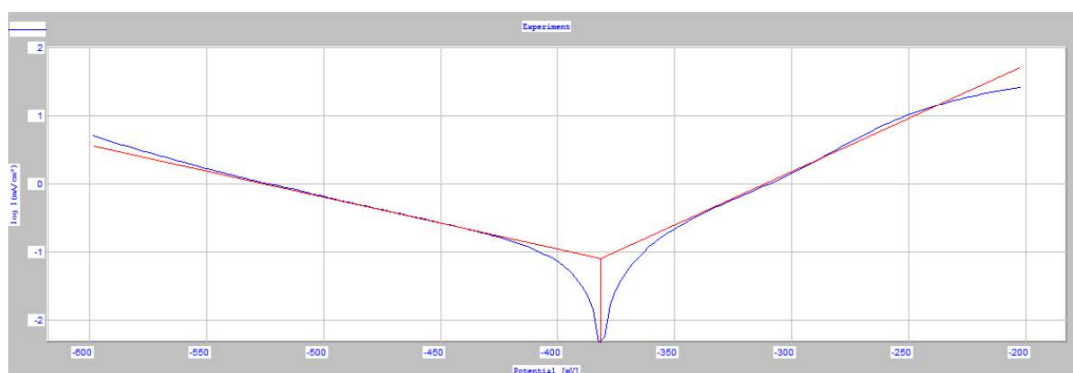
1-2.2. Milieu HClO%:



(a)



(b)



(c)

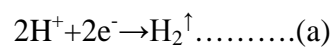
Fig. 1112. Courbes de polarisation de l'acier XC42 dans HClO% (a) echelle liniaire, (b) echelle logarithmique, (c) extrapolation des droites de Tafel

Echantillon	$E_{\text{corr}} (i=0)$ (mV)	R_p (Ω/cm^2)	I_{corr} (mA/cm^2)	B_a (mV)	B_c (mV)	E_{corr} (mm/an)
E₂	-448.4	223.65	0.0788	63.3	-130.2	0.9215

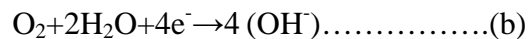
Le domaine d'activation anodique montre que peut être scindée en deux parties :

Un premier domaine actif situé entre $E_{\text{corr}} = -448.4$ et $E_b = -314.3$ mV, qui correspond à la dissolution de notre acier suivant la réaction : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$

Les ions ferreux Fe^{2+} se forment et passent dans la solution et peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques Fe^{3+} et les électrons produits par la dissolution active de notre acier sont consommés afin de maintenir l'équilibre électronique par les protons du milieu selon la réaction de réduction :

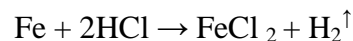


et par l'oxygène dissous (milieu aéré) selon l'équation :



La cinétique des réactions suit généralement l'équation de Butler-Volmer.

L'attaque de notre acier par HCl mène à la formation du chlorure ferreux selon la réaction chimique :



Le premier domaine actif se situe entre -448.4 et -314.3 mV et le mode de corrosion est uniforme et sa vitesse est $I_{\text{corr}} = 0.0788 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Le deuxième domaine transpassif: pour des potentiels supérieurs ou égaux à E_b , le courant augmente à nouveau, indiquant la dissolution transpassive de notre acier, l'état de surface de notre acier n'est pas uniforme, la formation des piqûres est due à la dissolution transpassive,

donc le mode de corrosion dans ce domaine est par piqûres. La présence de chlorures conduit à la formation de chlorure ferreux, ce qui accélère l'amorçage et la propagation des piqûres. On observe que le potentiel de début de transpassivation est très bas $E_b = -314.3$ mV ce qui augmente le risque de la formation rapide des piqûres de corrosion $\Delta E = 134.1$ mV, donc la résistance à la corrosion par piqûres dans ce cas est très faible et notre acier est plus sensible dans le milieu HCl 10%.

Aucune stabilité de courant n'est observée dans le domaine d'activation anodique. Le courant augmente fortement au potentiel de la rupture du film passif E_b , ce qui signifie que dans le milieu HCl 10%, l'acier XC42 ne manifeste pas de passivation efficace.

Morphologie de la surface:

la Figure III.3 présente une image obtenue par microscopie optique après 15 jours d'immersion en milieu HCl 5%.

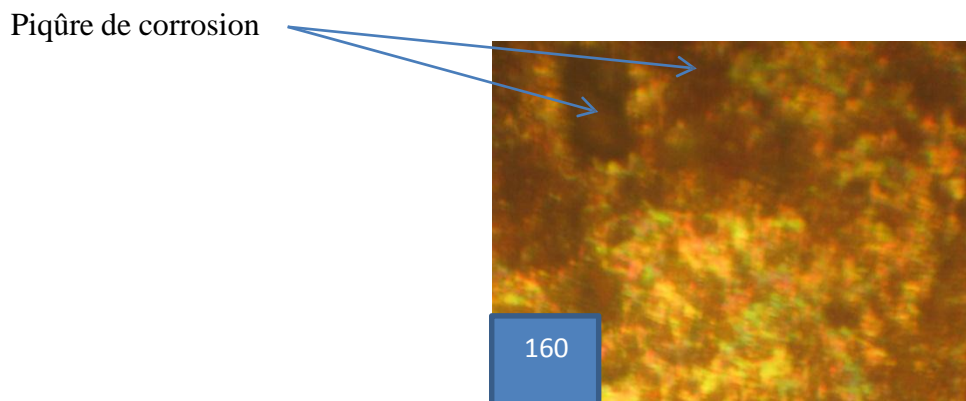


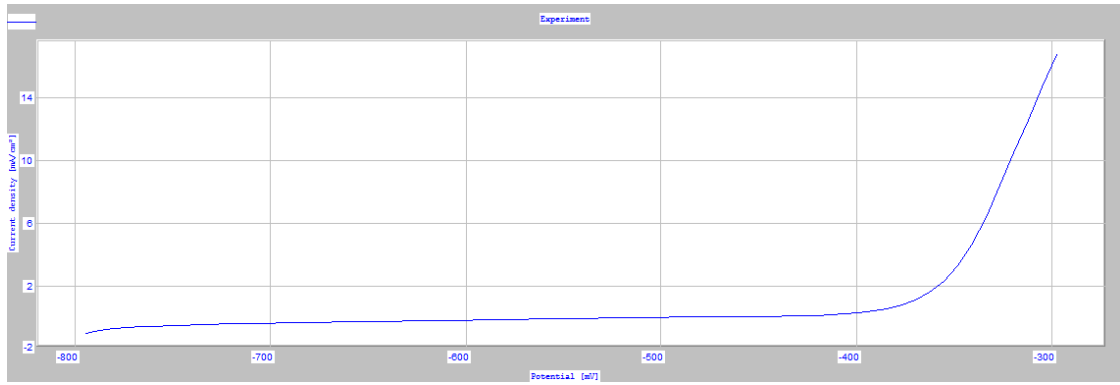
Fig III.3 L'état de surface de l'acier XC42 dans HCl 10 % après 15 jours d'immersion

Nous pouvons remarquer que le mode de corrosion de l'acier XC42 dans HCl 10%

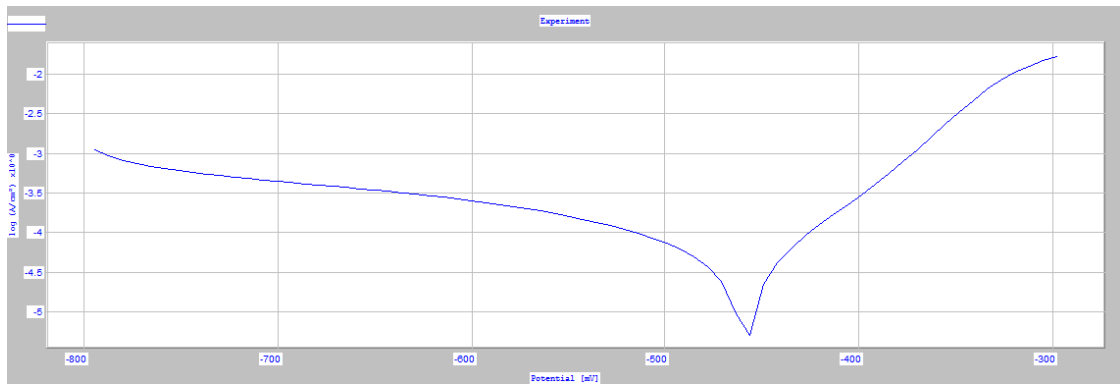
(Fig III.3) est par piqûre.

1-2.3. Milieu HCl15%:

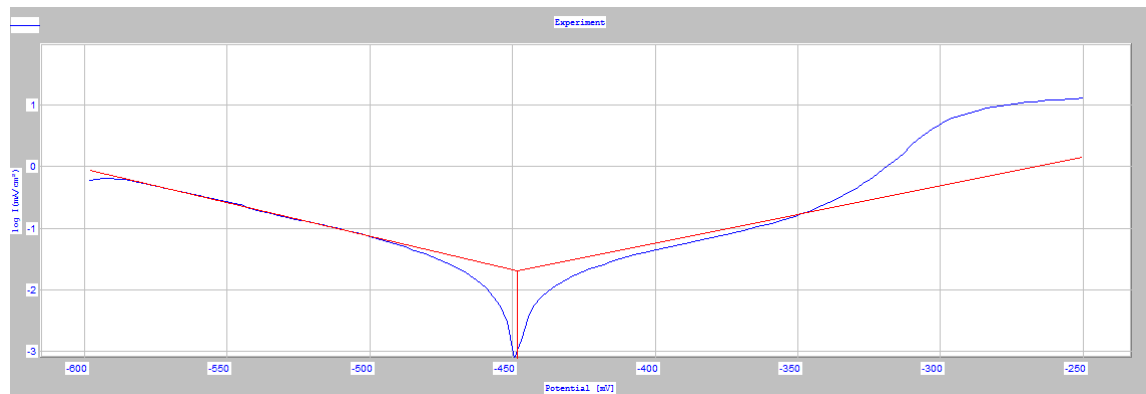
Echantillon	$E_{\text{corr}} (i=0)$ (mV)	R_p (Ω/cm^2)	I_{corr} (mA/cm^2)	B_a (mV)	B_c (mV)	E_{corr} (mm/an)
E₃	-467	447.89	0.1318	62.3	-445.8	1.541



(a)



(b)



(c)

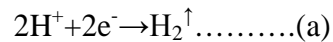
Fig. III4. Courbes de polarisation de l'acier XC42 dans HCl 15% (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique, (c) extrapolation des droites de Tafel

Le domaine d'activation anodique montre que peut être scindée en deux parties :

Un premier domaine situé entre $E_{\text{corr}} = -467$ et $E_b = -352$ mV est le domaine actif, correspond à la dissolution de notre acier suivant la réaction :



Les ions ferreux Fe^{2+} se forment et passent dans la solution et peuvent s'oxyder ultérieurement en ions ferriques Fe^{3+} et les électrons produits par la dissolution active de notre acier consommés afin de maintenir l'équilibre électronique par les protons de milieu selon la réaction de réduction :

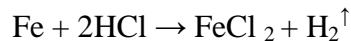


et par l'oxygène dissous (milieu aéré) selon l'équation :



La cinétique des réactions suit généralement l'équation de Butler-Volmer.

L'attaque de notre acier par HCl mène à la formation de chlorure ferreux selon la réaction chimique :



Le premier domaine actif est situé entre -467 et -352 mV le mode de corrosion dans ce domaine est uniforme et sa vitesse est $I_{\text{corr}} = 0.1318 \text{ mA/cm}^2$.

Un deuxième domaine transpassif : pour des potentiels supérieurs ou égaux à -351 mV, le courant augmente de nouveau, indiquant la dissolution transpassive de notre acier, l'état de surface de notre acier n'est pas uniforme, la formation des piqûres due à la dissolution transpassive, donc le mode de corrosion dans ce domaine est par piqûres. La présence de chlorures conduit à la formation de chlorure ferreux, ce qui accélère l'amorçage et la propagation des piqûres.

On observe que le potentiel de début de transpassivation est très bas $E_b = -352$ mV ce qui augmente le risque de la formation rapide des piqûres de corrosion $\Delta E = 115$ mV, donc la résistance à la corrosion par piqûres dans ce cas est très faible.

Dans le domaine d'activation anodique on n'a observé aucune stabilité de courant, ce dernier augmente fortement au potentiel de la rupture de film passif E_b , ce qui signifie qu'il n'y a pas une passivité efficace de l'acier XC42 dans une solution de HCl 15%.

1-1-2-4. L'effet de la concentration:

Le tableau III.1 rassemble les résultats de test de polarisation dans les milieux: HCl 5%, HCl 10% et HCl 15%.

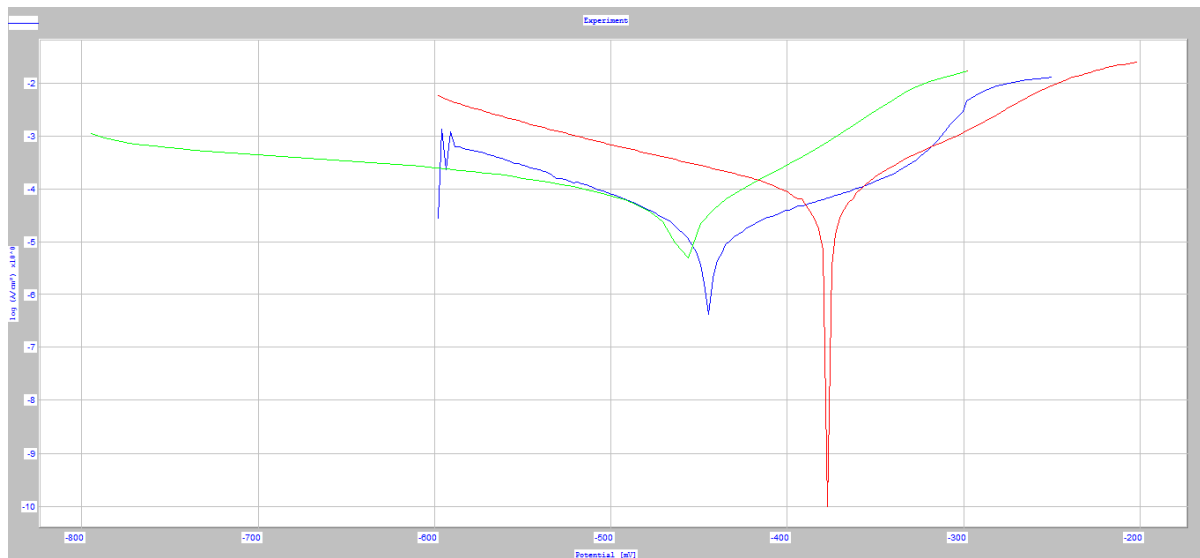
Tableau III.1: Résultats de la polarisation de l'acier XC42.

Echantillon	E_{corr} ($i=0$) (mV)	R_p (Ω/cm^2)	I_{corr} (mA/cm^2)	Ba (mV)	Bc (mV)	ϵ_{corr} (mm/an)
E ₅ (HCl 5%)	-381.3	1050	0.0207	100.7	-92.8	0.2421
E ₈ (HCl 10%)	-448.4	323.65	0.0788	63.3	-130.2	0.9215
E ₉ (HCl 15%)	-467	447.89	0.1318	62.3	-445.8	1.541

La figure III.5 représente les courbes de polarisations superposées de l'acier XC42 dans HCl 5%, HCl 10% et HCl 15%

Fig III.6. Courbes de polarisation de l'acier XC42 dans HCl pour différentes concentrations.

En échelle logarithmique



HCl 5%, HCl 10%, HCl 15%.

D'autre part, le domaine actif des trois échantillons augmente avec l'abaissement de pH de -381.3 à -299.3 mV pour l'échantillon E1, -448.4 à -314.3 mV, pour l'échantillon E2,

-467 à -352 mV pour l'échantillon E3, à cause toujours de la cinétique élevée de la réaction d'oxydoréduction. Aussi le potentiel de piqûre tout comme la résistance à la corrosion par piqûre des trois échantillons augmente avec la diminution du pH, parce que la diminution du domaine transpassif est due de l'extension du domaine actif.

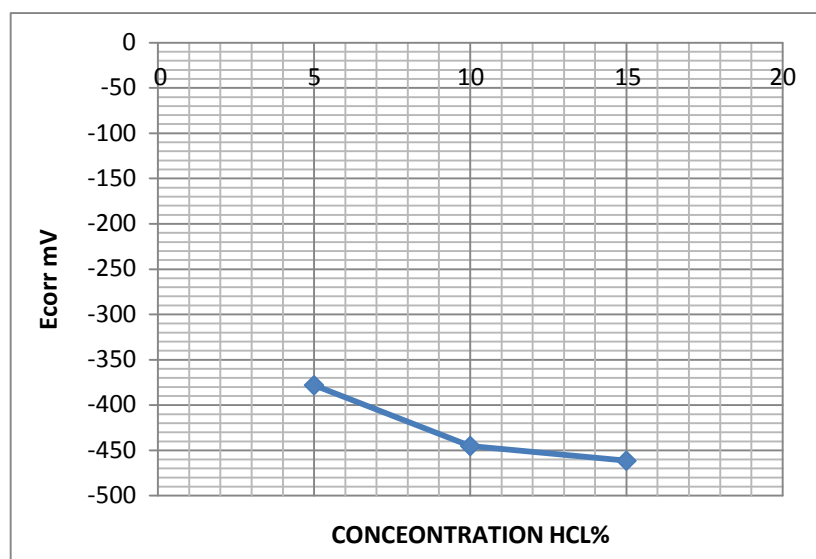


Fig. III.7. Evolution du potentiel de corrosion en fonction de la concentration en HCl

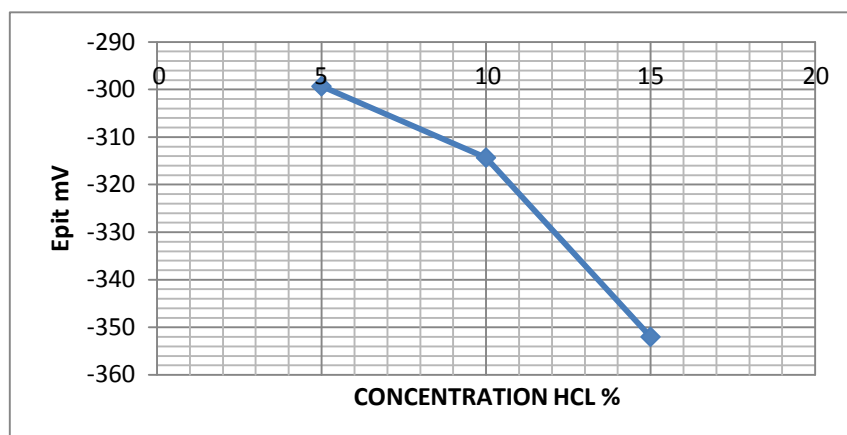
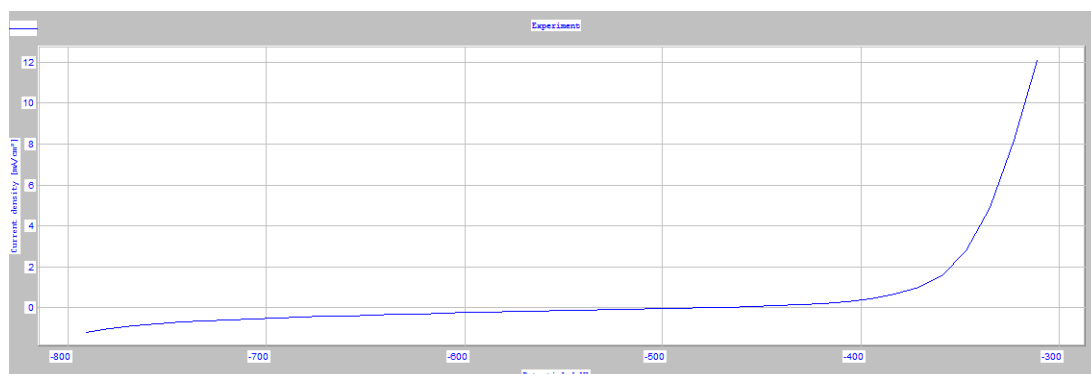


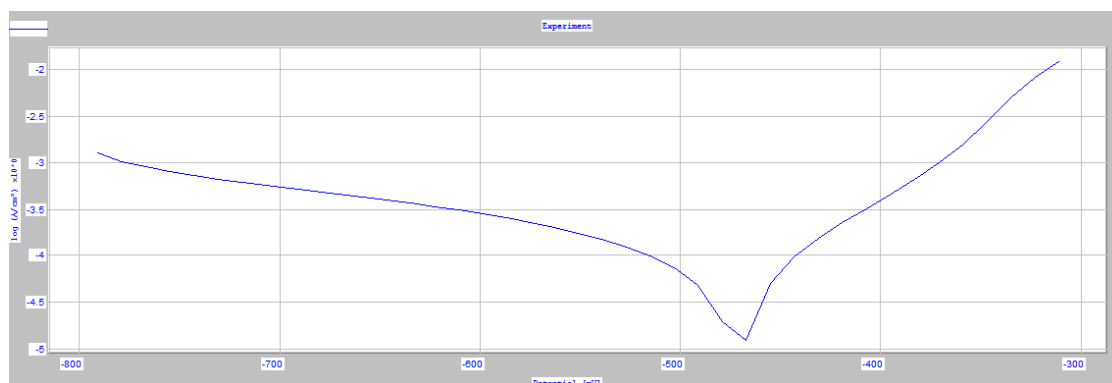
Fig. III.8. Evolution du potentiel de piqûres en fonction de la concentration en HCl.

1-3. Milieu NaCl

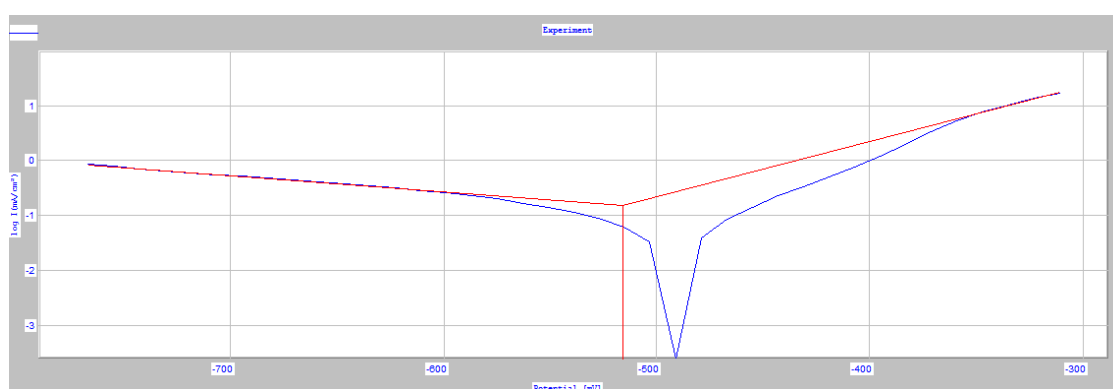
1-3.1. Milieu NaCl 5%



(a)



(b)



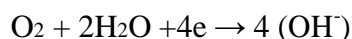
(c)

Fig. III9. Courbes de polarisation de l'acier XC42 dans NaCl 5% (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique, (c) extrapolation des droites de Tafel

Echantillon	$E_{\text{corr}} (i=0)$ (mV)	R_p (Ω/cm^2)	I_{corr} (mA/cm^2)	Ba (mV)	Bc (mV)	E_{corr} (mm/an)
E₄	-476	337.41	0.0152	79.6	-350.6	0.0178

- Le domaine actif : situé entre E_{corr} et $E_b = -400.6$ mV, dans ce domaine il y a une dissolution active de l'acier selon l'équation : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e$

Les électrons libérés de la dissolution active sont repris par l'oxygène dissous selon l'équation :



La dissolution active de l'acier XC42 implique un transfert de charges à l'interface métal-électrolyte. Des cations Fe^{2+} solubles, hydratés, se forment et passent dans la solution.

La cinétique de réaction obéit généralement à l'équation de Butler-Volmer. La densité de courant partiel anodique augmente donc de façon monotone avec le potentiel. Le domaine actif est petit de (-476 à -400.6 mV) et le type de corrosion est uniforme et sa vitesse est lente $I_{\text{corr}} = 0.0152$ mA parce que on a une corrosion limitée par le transport de l'oxydant qui est l'oxygène dissous.

- Le domaine transpassif : après E_b il arrive le domaine transpassif, à l'inverse

Du domaine actif, l'état de surface de l'acier XC42 dans le domaine transpassif n'est pas unique et des piqûres se forment à cause de la dissolution transpassive, alors la corrosion dans ce domaine est une corrosion par piqûres, on observe bien que le domaine transpassif commence au potentiel très bas -400.6 mV ce qui augmente le risque de la corrosion par piqûres et explique la résistance très petite à la corrosion par piqûres $\Delta E = 75.4$ mV.

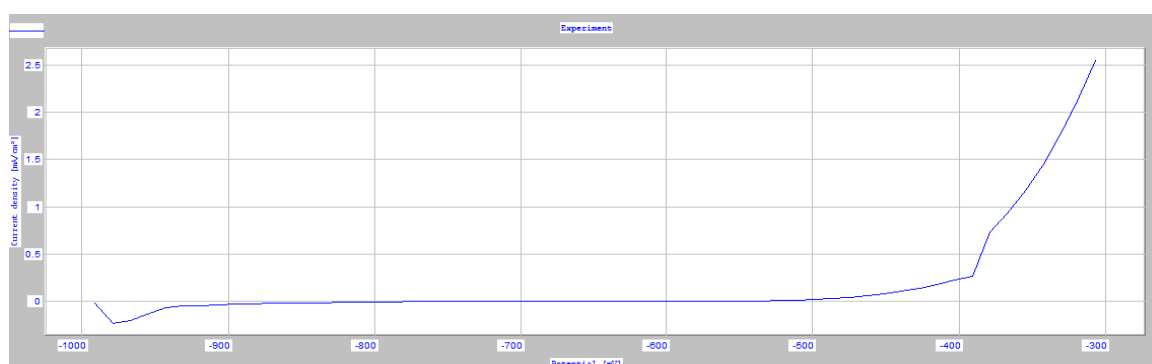
- Le domaine passif : à partir des résultats ci-dessus le courant n'a pas été stabilisé aux potentiels bas, il augmente fortement au potentiel de piqûres car des amorces de piqûres se forment. C'est une preuve qu'il n'y a pas une passivité efficace de l'acier

XC42. On a réalisé une polarisation anodique aux potentiels élevés pour savoir la présence ou

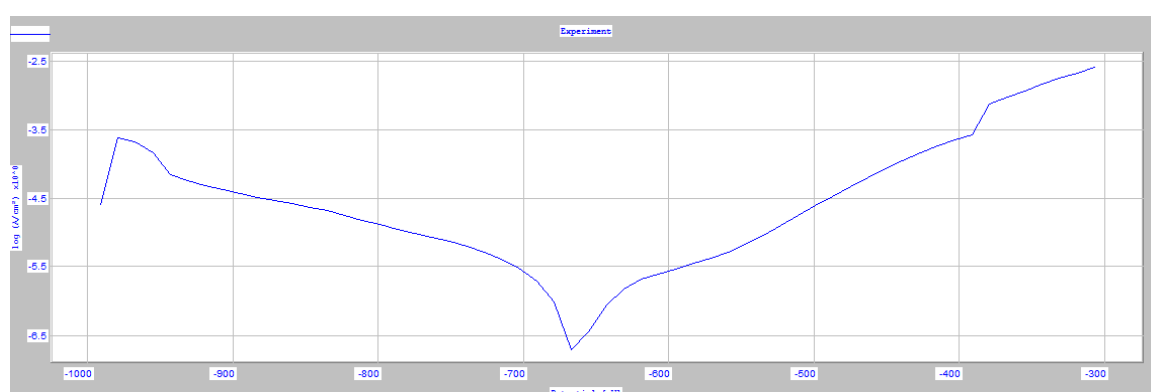
non d'une passivite efficace. La figure (Fig.III.JO).presente la courbe de polarisation anodique de l'acier XC42 dans un milieu NaCl 5% sans echelle logarithmique (a) et l'echelle logarithmique (b).

Alors la passivite de l'acier XC42 n'est pas efficace dans le milieu neutre NaCl.

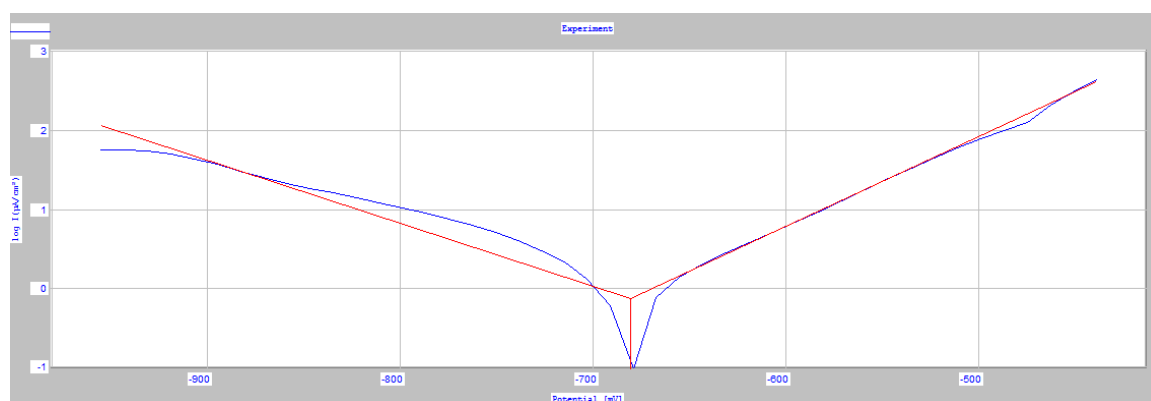
1-3.2. Milieu NaCl 10%



(a)



(b)



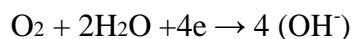
(c)

Fig. III10. Courbes de polarisation de l'acier XC42 dans NaCl 10% (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique, (c) extrapolation des droites de Tafel

Echantillon	$E_{\text{corr}} (i=0)$ (mV)	R_p (Ω/cm^2)	I_{corr} (mA/cm^2)	B_a (mV)	B_c (mV)	E_{corr} (mm/an)
E5	-665.6	1124	0.0729	87.8	-125.7	0.0852

- Le domaine actif : situé entre E_{corr} et $E_b = -463.9$ mV, dans ce domaine il y a une dissolution active de l'acier selon l'équation : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e$

Les électrons libérés de la dissolution active sont repris par l'oxygène dissous selon l'équation :



La dissolution active de l'acier XC42 implique un transfert de charges à l'interface métal-électrolyte. Des cations Fe^{2+} solubles, hydratés, se forment et passent dans la solution.

La cinétique de réaction obéit généralement à l'équation de Butler-Volmer. La densité de courant partiel anodique augmente donc de façon monotone avec le potentiel. Le domaine actif est petit (de -665.6 à -463.9 mV) et le type de corrosion est uniforme et sa vitesse est lente $I_{\text{corr}} = 0.0729$ mA parce que on a une corrosion limitée par le transport de l'oxydant qui est l'oxygène dissous.

- Le domaine transpassif : après E_b il arrive le domaine transpassif, à l'inverse du domaine actif, l'état de surface de l'acier XC42 dans le domaine transpassif n'est pas unique et des piqûres se forment à cause de la dissolution transpassive, alors la corrosion dans ce domaine est une corrosion par piqûres, on observe bien que le domaine transpassif commence au potentiel très bas -463.9 mV ce qui augmente le risque de la corrosion par piqûres et explique la résistance très petite à la corrosion par piqûres $\Delta E = 201.7$ mV.

- Le domaine passif : à partir des résultats ci-dessus le courant n'a pas été stabilisé aux potentiels bas, il augmente fortement au potentiel de piqûres car des amorces de piqûres se forment. C'est une preuve qu'il n'y a pas une passivité efficace de l'acier XC42 dans un milieu NaCl 10 % sans échelle logarithmique (a) et à l'échelle logarithmique (b).

Les résultats montrent que même aux potentiels élevés il n'y a pas une stabilisation du courant donc, il n'y a pas une passivité efficace. Alors la passivité de l'acier XC42 n'est pas efficace dans le milieu neutre NaCl.

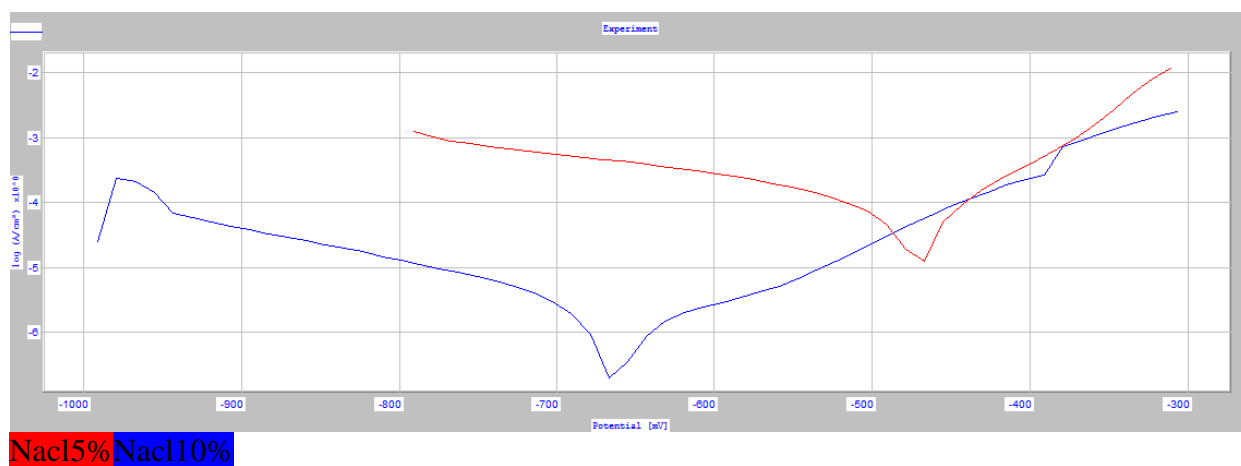


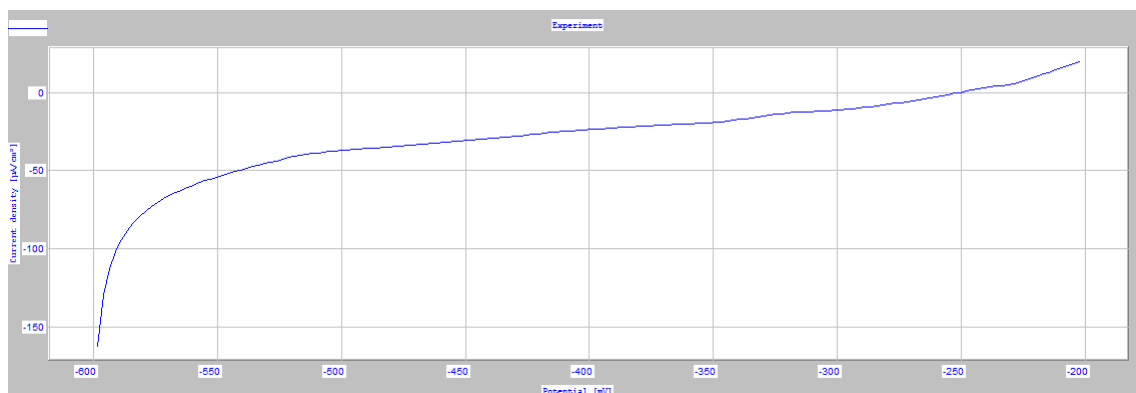
Fig. III.11. Courbes de polarisation de l'acier XC42 dans NaCl5% et NaCl10%.

à Échelle logarithmique.

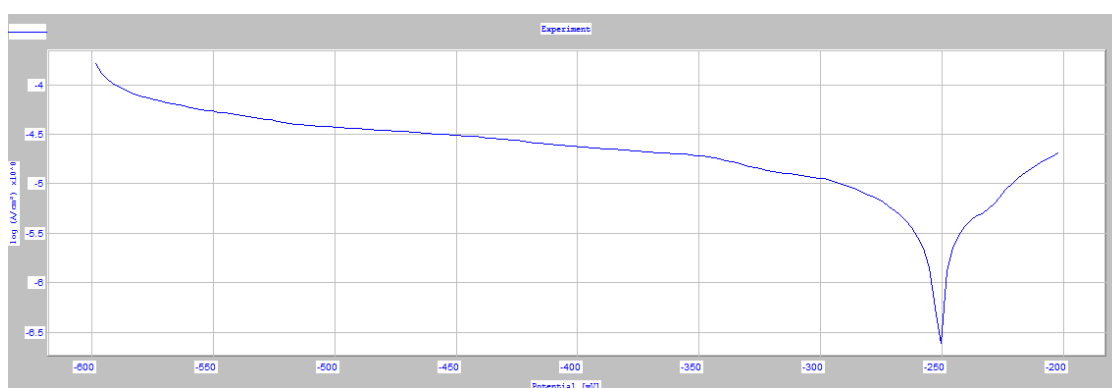
2. Etude en présence d'inhibiteur:

2-1.Milieu HCl 5%

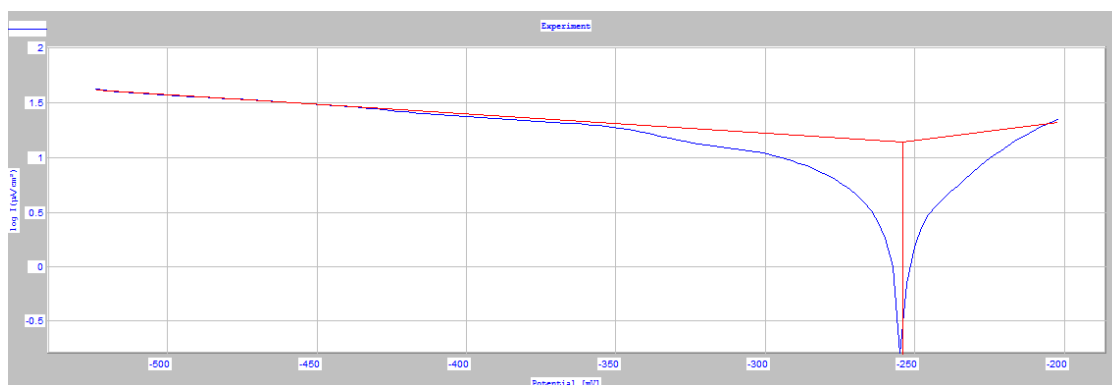
Les courbes de polarisation en absence puis en présence d'un inhibiteur, en milieu HCl 5% sont présentées sur la figure. III13. D'après les résultats obtenus, nous pouvons remarquer que l'effet d'inhibiteur se traduit systématiquement par une diminution des densités de courant cathodique et anodique.



(a)



(b)



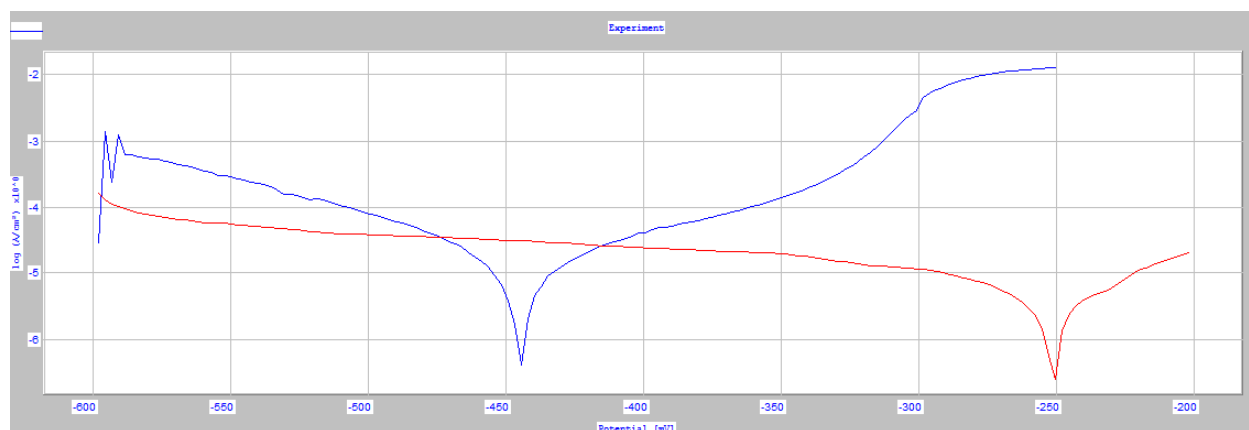
(c)

Fig. III12. Courbes de polarisation de l'acier XC42 dans HCl5%+inh

(a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique, (c) extrapolation des droites de Tafel

Tableau III.2: Résultats de la polarisation de l'acier XC42 dans Hcl5% sans et avec inhibiteur.

Echantillon	E_{corr} ($i=0$) (mV)	R_p (Ω/cm^2)	I_{corr} (mA/cm^2)	Ba (mV)	Bc (mV)	ϵ_{corr} (mm/an)
E ₃	-467	447.89	0.1318	62.3	-445.8	1.541
E ₆	-253.9	3500	0.0139	137.1	-575.1	0.1628



HCL15% HCL15%+inh

Fig.. III13. Courbes de polarisation de l'acier XC42 dans HCl 15% en présence et en absence d'inhibiteur à échelle logarithmique.

3. Test d'immersion de l'acier XC42:

Trois séries d'échantillons (A,B et C) sont préparées. La série A contient sept échantillons, le milieu d'immersion de la série A est un fluide (gaz combustible), la série B est une solution HCl 15%, et celui de la série C est une solution HCl 15% avec inhibiteur.

Le temps d'immersion pour les trois séries sont : série A: $T_1 = 4$ jours,

$T_2 = 9$ jours, $T_3 = 15$ jours, $T_4 = 23$ jours, $T_5 = 27$ jours, $T_6 = 50$ jours, $T_7 = 80$ jours.

Séries B et C: $T_1 = 5$ jours, $T_2 = 10$ jours, $T_3 = 15$ jours.

. Les résultats du test d'immersion sont présentés dans le Tableau III.1 / 1

Tableau III.1. 3 : Résultats du test d'immersion pour la corrosion de l'acier XC42

Les échantillons	Le poids des échantillons avant l'essai (g)	Le poids des échantillons après l'essai (g)	Perte de masse (mg)	Temps d'immersion (Jour)	La vitesse de corrosion ($\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{j}$)
A ₁	11.9235	11.9222	1.3	4	0.32
A ₂	8.0507	8.0453	5.4	9	0.6
A ₃	10.7980	10.7878	10.2	15	0.68
A ₄	11.6865	11.6695	17	23	0.74
A ₅	10.8372	10.8180	19.2	27	0.71
A ₆	10.1312	10.0891	42.1	50	0.84
A ₇	9.4071	9.3236	83.5	80	1.04
B ₁	9.4027	9.4007	2	5	0.4
B ₂	10.5896	10.5839	5.7	10	0.57
B ₃	11.5935	11.5845	9	15	0.6
C ₁	10.8954	10.8949	0.5	5	0.1
C ₂	8.4911	8.4899	1.2	10	0.12
C ₃	9.6634	9.6614	2	15	0.13

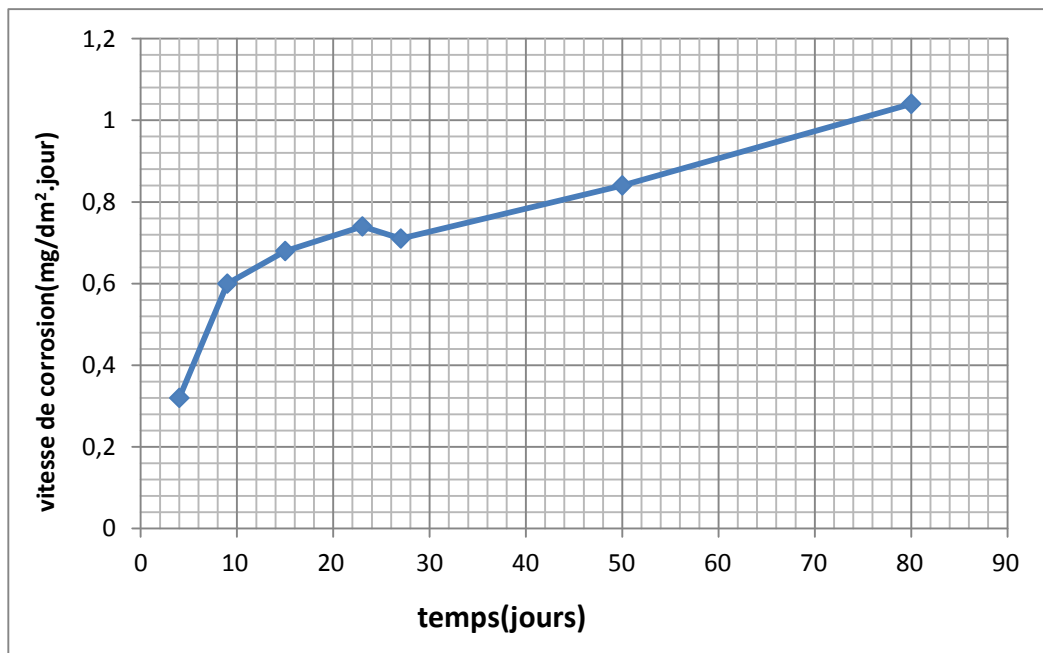


Fig. III.14. Evolution du vitesse de corrosion de l'acier XC42 en fonction de la durée d'immersion dans le gaz.

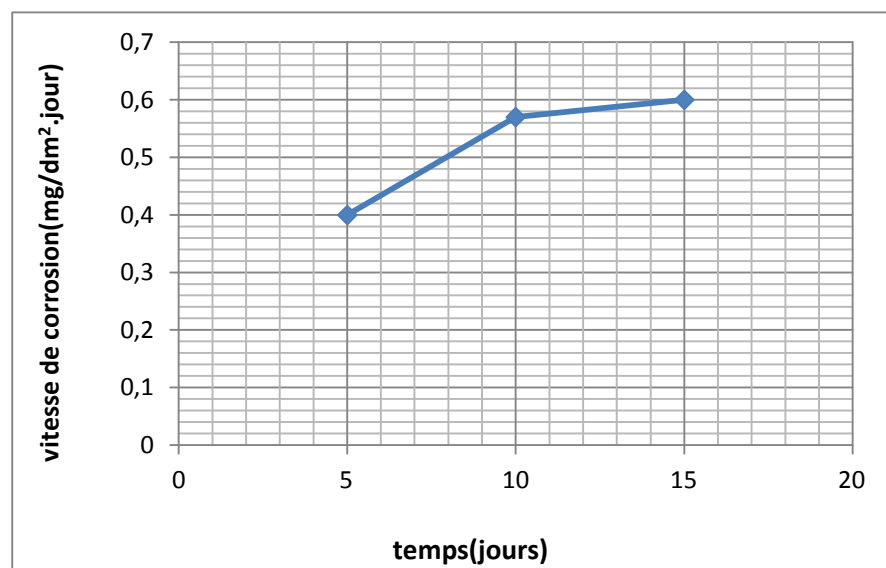


Fig. III.15. Evolution du vitesse de corrosion de l'acier XC42 en fonction de la durée d'immersion dans Hcl15%.

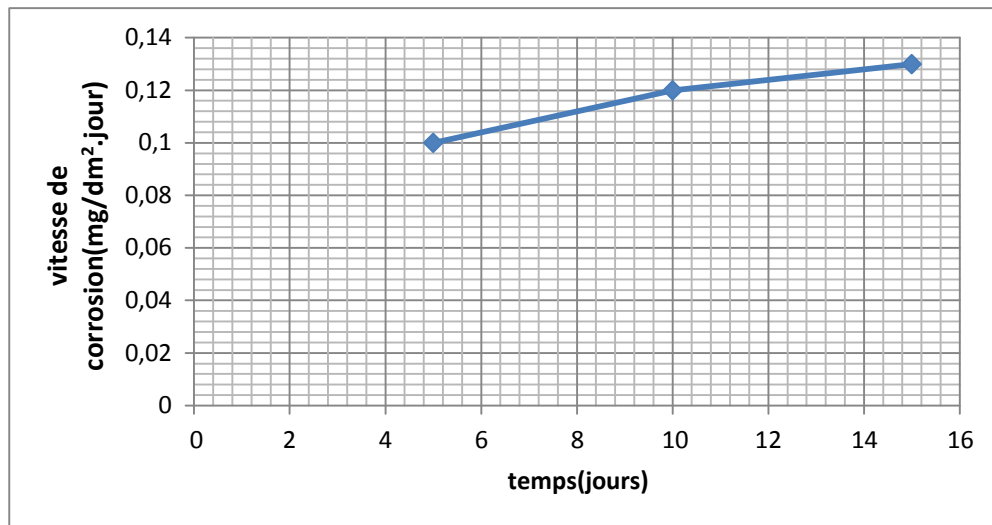


Fig. III.16. Evolution du vitesse de corrosion de l'acier XC42 en fonction de la durée d'immersion dans Hcl15%+inhi;.

4. L'état de surface de l'acier XC42 après le test d'immersion:

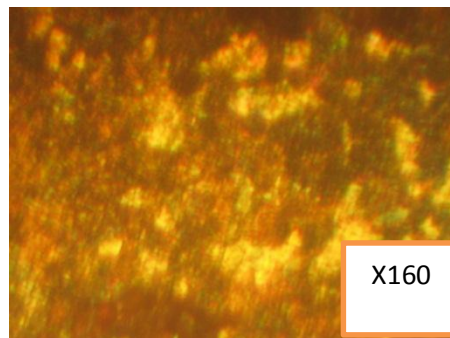


Fig. III.17. L'état de surface de l'acier XC42 dans le gaz après 4 jours d'immersion

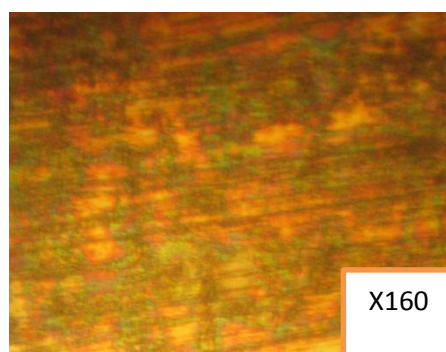


Fig. III.18. L'état de surface de l'acier XC42 dans le gaz après 9jours d'immersion

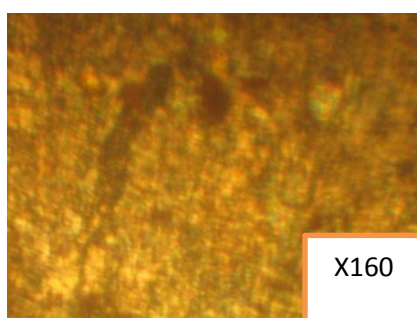


Fig. III.19. L'état de surface de l'acier XC42 dans le gaz après 15jours d'immersion

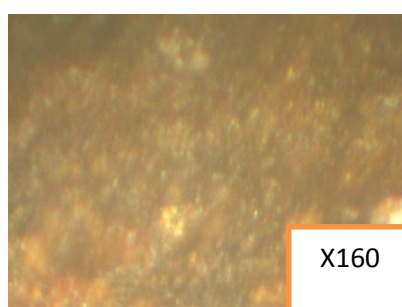


Fig. III.20. L'état de surface de l'acier XC42 dans le gaz après 23jours d'immersion

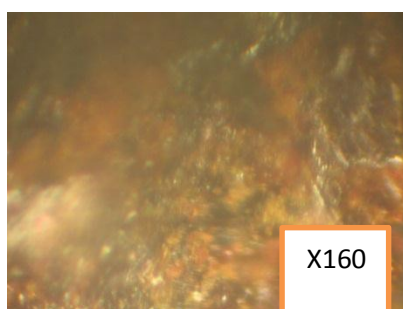


Fig. III.21. L'état de surface de l'acier XC42 dans le gaz après 27jours d'immersion

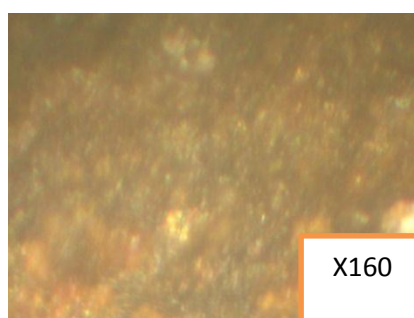


Fig. III.22. L'état de surface de l'acier XC42 dans le gaz après 50jours d'immersion

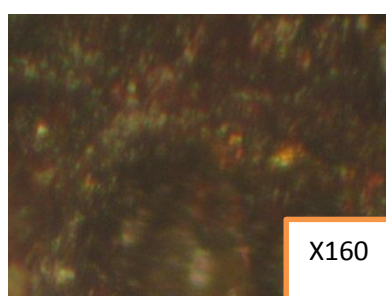


Fig. III.23. L'état de surface de l'acier XC42 dans le gaz après 80jours d'immersion

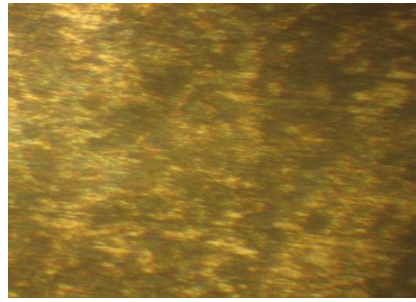


Fig. III.24. L'état de surface de l'acier XC42 dans une solution NaCl 10% après 10 jours d'immersion

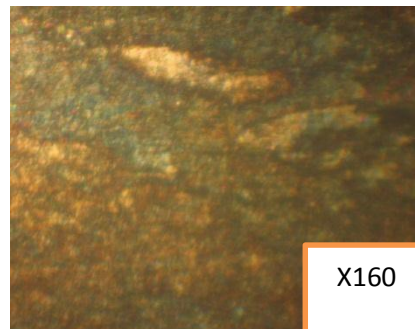


Fig. III.25. L'état de surface de l'acier XC42 dans une solution HCl 10% après 10 jours d'immersion.

5. Diffraction des rayons X:

L'enregistrement des diffractogrammes de rayons X de l'acier XC42 avant et après l'immersion il montre l'apparition de nouveaux pics. Ces résultats indiquent la formation des produits de corrosion sur la surface de l'acier après la corrosion, et que ces produits sont essentiellement d'oxyhydroxydes de fer et des carbonates

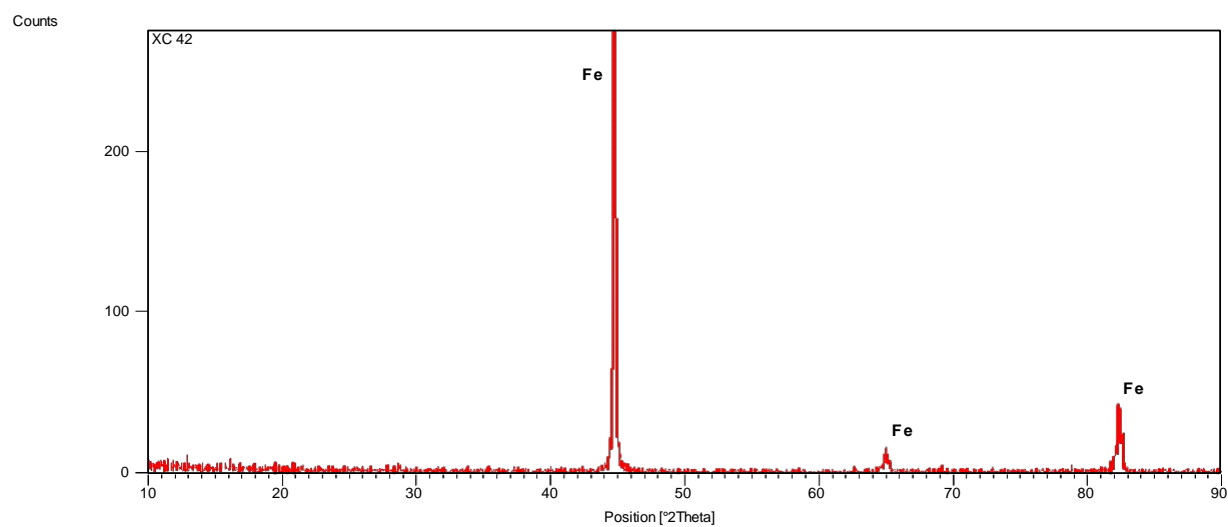


Fig. III.26. Diffractogrammes de l'acier XC42 avant immersion .

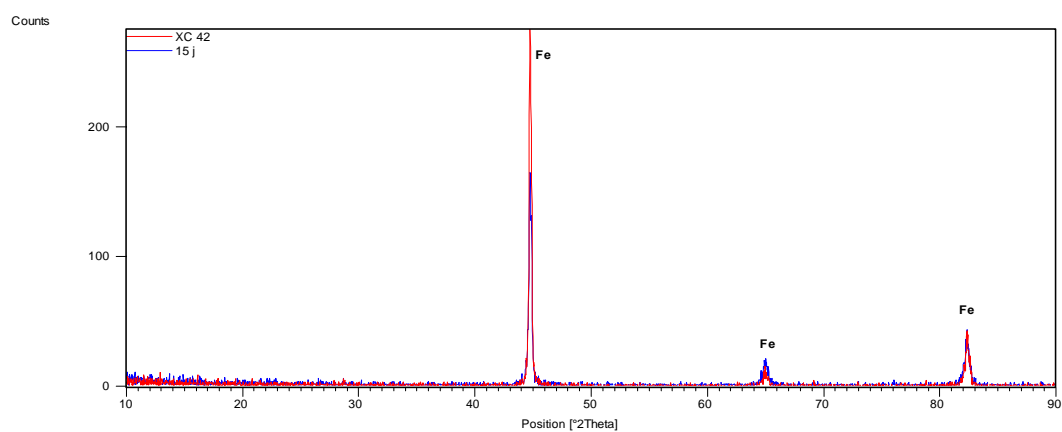


Fig. III.27. Diffractogrammes de l'acier XC42 avant et après 15 jours d'immersion dans le gaz.

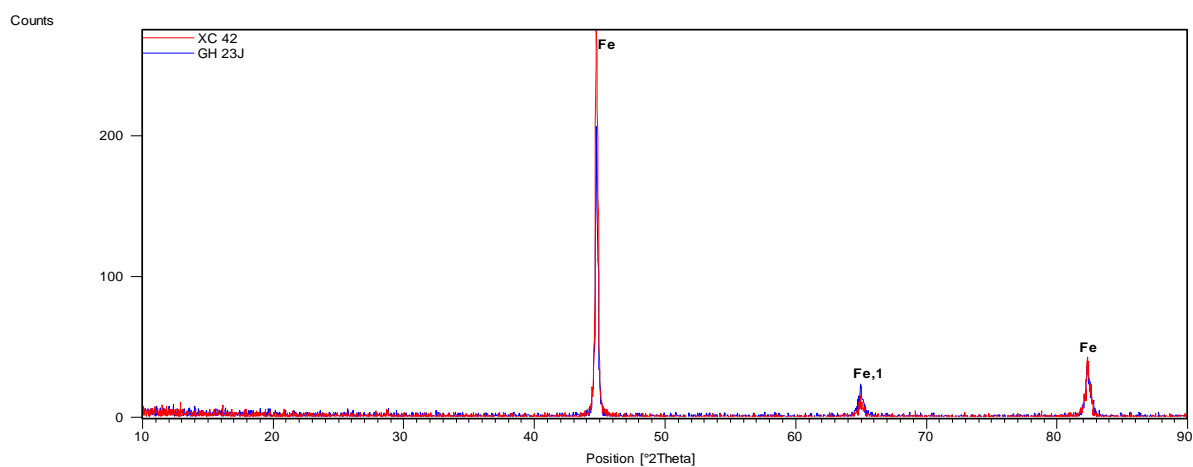


Fig. III.28. Diffractogrammes de l'acier XC42 avant et après 23 jours d'immersion dans le gaz.

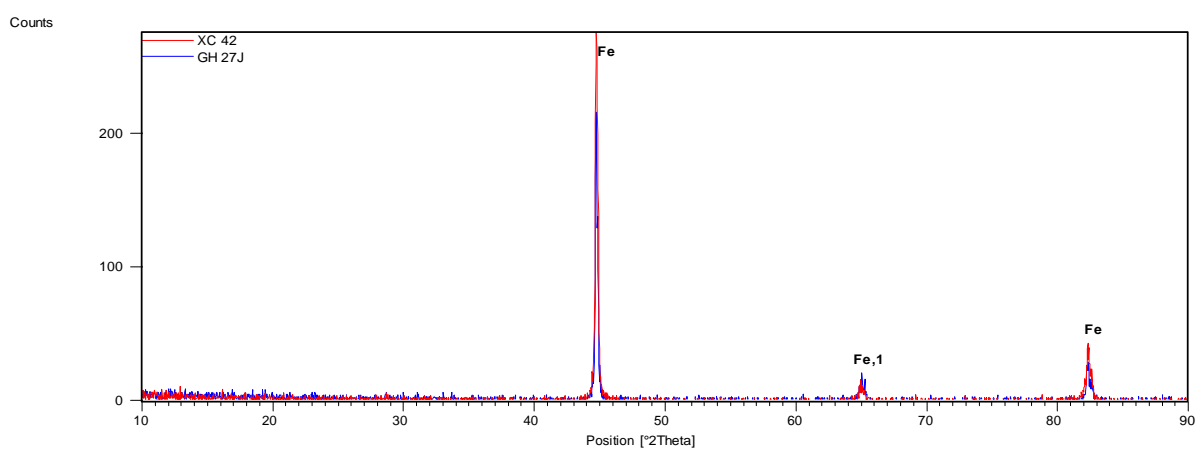


Fig. III.29. Diffractogrammes de l'acier XC42 avant et après 27 jours d'immersion dans le gaz.

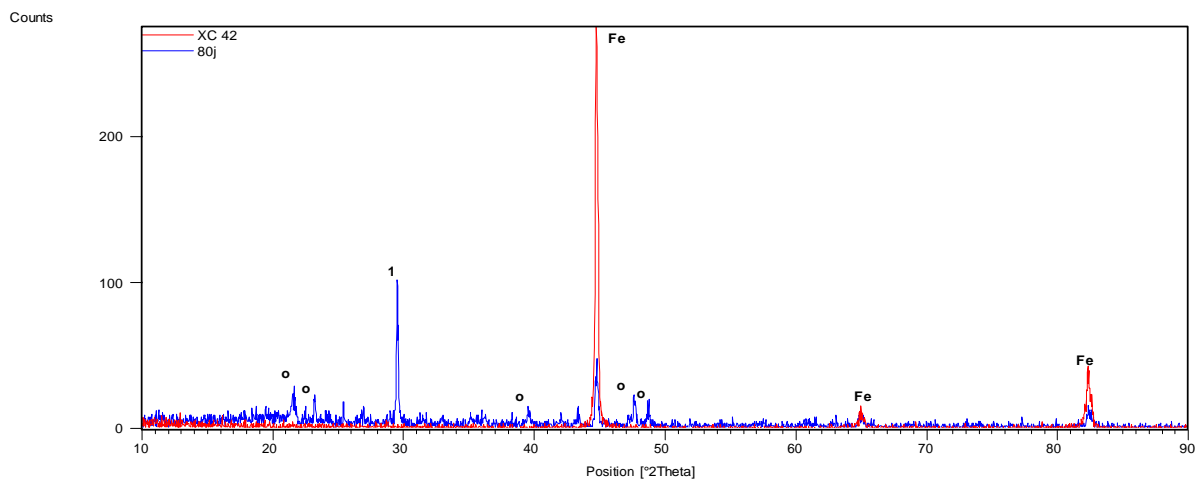


Fig. III.30. Diffractogrammes de l'acier XC42 avant et après 80 jours d'immersion dans le gaz.

Au cours de ce travail nous avons suivi le comportement électrochimique et l'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur de corrosion sur la corrosion de l'acier au carbone XC42 utilisé pour la fabrication des ouvrages du gaz dans le sud algérien.

L'étude a été réalisée dans différents milieux neutre , acide (NaCl, HCl,) et dans le gaz brut. Les mesures ont été réalisées par une technique électrochimique (test de polarisation), et par des mesures de perte de masse.

Les résultats nous ont permis de déduire la vitesse de corrosion de l'acier ainsi que d'autres paramètres électrochimiques.

Sur la base des résultats et des discussions ci-dessus, les conclusions suivantes peuvent être annoncées :

Dans un premier temps, les propriétés électrochimiques du matériau ont été caractérisées. Il a été vérifié que :

- Le facteur qui augmente la vitesse de corrosion dans un milieu acide et neutre contenant des chlorures est la concentration du réactif, plus la concentration est élevée plus la vitesse de corrosion augmente et notre acier devient moins résistant.
- La résistance à la corrosion par piqûres est faible dans les milieux NaCl et HCl à cause de la présence des chlorures et cette résistance diminue avec l'augmentation de la concentration du réactif.
- Aussi, la présence des chlorures dans la solution électrolytique, à des concentrations variables, s'accompagne d'une difficulté de repassivation. Celle ci se manifeste par l'apparition de piqûres à la surface de notre acier.
- Après l'immersion on a pu remarquer que l'augmentation de la durée d'immersion dans le gaz conduit à une augmentation du vitesse de corrosion de l'acier XC42

On a aussi pu voir que la croissance des piqûres se fait avec une manière évidente

L'emploi des inhibiteurs est une des méthodes les plus utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion. Ils agissent par adsorption sur la surface métallique.

L'efficacité de l'inhibiteur de corrosion a été évaluée par la technique des mesures de pertes de masse dans un milieu acide.

Sur la base des résultats obtenus nous pouvons conclure que :

- Dans un milieu acide contenant des chlorures, la présence de l'inhibiteur diminue la vitesse de corrosion. Cet inhibiteur a un comportement cathodique, c'est-à-dire le potentiel tend vers des valeurs plus négatives. Donc l'inhibiteur est un inhibiteur cathodique dans le milieu HCl 5%.
- La manière de diminuer la vitesse de corrosion résulte de l'effet de bloquer les emplacements actifs sur la surface du métal.

- [1] H.Bentrah,mémoirede magister,UniversitédeBiskra,(2007).
- [2] Z.Q.Bai,C.F.Chen,M.X.Lu,J.B.Li.,,AppliedSurfaceScience252(2006)7578–7584.
- [3] D.Landolt., "*Corrosionetchimie desurfacedesmétaux*",traitédesMatériaux,Presses PolytechniquesetUniversitairesRomande,12,(2003).
- [4] Chambresyndicalede la rechercheetdelaproductiondupétroleetdugaznaturel, "*Manueldetraitemendeseauxd'injection*",EditionsTechnip-Paris(1973).
- [5] J.Chivot.,"*LesdiagrammesE-pHrévisésdusystèmeFer-H₂Oenfonctiondela température*",(1999).
- [6] M.Pourbaix,"*Leçonsencorrosionélectrochimiques*",2^{ème}édition,EditionCebelcor,(1975)
- [7] L.Ghilani,mémoirede magister,UniversitédeBatna,(2008).
- [8] J.Leconte,"*Tuyauterie:protectioncontrelacorrosion*",Techniquedel'ingénieur, traitéGénie mécanique,A830,(1981).
- [9] J.J.Lamoureux,"*Précisdecorrosion*",EditionsMASSON,(1994).
- [10] V.Q.kinthCorrosionetprotectionsdesmatériauxmétalliques,callaquechimie.(2008).
- [11] B.Schramm,A.Dwars,A.KuhllesrevêtementetlacorrosionTechniquecompact10e édition,décembre2004
- [12] X.Jiang,Y.G.Zheng,D.R.Qu,W.Ke.,CorrosionScience48(2006)3091–3108.
- [13] S.Papavinasam1,R.Revie1,WI.Friesenreviewofmodelstopredictinternalpitting corrosionofoilandgazpipelinesNaturalResourcesCanada2006
- [14] M.C.Nebber,mémoiredemagister,UniversitédeBiskra,(2010).
- [15] D.Landolt., "*Corrosionetchimie desurfacedesmétaux*",traitédesMatériaux,Presses PolytechniquesetUniversitairesRomande,12,(2003).
- [16] J. L. Crolet, G. Béranger, "*Corrosion enmilieu aqueuxdes métauxet alliages*", Techniquedel'ingénieur,traitéMatériauxmétalliques,M150,(1998).
- [17] E.Bardal, "*corrosionandprotection*",Springer,Engineeringmaterialsandprocesses,(2003).
- [18] M.Lebrini,thèsededoctorat.Universitédessciencesettechnologies,Lille,(2005).

- [19] GUOR.etIVESM.B.,Corrosion,46.2(1990)
- [20] QAFSAOUIW.MANKOWSKIG.etDABOSIF.,Int.Symp.on ControlofCopperandCopperAlloysOxidation,Rouen,(6-8/7/1992)
- [21] SZKLARSKA-SMIALOWSKAZ.,Corros.Sci., 1 (1978)
- [22] GALVELEJ.R.etDEMICHEL1S.M.,Corros.Sci.,10(1970)
- [23] MANH.C.etGABED.R.,Corros.Sci.,21(1981)
- [24] RAETZER-SCHEIBEH.J.,Corrosion,,12(1978)
- [25] POURBAIXM.,Corrosion,26(1970)
- [26] BROLIA.etHOLTANH.,Corros.Sci.,17(1977)
- [27] MACDOUGALLB.J.Electrochem.Soc.12(1979)
- [28] GUOR.etIVESM.B.,Corrosion,4.2(1990)
- [29] P .R.RobergeHandbookofcorrosionEngineering1999
- [30] G.S.Frankel,L.Stockert,F.Hunkeler,andH. Boehni,Corrosion,Vol43,1987
- [31] M.Parker,E.G.PeattiePipelineCorrosionandCathodicProtection,ThirdEdition (1988)
- [32] Solenn,REGUER.Thèsededoctorat.UniversitédeParis.(2005).
- [33] O.Belahssen.,mémoiredemagister,UniversitédeAnnaba,(2008).
- [34] R.G.Kelly,J.R.Scully,D.Shoesmith,R.G.Buchheit,"*Electrochemical Techniques inCorrosionScienceandEngineering*",MarcelDekkerInc,NewYork,(2003).
- [35] JeanSarrazinetMichelVerdager,L'oxydoréduction,conceptsetexpériences, EditionEllipses(1997).
- [36] J.Leconte,"*Tuyauterie:protectioncontrelacorrosion*",Techniquedel'ingénieur, traitéGéniemécanique,A830,(1981).
- [37] M.Pourbaix,"*Leçonsencorrosionélectrochimiques*",2^{ème}édition,EditionCebelcor, (1975)

RESUME

Cette etude traite des problèmes de la tenue à la corrosion de l'acierXC42 dans des milieux aqueux acides,basiques et neutres. L'emploi des inhibiteurs est l'une des méthodes les plus utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion.

La plupart des inhibiteurs se composent essentiellement des molécules actives qui agissent par l'adsorption sur la surface du métal et forment une couche protectrice contre la corrosion .la tenue à la corrosion et l'effet de l'addition des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier XC42 ont été étudiés en utilisant les mesures de perte de masse et les courbes de polarisation .

Mots-clés:acier au carbone XC42, corrosion électrochimique, inhibiteurs, perte de masse, polarisation

ABSTRACT

The adjective of this memoir is to study the problems of corrosion resistance of XC42 carbon Steel in aqueous acidic,and neutral environments.

The use of inhibitors is on of the most practical methods for the protection of metals against corrosion.

Most inhibitors are mainly composed of active molecules act by adsorption on the metal surface and form a protective layer against corrosion.The corrosion resistance and the effect of the addition of inhibitors on the corrosion of XC42 steel have been studied using the weight loss measurements and the polarization curves.

Key-words: steel XC42, electorchemical corrosion, inhibitors, weight loss, polarization.

ملخص

تتناول هذه الدراسة مشاكل مقاومة الفولاذ XC42 للتآكل الكيميائي في الأوساط المائية الحمضية والمعتدلة

بعد استعمال المثبطات من أحد الطرق المستعملة لحماية المعادن من التآكل الكيميائي أغلب المثبطات تتكون أساسا من مركبات نشيطة التي تمتص على سطح المعدن وتكون طبقة محمية ضد التآكل الكيميائي

قمنا باستعمال قياسات ضياع الكتلة ومنحنيات الاستقطاب من أجل دراسة مقاومة التآكل وتأثير إضافة المثبطات على التآكل الكيميائي للفولاذ XC42

كلمات المفتاح: التآكل الكهروكيميائي , المثبط , ضياع الكتلة , الإستقطاب , الفولاذ XC42

